Influence de la microstructure et de la minéralogie sur l'endommagement mécanique des pierres du patrimoine bâti sous l'effet de conditions environnementales sévères

Martin Vigroux

▶ **To cite this version:**

Martin Vigroux. Influence de la microstructure et de la minéralogie sur l'endommagement mécanique des pierres du patrimoine bâti sous l'effet de conditions environnementales sévères. Génie civil. Université de Cergy-Pontoise, 2020. Français. NNT : . tel-02983203

HAL Id: tel-02983203
https://theses.hal.science/tel-02983203

Submitted on 29 Oct 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.

THESE DE DOCTORAT

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

Spécialité : Génie Civil

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

par

Martin VIGROUX

Sujet de la thèse :

Influence de la microstructure et de la minéralogie sur l'endommagement mécanique des pierres de construction utilisées dans le patrimoine bâti sous l'effet de conditions environnementales sévères

Présentée et soutenue publiquement le 27/02/2020

Devant le jury composé de :

Jeanne-Sylvine GUÉDON	Chargée de recherche HDR, IFSTTAR	Rapporteur
Nicolas SCHMITT	Professeur, LMT - ENS Paris-Saclay	Rapporteur
Stefano DAL PONT	Professeur, Université Grenoble-Alpes	Président du jury
Sébastien RÉMOND	Professeur, Université d'Orléans	Examinateur
Javad ESLAMI	MCF, Université de Cergy-Pontoise	Co-encandrant
Anne-Lise BEAUCOUR	MCF, Université de Cergy-Pontoise	Co-encandrante
Ann BOURGÈS	Ingénieur de recherche HDR, LRMH	Directrice de thèse
Albert NOUMOWÉ	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Directeur de thèse
Véronique VERGÈS-BELMIN	Responsable du pôle Pierre, LRMH	Invitée

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'une formidable aventure de trois années que je n'aurais pas pu réaliser seul. A travers ces quelques lignes, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'accomplissement de ces travaux de recherche.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse. Je remercie sincèrement Stefano DAL PONT d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Un grand merci à Jeanne-Sylvine GUÉDON et Nicolas SCHMITT qui se sont acquittés de la lourde tâche de rapporter ce (trop long) manuscrit, apportant ainsi corrections et pistes de réflexion qui m'ont permis d'élaborer la version définitive de ce document. Mes remerciements vont également à Sébastien RÉMOND pour son travail d'examinateur, et à Véronique VERGÈS-BELMIN qui à travers sa présence en tant qu'invitée, a pu me faire part de son expérience de la conservation du patrimoine bâti en pierre. Merci à tous d'avoir contribué de par vos analyses et vos remarques pertinentes à animer la discussion, ce fut très enrichissant.

Je souhaite remercier très sincèrement Ann BOURGÈS et Albert NOUMOWÉ d'avoir dirigé ma thèse, ainsi qu'Anne-Lise BEAUCOUR et Javad ESLAMI pour leur encadrement. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et accueilli au sein de votre équipe, et de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse dans un environnement très favorable. Votre disponibilité, vos conseils avisés et votre parfaite complémentarité tant sur le plan scientifique qu'humain m'ont permis de m'épanouir pleinement à travers ce projet de recherche dans une ambiance de travail que peu de doctorants ont la chance de bénéficier. La réussite de cette thèse vous revient aussi, et je sais pertinemment que vous continuerez à transmettre votre passion pour la recherche à de futurs doctorants chanceux, qui je l'espère, feront avancer cette thématique.

Je remercie la *Fondation des Sciences du Patrimoine* pour leur soutien financier et scientifique tout au long de ce projet doctoral. Ainsi, je souhaite remercier notamment Emmanuel POIRAULT et Anne-Julie ETTER pour leur implication dans l'organisation des différentes journées de formation doctorale. Celles-ci m'ont permis de découvrir des lieux incontournables du patrimoine français et de rencontrer de nombreux acteurs intervenant et œuvrant pour la conservation, restauration et diffusion du patrimoine culturel français. Merci à vous.

Un immense merci à toute l'équipe technique du laboratoire : Annelise COUSTURE, Noémie CHAUMONT, Lilian CRISTOFOL et Jérôme WASSERMAN. Merci à vous pour votre disponibilité et bonne humeur, votre aide précieuse, et votre irréprochable implication dans la

bonne conduite des essais des doctorants. Vous êtes les garants de la qualité et sécurité qui accompagnent toutes nos mesures au sein du laboratoire. Mention spéciale pour toi Lilian, pour ta bienveillance et pour m'avoir apporté tant d'explications et solutions techniques lors de divers problèmes rencontrés au cours de mes essais. Je n'oublie évidemment pas Isabelle COLLET, qui nous chouchoute tous, et qui est aux petits soins pour tous les doctorants. Je te remercie encore pour ton accompagnement, et ta gentillesse quotidienne. Ton implication et ton aide à la préparation de ma soutenance m'a grandement soulagé. Merci beaucoup.

Un remerciement exceptionnel à l'ensemble de mes collègues doctorants dont certains sont devenus à présent de véritables amis. Mention spéciale pour tous les membres experts de *The Wags*, organisme international se réunissant quasi-hebdomadairement en terrasses du Cosy, dès le printemps :

- A toi Georges, et à nos interminables sessions de remise en question (en faisant les 100 pas dans le bureau) sur ce que nous avions à faire, qui avaient pour seul but de nous auto-rassurer et minimiser notre retard. Rendez-vous dans 10 ans, on analysera alors si le chemin emprunté a bien été celui prédit ;

- A toi Emna, notre célèbre pilote Tunisienne (j'y ai longtemps cru !) en provenance du Lycée Pilote de Sfax. A ce jour, je ne sais toujours pas où était situé ton bureau (?) : j'hésite encore entre la machine à café, et le spot *en haut des escaliers*. En attendant que tu nous invites tous à Kerkennah, pour déguster ton délicieux *3ejja* ;

- A toi Yasser, et à tous nos debriefs post-soirées Champions League. Je ne désespère pas et continu à croire que le tour du PSG viendra très prochainement. En espérant que ta thèse te permette de prendre la relève de ZZ sur le banc du Real Madrid (à défaut sur Fifa ou Football Manager). *¡ Hala Madrid !*

- A toi Susanna, et ton gros accent italien qui résonnait dans tous les bureaux, et tes expressions *comme pas possible*, à ta logistique sans faille (pour les capsules Nespresso), bien aidée par tes tableaux Excel. *Grazie mille !*

- A toi Oriol, et à ta bonne humeur ~~Espagnole~~ Catalane (*¡ Visca Catalunya !).* Rendez-vous fixé pour la tournée des bars à Bastille (ou Barcelone) pour s'enfiler des Cuba libre, jusqu'à en devenir bilingue Espagnol ;

- A toi Jacques, et à ton dynamisme quotidien, nécessaire à la bonne gestion de tes business. Je te souhaite te devenir le grand entrepreneur que tu mérites, et de révolutionner ainsi les bétons de sol. Je te vois déjà financer les futures thèses du labo sur le sujet. Merci encore pour la préparation du pot de thèse !

Merci à tous les autres doctorants, (futurs) docteurs et stagiaires que j'ai eu le plaisir de côtoyer : Issa, Anne-Claire, Aziz, Imane, Meriem, Raouf, Olivier, Tahar, Amal, Florent, Arthur, Omary, Thung, Tan Ha, Pedro, Abdeslam, Emmanuel, Mohamedou, Bassel, Lisa, Sarah... Je vous souhaite à tous de la réussite dans ce que vous entreprendrez. Many thanks to you Rawad,

for your precious and very useful help during your internship with the numerical part, the slab experiments...

Une pensée émue à notre chère *machine Espresso* qui n'a cessé de fonctionner (à plein régime) durant les deux dernières années. Merci à elle d'avoir insufflé tant de pauses interminables. Notre rapidité d'exécution et le (non-)respect des deadlines te reviennent en partie. En espérant que les prochains doctorants te traitent aussi bien que nous l'avons fait.

Un grand merci à tous mes pots pour leur présence et soutien durant ces trois années intenses et prenantes. Toutes nos soirées, week-end escapades et conneries m'auront permis de bien relativiser sur ce que j'étais en train de réaliser, et auront largement contribué à ce que je vive sereinement cette aventure de doctorant. Shout-out spécial à mes deux *Bougz Seguros 75'*, Hugo et Najib d'avoir été présent le jour de la soutenance. Un immense merci à vous. Merci également à vous deux, Sarah *Aight* et Lucas, d'avoir gardé le secret et d'avoir fait le déplacement. *Shumë faleminderit* à mes beaux-parents d'avoir fait le voyage d'Albanie, et d'avoir été présents pour ce jour si particulier.

Je remercie du fond de mon cœur mes parents et mon frère, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'a permis de réaliser les (longues) études que je souhaitais. C'est en grande partie grâce à vous que j'ai fait tout ce chemin. Merci infiniment.

Enfin, à Mymy mon *shiprtush* qui m'a supporté au quotidien, qui a (sur)vécu (à) ma thèse, sans toi je n'aurais pas pu tenir. Merci à toi pour ton aide et ta présence réconfortante au cours de ces trois années partagées, si particulières. Je t'en suis éternellement reconnaissant.

J'en oublie certainement encore, et je m'en excuse. Encore un grand merci à tous pour m'avoir accompagné et conduit à ce jour mémorable.

Martin

Table des matières

Remerciements ..... **iii**

Table des matières ..... **vii**

Liste des figures ..... **xv**

Liste des tableaux ..... **xxvii**

Résumé ..... **xxx**

Abstract ..... **xxxi**

Introduction générale ..... **- 1 -**

PARTIE A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... **- 7 -**

Chapitre I Altération par les hautes températures des pierres de construction ..... **- 9 -**

I.1. Influence de la minéralogie sur le comportement à hautes températures des pierres ..... - 12 -

I.1.1. Modifications minéralogiques des minéraux constitutifs ..... - 12 -

I.1.1.1. Transformations physico-chimiques ..... - 12 -

I.1.1.2. Changements de couleur associés ..... - 17 -

I.1.2. Dilatation thermique ..... - 18 -

I.1.2.1. Spécificités des différents minéraux ..... - 18 -

I.1.2.2. Dilatation thermique de différentes roches ..... - 20 -

I.1.2.3. Paramètres déterminants sur les déformations résiduelles induites ..... - 24 -

I.2. Evolution des propriétés des pierres sous l'effet de hautes températures ..... - 26 -

I.2.1. Propriétés microstructurales ..... - 26 -

I.2.1.1. Porosité totale ..... - 26 -

I.2.1.2. Distribution de la taille des pores ..... - 27 -

I.2.1.3. Fissuration et endommagement thermique ..... - 28 -

I.2.2. Propriétés mécaniques ..... - 32 -

I.2.2.1. Résistance en compression ..... - 32 -

I.2.2.2. Module d'élasticité ..... - 35 -

I.2.2.3. Résistance en traction ..... - 37 -

I.2.3. Propriétés de transfert ..... - 38 -

I.2.3.1. Thermique : λ, C_P, D ..... - 38 -

I.2.3.2. Hydrique : perméabilité à l'eau, absorption d'eau par capillarité ..... - 41 -

I.3. Conclusion et objectifs ..... - 43 -

Chapitre II Alteration des pierres de construction par phénomène de gel-dégel ... - 47 -

II.1. Aspect phénoménologique de la détérioration des pierres par le gel-dégel ... - 48 -

II.1.1. Formation de la glace dans les milieux poreux ... - 48 -

II.1.2. Différentes théories sur les mécanismes d'endommagement par le gel ... - 51 -

II.1.3. Paramètres influençant l'altération des pierres soumises au phénomène de gel-dégel ... - 55 -

II.1.3.1. Paramètres environnementaux ... - 56 -

II.1.3.1.1. Conditions de gel et dégel ... - 56 -

II.1.3.1.2. Conditions de saturation : définition de la saturation critique ... - 57 -

II.1.3.2. Paramètres intrinsèques ... - 58 -

II.1.3.2.1. Propriétés microstructurales ... - 58 -

II.1.3.2.2. Propriétes de transfert ... - 60 -

II.1.3.2.3. Propriétés mécaniques ... - 60 -

II.2. Evolution des propriétés des pierres après des cycles de gel-dégel ... - 60 -

II.2.1. Méthodes de suivi de l'endommagement des pierres au cours de cycles de gel-dégel ... - 60 -

II.2.2. Endommagement à l'échelle macroscopique et microscopique ... - 62 -

II.2.3. Propriétés mécaniques ... - 64 -

II.2.4. Propriétés physiques ... - 66 -

II.2.5. Propriétés microstructurales ... - 68 -

II.3. Conclusion et objectifs ... - 70 -

PARTIE B. DEMARCHE EXPERIMENTALE ET MATERIAUX D'ETUDE ... - 75 -

Chapitre III Méthodes et protocoles expérimentaux ... - 77 -

III.1. Présentation des pierres de l'étude ... - 77 -

III.2. Préparation et échantillonage des éprouvettes ... - 81 -

III.3. Méthodes de caractérisation expérimentale ... - 83 -

III.3.1. Caractérisation pétrographique ... - 83 -

III.3.1.1. Techniques d'observations à l'échelle microscopique ... - 83 -

III.3.1.1.1. Microscope optique (MO) ... - 83 -

III.3.1.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB) ... - 84 -

III.3.1.2. Identification minéralogique : diffraction des rayons X (DRX) ... - 84 -

III.3.2. Caractérisation des propriétés du réseau poreux ... - 85 -

III.3.2.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T ... - 85 -

III.3.2.2. Porosité à 48 heures N_{48}, porosité piégée N_P et coefficient de saturation S_{48} ... - 86 -

III.3.2.3. Porosimétrie au mercure N_{HG} : distribution de la taille des pores ... - 88 -

III.3.3. Caractérisation des propriétés mécaniques ... - 89 -

III.3.3.1. Résistance en compression R_C ... - 90 -

III.3.3.2. Résistance en traction R_T ... - 91 -

III.3.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et coefficient de Poisson ν ... - 92 -

III.3.3.4. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn} ..... - 95 -

III.3.4. Caractérisation des propriétés de transfert ..... - 96 -
III.3.4.1. Mesure des propriétés thermiques : λ, C_P, D ..... - 96 -
III.3.4.2. Mesure des propriétés hydriques ..... - 98 -
III.3.4.2.1. Perméabilité à l'eau K_{eau} ..... - 98 -
III.3.4.2.2. Absorption d'eau par capillarité A ..... - 99 -
III.3.4.2.3. Cinétique de séchage F ..... - 102 -

III.3.5. Analyses thermiques ..... - 102 -
III.3.5.1. Identification des phénomènes thermo-chimiques par analyses thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique différentielle (DSC) ..... - 102 -
III.3.5.2. Mesure de la déformation thermique linéaire $\Delta L/L_0$ et coefficient de dilatation thermique linéaire α ..... - 103 -
III.3.5.3. Mesure de la réponse thermique sur éprouvettes ..... - 105 -

III.3.6. Caractérisation du changement de couleur par colorimétrie ..... - 106 -

III.4. Equipements, protocoles et paramètres des sollicitations thermiques sévères ..... - 107 -

III.4.1. Cycles de chauffage-refroidissement ..... - 107 -
III.4.1.1. Equipements ..... - 108 -
III.4.1.2. Paramètres des cycles de chauffage-refroidissement ..... - 109 -
III.4.1.3. Protocole expérimental pour la caractérisation des propriétés à chaud, et après refroidissement ..... - 110 -

III.4.2. Cycles de gel-dégel ..... - 111 -
III.4.2.1. Equipements ..... - 111 -
III.4.2.2. Paramètres des cycles de gel-dégel ..... - 112 -
III.4.2.3. Protocole expérimental pour la caractérisation au cours des cycles ..... - 114 -

III.5. Conclusion ..... - 116 -

Chapitre IV Caractérisation des pierres à l'état sain ..... - 119 -

IV.1. Résultats de la caractérisation des propriétés intrinsèques ..... - 119 -

IV.1.1. Propriétés pétrographiques ..... - 119 -
IV.1.1.1. Description macroscopique ..... - 119 -
IV.1.1.2. Description microscopique ..... - 121 -
IV.1.1.3. Description minéralogique ..... - 133 -

IV.1.2. Propriétés du réseau poreux ..... - 135 -
IV.1.2.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T ..... - 135 -
IV.1.2.2. Porosité à 48 heures N_{48}, porosité piégée N_P et coefficient de saturation S_{48} . - 136 -
IV.1.2.3. Distribution de la taille des pores N_{HG} ..... - 139 -

IV.1.3. Propriétés mécaniques ..... - 142 -
IV.1.3.1. Résistance en compression R_C ..... - 142 -
IV.1.3.2. Résistance en traction R_T ..... - 143 -
IV.1.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et coefficient de Poisson ν ..... - 144 -
IV.1.3.4. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn} ..... - 148 -

IV.1.4. Propriétés de transfert ..... - 152 -

IV.1.4.1. Propriétés thermiques : λ, C_P, D ..... - 152 -
IV.1.4.2. Propriétés hydriques ..... - 155 -
IV.1.4.2.1. Perméabilité à l'eau K_{eau} ..... - 155 -
IV.1.4.2.2. Absorption d'eau par capillarité A ..... - 156 -
IV.1.4.2.3. Cinétique de séchage F ..... - 159 -
IV.2. Analyses de corrélation entre les différentes propriétés des pierres ..... - 161 -
IV.2.1. Etude statistique et analyse en composantes principales (ACP) ..... - 161 -
IV.2.2. Influence du réseau poreux sur les propriétés de transfert ..... - 166 -
IV.2.3. Influence du réseau poreux sur les propriétés mécaniques ..... - 170 -
IV.3. Conclusion ..... - 173 -

PARTIE C. RESULTATS ET DISCUSSIONS SUR L'ENDOMMAGEMENT DES PIERRES DE CONSTRUCTION EXPOSEES A DES SOLLICITATIONS THERMIQUES SEVERES ..... - 176 -

Chapitre V Comportement à hautes températures des pierres de construction... - 179 -

V.1. Comportement à chaud ..... - 180 -
V.1.1. Identification des phénomènes par ATG/DSC ..... - 180 -
V.1.2. Analyse de la déformation thermique linéaire ..... - 182 -
V.1.2.1. Déformation thermique linéaire $\Delta L/L_0$ ..... - 182 -
V.1.2.2. Coefficient de dilatation thermique linéaire α ..... - 184 -
V.1.2.3. Influence de la température maximale de chauffage T_{max} sur la déformation thermique linéaire résiduelle après refroidissement ..... - 188 -
V.1.3. Evolution des propriétés thermiques : λ, C_P, D ..... - 192 -
V.1.4. Réponse thermique des éprouvettes ..... - 195 -
V.1.5. Conclusion ..... - 197 -
V.2. Evolution des propriétés résiduelles après refroidissement ..... - 199 -
V.2.1. Observations visuelles à l'échelle macroscopique ..... - 199 -
V.2.2. Analyse des changements de couleur détectés ..... - 201 -
V.2.3. Modifications de la composition minéralogique ..... - 208 -
V.2.4. Evolution des propriétés mécaniques ..... - 210 -
V.2.4.1. Résistance en compression R_C et résistance en traction R_T ..... - 210 -
V.2.4.2. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn} ..... - 214 -
V.2.4.3. Prédiction de l'évolution des performances mécaniques par méthode non-destructive ..... - 216 -
V.2.5. Evolution des propriétés microstructurales ..... - 218 -
V.2.5.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T ..... - 218 -
V.2.5.2. Distribution de la taille des pores N_{HG} ..... - 220 -
V.2.5.3. Observations à l'échelle microscopique (MEB) ..... - 223 -

V.2.6. Evolution des propriétés physiques ..... - 233 -
V.2.6.1. Perte de masse ..... - 233 -
V.2.6.2. Masse volumique réelle ρ ..... - 234 -
V.2.6.3. Absorption d'eau par capillarité A ..... - 235 -
V.2.7. Etat résiduel de dégradation d'éprouvettes chauffées à 800 °C ..... - 239 -
V.2.7.1. Etude de la fissuration : densité surfacique de fissuration η, longueur et orientation des fissures ..... - 239 -
V.2.7.2. Evolution de l'état d'endommagement après 24 heures ..... - 245 -
V.2.8. Conclusion ..... - 248 -
V.3. Simulation numérique ..... - 251 -
V.3.1. Introduction ..... - 251 -
V.3.2. Description de la modélisation thermo-mécanique avec prise en compte d'un modèle d'endommagement ..... - 251 -
V.3.2.1. Définition des lois de comportement ..... - 251 -
V.3.2.1.1. Equation de la chaleur ..... - 251 -
V.3.2.1.2. Modèle d'endommagement de Mazars ..... - 252 -
V.3.2.2. Géométrie, maillage et conditions aux limites ..... - 255 -
V.3.2.2.1. Simulation n°1 : simulation 2D d'un chargement thermique sur éprouvettes cylindriques ..... - 255 -
V.3.2.2.2. Simulation n°2 : simulation 3D d'un chargement thermique unifacial d'une épaisseur de mur ..... - 256 -
V.3.2.3. Paramètres du modèle ..... - 257 -
V.3.2.3.1. Paramètres relatifs aux propriétés thermiques ..... - 257 -
V.3.2.3.2. Paramètres relatifs aux propriétés mécaniques ..... - 257 -
V.3.2.3.3. Identification des paramètres du modèle de Mazars ..... - 258 -
V.3.3. Résultats et discussion ..... - 259 -
V.3.3.1. Simulation n°1 ..... - 259 -
V.3.3.1.1. Influence de la vitesse de chauffage sur le gradient thermique ..... - 259 -
V.3.3.1.2. Comparaison des gradients thermiques ΔT obtenus expérimentalement et numériquement ..... - 260 -
V.3.3.1.3. Evolution des contraintes σ_{XX} et σ_{YY} générées en fonction de l'élévation de température ..... - 262 -
V.3.3.1.4. Evolution de l'endommagement D en fonction de l'élévation de température ..... - 264 -
V.3.3.2. Simulation n°2 ..... - 266 -
V.3.3.2.1. Distribution de l'endommagement D à travers l'épaisseur du mur au cours de l'élévation de la température ..... - 266 -
V.3.3.2.2. Influence de la durée d'exposition au feu sur l'évolution de la distribution de la température et de l'endommagement D à travers l'épaisseur du mur ..... - 268 -
V.3.4. Conclusion ..... - 270 -
V.4. Conclusion ..... - 271 -

Chapitre VI Comportement au gel-dégel des pierres de construction ..... - 277 -

VI.1. Réponse thermique des éprouvettes au cours des cycles de gel-dégel ..... - 278 -

VI.1.1. Influence du degré de saturation S_R ..... - 278 -

VI.1.2. Comparaison des différentes pierres saturées totalement sous vide $S_R = 100$ % ..... - 282 -

VI.1.3. Influence des paramètres du réseau poreux ..... - 283 -

VI.1.4. Conclusion ..... - 286 -

VI.2. Evolution des propriétés après des cycles de gel-dégel ..... - 287 -

VI.2.1. Observations visuelles à l'échelle macroscopique ..... - 288 -

VI.2.1.1. Suivi de l'état d'altération à différent paliers ..... - 288 -

VI.2.1.2. Comparaison des pierres saturées totalement sous vide $S_R = 100$ % ..... - 291 -

VI.2.2. Evolution des propriétés physiques ..... - 293 -

VI.2.2.1. Vitesse des ondes ultrasonores V_P ..... - 293 -

VI.2.2.2. Perte de masse ..... - 296 -

VI.2.3. Evolution des propriétés mécaniques ..... - 298 -

VI.2.3.1. Résistance en compression R_C ..... - 298 -

VI.2.3.2. Résistance en traction R_T ..... - 300 -

VI.2.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et module d'élasticité dynamique E_{dyn} ..... - 303 -

VI.2.4. Evolution des propriétés du réseau poreux ..... - 305 -

VI.2.4.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T ..... - 305 -

VI.2.4.2. Distribution de la taille des pores N_{HG} ..... - 306 -

VI.2.5. Conclusion ..... - 308 -

VI.3. Développement d'un modèle statistique capable d'estimer la cinétique et l'amplitude d'endommagement ..... - 310 -

VI.3.1. Introduction ..... - 310 -

VI.3.2. Définition de la constante d'endommagement λ ..... - 310 -

VI.3.3. Description du modèle prédictif ..... - 313 -

VI.3.4. Résultats et discussion ..... - 314 -

VI.4. Simulation et reproduction expérimentale d'un mur sollicité thermiquement d'une seule face ..... - 318 -

VI.4.1. Objectifs et développement d'un dispositif expérimental ..... - 318 -

VI.4.1.1. Préparation et instrumentation des dallettes ..... - 318 -

VI.4.1.2. Descriptif du dispositif mis en œuvre ..... - 320 -

VI.4.1.3. Paramètres des cycles de gel-dégel imposés ..... - 321 -

VI.4.2. Résultats et discussion ..... - 323 -

VI.4.2.1. Transfert de chaleur au sein de la dallette ..... - 323 -

VI.4.2.2. Evaluation de l'endommagement par méthode ultrasonore ..... - 327 -

VI.4.3. Conclusion ..... - 328 -

VI.5. Conclusion ..... - 329 -

Conclusion générale ..... **- 335 -**

Perspectives ..... **- 341 -**

Références bibliographiques ..... **- 345 -**

Annexes ..... **- 355 -**

Liste des figures

Figure I.0-1 - (a), (b) Incendie de la Cathédrale Notre-Dame de Paris, 15 Avril 2019 ; (c) Incendie du Château de Lunéville, 2 Janvier 2003 : avant/pendant ..... - 10 -

Figure I.0-2 - Causes des incendies accidentels survenus dans des monuments historiques britanniques sur la période Janvier 2002 / Juin 2006 - (les incendies criminels et ceux dont l'origine n'a pas été identifiée ne sont pas pris en considération dans ce diagramme), d'après [Kidd, 2010] ..... - 11 -

Figure I.0-3 - Constat post-incendie des formes d'altération de la pierre de l'ancienne grange aux dimes, Perrières (14), France - Décembre 2013 : (1) fissuration ; (2) desquamation ; (3) altération chromatique ; (4) écaillage/éclatement ..... - 12 -

Figure I.1-1 - Courbes ATG-DSC d'une pierre calcaire, d'après [Heap et al., 2013] ..... - 13 -

Figure I.1-2 - Influence de la teneur en calcite sur la perte de masse, basé sur les données de [Robert & Colina, 2008] ..... - 14 -

Figure I.1-3 - Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés sur une pierre calcaire : à l'état sain (RT) et après chauffage à 1000 °C (conservée à température ambiante pendant 20 jours), d'après [Sippel et al., 2007] ..... - 14 -

Figure I.1-4 - Courbes ATG-DSC de granulats calcaires, d'après [Razafinjato et al., 2013] ..... - 15 -

Figure I.1-5 - Diagramme de phase de la silice, d'après [Winkler, 1997] ..... - 16 -

Figure I.1-6 - Courbes ATG-DSC de deux matériaux contenant de la goethite, d'après [Gialanella et al., 2010] .. - 16 -

Figure I.1-7 - Changements de couleur d'échantillons soumis à différents traitements thermiques : application directe à un diagnostic post-incendie de pierres du Château de Chambord - (a) Aspect visuel du changement de couleur sur des échantillons en laboratoire ; (b) Variations des paramètres colorimétriques L*, a*, b* en fonction de la température, d'après [Hughes & Howind, 2016] ..... - 18 -

Figure I.1-8 - Déformation thermique linéaire des principaux minéraux, d'après [Steiger et al., 2014] ..... - 19 -

Figure I.1-9 - Schéma illustrant les mécanismes (irréversibles) d'altération de la calcite par un cycle de chauffage-refroidissement : (a) anisotropie d'un cristal de calcite lors du chauffage ; cristal de calcite à différents états : (b) à l'état sain ; (c) lors du chauffage ; (d) après refroidissement, d'après [Steiger et al., 2014] ..... - 20 -

Figure I.1-10 - Dilatation thermique linéaire de différentes pierres présentées dans la Figure suivante (cf. Figure I.1-11), d'après [Denisov & Sprince, 2018] ..... - 21 -

Figure I.1-11 - Caractéristiques des différentes pierres dont la déformation thermique linéaire est présentée dans la Figure précédente (cf. Figure I.1-10) : composition minéralogique, taille des grains, module d'élasticité, masse volumique et porosité ..... - 22 -

Figure I.1-12 - Influence de la taille des grains et de la nature minéralogique sur le coefficient de dilatation thermique linéaire, d'après [Harvey, 1967] ..... - 23 -

Figure I.1-13 - Comparaison du coefficient de dilatation thermique linéaire (moyenne), de la déformation thermique résiduelle et de la porosité initiale de différentes pierres chauffées jusqu'à 950 °C, d'après [Sippel et al., 2007] .... - 24 -

Figure I.1-14 - Comparaison et influence de l'anisotropie, de la texture et de la granularité sur la déformation thermique résiduelle de trois différents marbres, d'après [Steiger et al., 2014] ..... - 25 -

Figure I.1-15 - Schéma illustrant les différents comportements thermiques pouvant exister, vis-à-vis de la déformation résiduelle et de l'influence de l'anisotropie, d'après [Steiger et al., 2014] ..... - 25 -

Figure I.2-1 - Evolution de la porosité totale de diverses pierres après traitements thermiques jusqu'à 900 °C, d'après [Török & Hajpál, 2005] ..... - 26 -

Figure I.2-2 - Evolution de la distribution de la taille des pores de diverses pierres calcaires après traitements thermiques : 600 °C pour Sutto et Soskut, et 900 °C pour Egertihamer, d'après [Gómez-Heras et al., 2006]..... - 28 -

Figure I.2-3 - Evolution des microfissures inter et intra-granulaires dans un granite soumis à différents traitements thermiques jusqu'à 850 °C (vitesse de chauffage : 1,5 °C.min^{-1}), d'après [Nasseri et al., 2009] ..... - 30 -

Figure I.2-4 - Distribution relative de la longueur des fissures d'un marbre après traitements thermiques (vitesse de chauffage : 2,8 °C.min^{-1}), d'après [Kourkoulis, 2006] ..... - 31 -

Figure I.2-5 - Evolution relative de la largeur des fissures intercristallines de deux granites soumis à de hautes températures, d'après [Homand-Etienne & Houpert, 1989]..... - 31 -

Figure I.2-6 - (a) Evolution de la densité de fissuration en fonction de la température ; (b) Influence de la température de chauffage et du nombre de cycles sur l'évolution de la densité de fissuration, d'après [Simmons & Cooper, 1978] ..... - 32 -

Figure I.2-7 - Courbes contrainte-déformation en compression simple à chaud à différentes températures : (a) Pierre calcaire d'Euville ; (b) Grès des Vosges ; (c) Marbre de Carrare, d'après [Houpert & Homand-Etienne, 1979] ... - 34 -

Figure I.2-8 - Evolution de la résistance en compression de (a) pierres calcaires et (b) marbres en fonction de la température, d'après [Ozguven & Ozcelik, 2014]..... - 35 -

Figure I.2-9 - Evolution relative du module d'élasticité statique de deux calcaires et d'un marbre en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986]..... - 36 -

Figure I.2-10 - Comparaison de l'évolution du module d'élasticité statique d'un marbre, d'un calcaire et d'un grès en fonction de la température, d'après [Zhang et al., 2009] ..... - 36 -

Figure I.2-11 - Evolution de la résistance en traction de (a) pierres calcaires et (b) marbres en fonction de la température, d'après [Ozguven & Ozcelik, 2014]..... - 37 -

Figure I.2-12 - Evolution relative de la résistance en traction de diverses pierres en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986] ..... - 38 -

Figure I.2-13 - Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température, mesurée à chaud : (a) roches magmatiques et métamorphiques, (b) roches sédimentaires d'après [Vosteen & Schellschmidt, 2003] ; (c) granite d'après [Kant et al., 2017] ..... - 40 -

Figure I.2-14 - Evolution des propriétés thermiques de divers minéraux et pierres en fonction de la température : (a) diffusivité thermique ; (b) capacité thermique, d'après [Somerton, 1992]..... - 40 -

Figure I.2-15 - Evolution relative de la perméabilité résiduelle à l'eau de diverses roches en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986]..... - 41 -

Figure I.2-16 - (a) Courbe d'imbibition capillaire à l'eau : comparaison d'une pierre calcaire à l'état sain et après traitement thermique, d'après [Martinho et al., 2017] ; (b) Evolution du coefficient d'absorption d'eau par capillarité de diverses pierres en fonction de la température, d'après [Ozguven & Ozcelik, 2013] ..... - 42 -

Figure II.0-1 - Effets observées du gel-dégel sur l'abbaye de Notre-Dame de Lure (04), classée MH, à travers diverses formes d'altération : (1) desquamation ; (2) éclatement ; (3) fissuration ; (4) gonflement ..... - 47 -

Figure II.1-1 - Diagramme de phase eau-glace : les traits pointillés représentent les valeurs de densité, d'après [Winkler, 1997]..... - 49 -

Figure II.1-2 - Evolution de la température de l'eau dans un milieu poreux au cours du gel, d'après [Thomachot, 2002] ..... - 49 -

Figure II.1-3 - Abaissement du point de fusion en fonction du rayon moyen de capillarité, d'après [Blachere & Young, 1972]..... - 50 -

Figure II.1-4 - Evolution classique des variations dimensionnelles d'un échantillon soumis au gel-dégel, d'après (a) [Thomas, 1938] ; (b) [Blachere, 1975] - repris et compilé par [Thomachot, 2002]..... - 51 -

Figure II.1-5 - Evolution de la déformation volumique, et des températures en surface et au cœur de l'échantillon au cours d'un cycle de gel-dégel : cas de pierres calcaires (a) Massangis ; (b) Migné ; (c) Saint-Maximin, d'après [Eslami et al., 2018] - 53 -

Figure II.1-6 - Synthèse de l'influence des différents paramètres sur la sensibilité des pierres au gel-dégel, d'après [Walbert, 2015] inspiré de [Thomachot, 2002] - 55 -

Figure II.1-7 - Détermination de la résistance au gel à partir du degré de saturation critique défini par [Fagerlund, 1971] - 57 -

Figure II.1-8 - Corrélation entre le volume de pore injecté et le pourcentage de pores de diamètre inférieur à 3 µm, d'après [Maage, 1984] - 58 -

Figure II.1-9 - Courbe de porosimétrie au mercure : détermination du diamètre critique d_{10} permettant l'estimation de la résistance au gel d'un matériau, d'après [Gerard, 1969] - 59 -

Figure II.1-10 - Classification de la sensibilité au gel-dégel de pierres calcaires selon le type de réseau poreux, d'après [Bellanger et al., 1993] - 59 -

Figure II.2-1 - Durabilité au gel-dégel de quatre pierres diverses, d'après [Ruedrich et al., 2011] - 62 -

Figure II.2-2 - Evolution de l'état visuel d'endommagement d'un grès Vosgien après gel-dégel, d'après [Thomachot, 2002] - 63 -

Figure II.2-3 - Observations microscopiques de l'altération par gel-dégel d'une pierre calcaire, d'après [Kourkoulis, 2006] - 63 -

Figure II.2-4 - Répartition par niveaux de l'évolution relative des résistances en compression selon la porosité totale des pierres à l'état sain, d'après [Tourenq, 1970] - 64 -

Figure II.2-5 - (a) Courbes contrainte-déformation ; (b) Evolution de la résistance en compression ; (c) Evolution du module d'élasticité statique en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Tan et al., 2011] - 65 -

Figure II.2-6 - Influence du degré de saturation en eau sur l'évolution de la résistance en traction de deux pierres soumises à 50 cycles de gel-dégel, d'après [Al-Omari et al., 2015] - 66 -

Figure II.2-7 - (a) Evolution de la perte de masse ; (b) Diminution relative du volume apparent après des cycles de gel-dégel, d'après [Martins et al., 2015] - 66 -

Figure II.2-8 - (a) Evolution de la perte de masse ; (b) Evolution de la vitesse des ondes P ; (c) Evolution du module d'élasticité dynamique en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Ruedrich et al., 2011] - 67 -

Figure II.2-9 - Evolution relative de la porosité totale (gauche) et de l'absorption d'eau (droite) en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Yavuz, 2011] - 68 -

Figure II.2-10 - Evolution de la courbe porosimétrique d'une pierre soumise à des cycles de gel-dégel, d'après [Remy, 1993] - 69 -

Figure II.2-11 - Evolution de la distribution de la taille des pores : F-T correspondant à l'échantillon altéré par gel-dégel, d'après [Bourgès, 2006] - 69 -

Figure III.1-1 - Géolocalisation de la provenance des sept pierres d'origine française - 78 -

Figure III.1-2 - Aspect surfacique (2×2 cm^2) des pierres saines - 78 -

Figure III.1-3 - Répartition par type de roche des 559 carrières fournissant des ROC (roches ornementales et de construction) [Dessandier et al., 2014] - 79 -

Figure III.1-4 - Exemples de monuments historiques français où les pierres de l'étude ont été utilisées - 80 -

Figure III.2-1 - Définition et représentation du Volume Elementaire Représentatitif, d'après [Beck, 2006] - 81 -

Figure III.2-2 - Préparation des échantillons : (a) réalisation de carottes cylindriques au sein de blocs de pierre ; (b) sciage simultané des deux faces de l'échantillon - 82 -

Figure III.3-1 - Dispositif expérimental de la diffraction des rayons X (DRX) : (A) salle d'essai du LRMH où se situe (B) l'appareil Bruker contenant (C) l'échantillon avant l'essai sous forme de poudre broyée - 84 -

Figure III.3-2 - Dispositif expérimental de la saturation à l'eau sous vide..... - 86 -

Figure III.3-3 - (I) Disposition des échantillons dans un bac pour la saturation à l'eau ; (II) Mode opératoire pour la mesure de la porosité à 48 heures : (a) niveau d'eau H/4 pendant 1h, (b) niveau d'eau H/2 pendant 23h, (c) niveau d'eau > H pendant 24h (avec H la hauteur de l'échantillon)..... - 88 -

Figure III.3-4 - Dispositif expérimental de la porosimétrie au mercure (MIP) ..... - 89 -

Figure III.3-5 - (a) Essai de résistance en compression simple ; (b) Faciès de rupture caractéristique d'un échantillon de grès des Vosges GR ..... - 90 -

Figure III.3-6 - Essai de résistance en traction par fendage : dispositif expérimental, développement de la fissuration sous chargement, et échantillon après rupture..... - 91 -

Figure III.3-7 - (a) Echantillon 8 × φ4 cm instrumenté avec des jauges de déformation ; (b) Dispositif expérimental de l'essai de résistance en compression cyclique pour la détermination du module d'élasticité statique ..... - 92 -

Figure III.3-8 - Paramètres de l'essai de compression cyclique : (a) détail du chargement mécanique appliqué ; (b) exemple de résultats des déformations obtenues ; (c) courbe contrainte-déformation pour la détermination du module d'élasticité statique..... - 94 -

Figure III.3-9 - Dispositif expérimental de la mesure de la vitesse des ondes P pour la détermination du module d'élasticité dynamique..... - 95 -

Figure III.3-10 - (a) Principe de la mesure par la méthode Hotdisk ; (b) Sondes thermiques de différentes natures selon l'utilisation : à température ambiante ou à chaud ; (c) Dispositif expérimental et paire d'échantillons pour la réalisation de l'essai..... - 97 -

Figure III.3-11 - Paramètres et critères de pilotage des mesures réalisées à chaud, tiré du fascicule d'utilisation Hotdisk ® TPS 1500 ..... - 98 -

Figure III.3-12 - (a) Schéma de principe de l'essai ; (b) Dispositif expérimental pour la détermination de la perméabilité à l'eau ..... - 99 -

Figure III.3-13 - Suivi photographique au cours du temps d'un échantillon lors d'un essai de capillarité à l'eau - 100 -

Figure III.3-14 - Exemple d'une courbe d'imbibition capillaire pour deux types de pierres différentes afin de déterminer le coefficient d'absorption d'eau par capillarité ..... - 101 -

Figure III.3-15 - Préparation d'un échantillon pour la détermination de la cinétique de séchage..... - 102 -

Figure III.3-16 - Dispositif expérimental de l'essai ATG-DSC : appareil Netzsch et son porte-échantillon équipé de deux creusets en alumine..... - 103 -

Figure III.3-17 - Dispositif expérimental de l'essai de dilatométrie linéaire thermique et échantillons préparés pour la réalisation de l'essai..... - 104 -

Figure III.3-18 - Principe d'instrumentation d'un échantillon avec des thermocouples au cœur et en surface pour le suivi de la réponse thermique lors d'une sollicitation thermique sévère..... - 105 -

Figure III.3-19 - (a) Colorimètre utilisé pour la détermination des paramètres colorimétriques ; (b) Représentation schématique de l'espace colorimétrique 3D standardisé ..... - 107 -

Figure III.4-1 - (A,B) Four Isartel - 900 °C ; (C,D) Four CMT - 750 °C ; ..... - 108 -

Figure III.4-2 - Paramètres des cycles de chauffage-refroidissement théoriques et expérimentaux ..... - 110 -

Figure III.4-3 - Chambre froide utilisée pour les sollicitations à des cycles de gel-dégel et positionnement des échantillons au sein de celle-ci..... - 112 -

Figure III.4-4 - Données météorologiques de la période d'hiver 2017/2018 à Paris, France : répartition journalière des températures maximales et minimales, et de la hauteur des précipitations, d'après des données Météo-France.. - 113 -

Figure III.4-5 - Paramètres des cycles de gel-dégel..... - 114 -

Figure IV.1-1 - Aspect visuel des différentes pierres de l'étude à l'état sain ..... - 119 -

Figure IV.1-2 - Observations au microscope optique des différentes pierres ..... - 123 -

Figure IV.1-3 - Photographies de MA au microscope optique en lumière transmise : (A) Vue générale de l'échantillon et mise en évidence de la diversité des éléments et de la micritisation importante de la roche ; (B) Zoom sur une ooïde et des péloïdes ; (C) Vue d'un intraclaste ; (D) Zoom sur l'assemblage micrite/microsparite ..... - 124 -

Figure IV.1-4 - Photographies de LS au microscope optique en lumière transmise : Vue générale de l'échantillon en (A) LPNA et (B) LPA montrant la proportion importante de foraminifères et de péloïdes ; (C) Zoom sur la phase liante composée de sparite et microsparite ; (D) Zoom sur une ooïde ..... - 125 -

Figure IV.1-5 - Photographies GR au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue globale de l'échantillon en LPNA et LPA montrant la diversité des grains ; (C) Zoom sur des fragments de roches métamorphiques (FRM) d'origines diverses ; (D) Zoom sur un grain de quartz dont la surcroissance est affectée par la compression des autres grains ..... - 126 -

Figure IV.1-6 - Photographies EUV au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue générale en LPNA et LPA montrant la richesse en entroques de l'échantillon ainsi que les surcroissances de calcite autour des fragments ; (C) Photographie d'un extraclaste carbonaté ; (D) Zoom sur un fragment de bivalve dont la structure fibreuse est encore conservée ..... - 127 -

Figure IV.1-7 - Photographies de MI au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Photographies de l'échantillon en LPNA et LPA montrant les péloïdes baignant dans la matrice micritique ; (C) Zoom sur un foraminifère bien conservé ; (D) Photographie de deux espèces de foraminifères dans la matrice micritique ..... - 128 -

Figure IV.1-8 - Photographies de MX au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue globale en LNPA et LPA montrant la diversité des éléments de l'échantillon ; (C) Zoom sur l'assemblage carbonaté composant la phase liante de l'échantillon ; (D) Zoom sur un foraminifère dont les cavités ne sont pas recristallisées ..... - 129 -

Figure IV.1-9 - Photographies de SA au microscope optique en lumière transmise : (A) Zoom sur une ooïde α ; (B) Zoom sur une ooïde β dont les laminations internes ont conservé la morphologie du nucléus ; (C) Zoom sur un agrégat d'ooïdes et mise en évidence de la forte porosité intragranulaire ; (D) Mise en évidence des cristaux drusiques de calcite ..... - 130 -

Figure IV.1-10 - (a) Distribution de la taille des grains des différentes pierres ; (b) Composition relative des différentes phases constitutives pour les pierres carbonatées ..... - 132 -

Figure IV.1-11 - (a) Diffractogramme des rayons X ; (b) Analyse quantitative de la composition minéralogique basée sur la méthode de Rietveld ..... - 134 -

Figure IV.1-12 - Distribution de la porosité totale des pierres à l'état sain ..... - 135 -

Figure IV.1-13 - (a) Porosité à 48 heures ; (b) Porosité piégée ; (c) Degré de saturation à 48 heures des pierres à l'état sain ..... - 138 -

Figure IV.1-14 - Distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain ..... - 139 -

Figure IV.1-15 - Détermination du coefficient de dispersion C_D sur les courbes porosimétriques des pierres à l'état sain ..... - 140 -

Figure IV.1-16 - Résistance en compression des pierres à l'état sain ..... - 143 -

Figure IV.1-17 - Résistance en traction des pierres à l'état sain ..... - 144 -

Figure IV.1-18 - Courbes contrainte-déformation des pierres à l'état sain ..... - 146 -

Figure IV.1-19 - Module d'élasticité statique des pierres à l'état sain ..... - 148 -

Figure IV.1-20 - (a) Vitesse des ondes P ; (b) Module d'élasticité dynamique des pierres à l'état sain ..... - 149 -

Figure IV.1-21 - Comparaison des modules d'élasticité statique et dynamique des pierres à l'état sain ..... - 151 -

Figure IV.1-22 - Propriétés thermiques des pierres à l'état sain : (a) Conductivité thermique ; (b) Capacité thermique massique ; (c) Diffusivité thermique ..... - 154 -

Figure IV.1-23 - Perméabilité à l'eau des pierres à l'état sain ..... - 156 -

Figure IV.1-24 - Courbes d'imbibition capillaire des pierres à l'état sain ..... - 156 -

Figure IV.1-25 - Evolution au cours du temps de l'imbibition à l'eau par capillarité : ..... - 157 -

Figure IV.1-26 - Coefficient d'absorption d'eau par capillarité des pierres à l'état sain ..... - 159 -

Figure IV.1-27 - Cinétique de séchage des pierres à l'état sain ..... - 160 -

Figure IV.1-28 - Coefficient de séchage des pierres à l'état sain ..... - 160 -

Figure IV.2-1 - Matrice de corrélation des différents paramètres intrinsèques ..... - 162 -

Figure IV.2-2 - Analyse en composantes principales (ACP) : (a) Cercle des corrélations des différents paramètres intrinsèques choisis ; (b) Projection des pierres à l'état sain selon les axes F1 et F2 ..... - 165 -

Figure IV.2-3 - Définition des différentes classes de familles de pores (taille du rayon d'accès) selon les mécanismes de transport d'eau, selon [Steiger et al., 2014] ..... - 168 -

Figure IV.2-4 - Relations entre des paramètres du réseau poreux et (a) (b) le coefficient d'absorption d'eau par capillarité ; (c) la perméabilité à l'eau ; (d) la conductivité thermique ; (e) Modèle de prédiction de la perméabilité à l'eau basé sur des paramètres du réseau poreux ..... - 170 -

Figure IV.2-5 - Relations entre la porosité totale et (a) la résistance en compression ; (b) la résistance en traction ; (c) le module d'élasticité statique ; (d) la vitesse des ondes P ..... - 171 -

Figure IV.3-1 - Représentation radar des paramètres intrinsèques des pierres saines : valeurs normalisées par rapport aux valeurs maximales de chaque paramètre ..... - 174 -

Figure V.1-1 - Analyses ATG-DSC : (a) Evolution relative de la perte de masse ; (b) Evolution du flux thermique ..... - 180 -

Figure V.1-2 - Courbes ATG (pointillé) - DSC (trait plein) cumulées : zoom individuel et détaillé sur des températures témoignant d'un phénomène (a) MA ; (b) GR ; (c) EUV ..... - 181 -

Figure V.1-3 - Déformation thermique linéaire ..... - 183 -

Figure V.1-4 - Coefficient de dilatation thermique linéaire ..... - 184 -

Figure V.1-5 - Courbes individuelles du coefficient de dilatation thermique linéaire ..... - 187 -

Figure V.1-6 - Illustration de la déformation thermique résiduelle après refroidissement : exemple d'un chauffage de 1050 °C sur la pierre EUV ..... - 188 -

Figure V.1-7 - Courbes individuelles de la déformation thermique linéaire pendant les phases de chauffage et refroidissement : influence de la température maximale de chauffage sur la déformation résiduelle ..... - 189 -

Figure V.1-8 - Comparaison de la déformation thermique résiduelle des pierres à différents paliers de température ..... - 190 -

Figure V.1-9 - Echantillons de MA à différents états : (1) intact ; (2) après chauffage à 500 °C ; (3) après chauffage à 1050 °C, puis exposition à l'air ambiant (3 jours) ..... - 192 -

Figure V.1-10 - Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température : (a), (b) Conductivité thermique ; (c), (d) Chaleur spécifique massique ; (e), (f) Diffusivité thermique ..... - 194 -

Figure V.1-11 - Evolution de la différence de température entre la surface et le centre d'une éprouvette cylindrique (8 × φ4 cm) chauffée à 4 °C.min^{-1}, en fonction de la température de surface ..... - 195 -

Figure V.1-12 - Influence de l'état hydrique de l'échantillon sur la différence de température entre la surface et le centre - exemple avec LS ..... - 196 -

Figure V.2-1 - Aspect visuel des échantillons après les différents cycles de chauffage-refroidissement : illustration du changement de couleur et de la fissuration ..... - 200 -

Figure V.2-2 - Echantillons après un cycle de chauffage-refroidissement : (a) EUV après 400 °C ; (b) LS après 800 °C ; (c) EUV après 800 °C ..... - 201 -

Figure V.2-3 - Synthèse des changements de couleur observables après les différents cycles de chauffage-refroidissement - état sec ..... - 202 -

Figure V.2-4 - Comparaison de la couleur surfacique d'échantillons sains et chauffés à différents états hydriques : exemple avec la pierre calcaire MX ..... - 202 -

Figure V.2-5 - Evolution des paramètres colorimétriques a*, b*, L* en fonction de la température : comparaison des valeurs à l'état sec et saturé ..... - 205 -

Figure V.2-6 - Evolution du paramètre colorimétrique ΔE* en fonction de la température : comparaison des valeurs à l'état sec et saturé ..... - 206 -

Figure V.2-7 - Représentation schématique de l'évolution des différences des paramètres Δa* et Δb* des pierres calcaires, en fonction de la température ..... - 208 -

Figure V.2-8 - Représentation schématique de l'évolution du paramètre L* des pierres calcaires, en fonction de la température ..... - 208 -

Figure V.2-9 - Diffractogramme des rayons X après les différents cycles de chauffage-refroidissement ..... - 209 -

Figure V.2-10 - Evolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction ..... - 211 -

Figure V.2-11 - Comparaison de l'évolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température .. - 214 -

Figure V.2-12 - Evolution relative de (a) la vitesse des ondes P et (b) du module d'élasticité dynamique en fonction de la température ..... - 215 -

Figure V.2-13 - Comparaison de l'évolution relative des performances mécaniques en fonction de l'évolution relative de la vitesse des ondes P : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction ..... - 217 -

Figure V.2-14 - Evolution de l'augmentation de la porosité totale en fonction de la température ..... - 219 -

Figure V.2-15 - Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction de l'augmentation de la porosité absolue après différents cycles de chauffage-refroidissement ..... - 219 -

Figure V.2-16 - Comparaison de la distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain et après des cycles de chauffage-refroidissement ..... - 222 -

Figure V.2-17 - Observations MEB pour divers grossissements de MA : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 226 -

Figure V.2-18 - Observations MEB pour divers grossissements de LS : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 227 -

Figure V.2-19 - Observations MEB pour divers grossissements de GR : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 228 -

Figure V.2-20 - Observations MEB pour divers grossissements de EUV : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 229 -

Figure V.2-21 - Observations MEB pour divers grossissements de MI : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 230 -

Figure V.2-22 - Observations MEB pour divers grossissements de MX : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 231 -

Figure V.2-23 - Observations MEB pour divers grossissements de SA : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C) ..... - 232 -

Figure V.2-24 - Evolution relative de la perte de masse en fonction de la température : (a) en résiduel sur éprouvettes ; (b) comparaison entre mesures en résiduel et par ATG ..... - 233 -

Figure V.2-25 - Evolution relative de la masse volumique en fonction de la température ..... - 235 -

Figure V.2-26 - Effets de cycles de chauffage-refroidissement (400, 600 °C) sur la capacité d'absorption d'eau par capillarité : (a) observations visuelles sur des échantillons de MX ; (b) courbes d'imbibition capillaire d'échantillons sain et altérés thermiquement - exemple avec la pierre calcaire EUV ..... - 236 -

Figure V.2-27 - Evolution (a) absolue et (b) relative des valeurs du coefficient d'absorption d'eau par capillarité en fonction de la température ..... - 237 -

Figure V.2-28 - Relation entre l'évolution du coefficient d'absorption capillaire et l'évolution de la porosité N_{HG} située dans un intervalle spécifique ..... - 238 -

Figure V.2-29 - Reproduction de la fissuration des échantillons à la sortie du four après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C..... - 239 -

Figure V.2-30 - (a) Densité surfacique de fissuration et (b) Distribution de la longueur des fissures après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C ..... - 240 -

Figure V.2-31 - Observations à la loupe binoculaire d'échantillons polis de pierres saines et altérées (600 °C) : (a) SA ; (b) MA..... - 242 -

Figure V.2-32 - Définition de l'orientation d'une fissure..... - 243 -

Figure V.2-33 - Distribution de la longueur et de l'orientation des fissures après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C ..... - 244 -

Figure V.2-34 - Etat des échantillons après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C : comparaison entre l'état à la sortie du four et l'état après 24 heures de conservation dans une salle à température et humidité relative contrôlées (20 °C et 50 %)..... - 245 -

Figure V.2-35 - Comparaison et conséquences d'un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C sur l'évolution de l'état d'un même échantillon à différents instants : avant, à la sortie du four et après 24 heures de conservation dans une salle à température et humidité relative contrôlées (20 °C et 50 %)..... - 246 -

Figure V.2-36 - Influence d'une mise en contact d'un échantillon chauffé à 800 °C avec de l'eau : gonflement, craquellement et déstructuration immédiate..... - 247 -

Figure V.3-1 - Tracé du critère d'endommagement du modèle de Mazars dans l'espace de contraintes principales avec $\sigma_3 = 0$..... - 254 -

Figure V.3-2 - Scénario 1 : (a) Illustration de la géométrie modélisée ; (b) Maillage de l'élément et conditions aux limites appliquées..... - 255 -

Figure V.3-3 - Scénario 2 : (a) Illustration de la géométrie modélisée ; (b) Maillage de l'élément et conditions aux limites appliquées..... - 256 -

Figure V.3-4 - Comparaison expérimentale et numérique des courbes contrainte-déformation pour l'identification des paramètres du modèle d'endommagement de Mazars : exemple de MI..... - 258 -

Figure V.3-5 - (a) Paramètres thermiques en fonction de la température de la pierre témoin ; (b) Influence de la vitesse de chauffage sur le gradient thermique généré dans une éprouvette cylindrique ($8 \times \phi 4$ cm) lorsque $T_{surface} = 600$ °C ..... - 260 -

Figure V.3-6 - Comparaison expérimentale et numérique de l'évolution du gradient thermique en fonction de la température : exemple de SA ..... - 261 -

Figure V.3-7 - Evolution des contraintes σ_{XX} et σ_{YY} : (gauche) en fonction du rayon de l'échantillon à différentes températures ; (droite) en fonction de la température pour différentes positions - exemple de MI..... - 263 -

Figure V.3-8 - Evolution superposée des contraintes, du coefficient de dilatation thermique et de l'endommagement en fonction de la température : exemple de MI ..... - 265 -

Figure V.3-9 - Comparaison expérimentale et numérique de l'évolution de l'endommagement en fonction de la température : exemple de MI..... - 266 -

Figure V.3-10 - Evolution de la température (gauche) et de l'endommagement au sein de l'épaisseur du mur en fonction de la température en surface exposée (droite) : exemple de MA ..... - 267 -

Figure V.3-11 - Evolution du champs de température au sein de l'épaisseur du mur à différents instants : exemple de MA ..... - 268 -

Figure V.3-12 - Evolution de l'endommagement au sein de l'épaisseur du mur à différents instants : exemple de MA ..... - 269 -

Figure VI.1-1 - Evolution de la température au coeur et en surface d'échantillons soumis à un cycle de gel-dégel : influence du degré de saturation sur la réponse thermique (S_{48} : saturation en conditions naturelles à 48 heures ; $S_{100\%}$: saturation totale sous vide) ..... - 279 -

Figure VI.1-2 - Illustration et définition des différentes phases rencontrées lors d'un cycle de gel-dégel ..... - 280 -

Figure VI.1-3 - Relation entre la durée de la phase de liquéfaction et de solidification en fonction du degré de saturation et de la porosité totale de la pierre ..... - 282 -

Figure VI.1-4 - Comparaison de la température au coeur des pierres saturées à 100 % lors d'un cycle de gel-dégel ..... - 283 -

Figure VI.1-5 - Relation entre le point de congélation et certains paramètres du réseau poreux : (a) d_{10} et (b) C_D ..... - 285 -

Figure VI.1-6 - Relation entre le point de congélation et la microporosité en fonction de C_D et du d_{10} ..... - 286 -

Figure VI.2-1 - (a) Influence du degré de saturation sur l'évolution de l'état visuel d'endommagement des échantillons après des cycles de gel-dégel ; (b) Zoom détaillé sur des échantillons saturés à 90 % après 40 cycles - (exemple avec SA) ..... - 289 -

Figure VI.2-2 - (a) Evolution de l'état visuel d'endommagement des échantillons après des cycles de gel-dégel ; (b) Zoom détaillé sur des échantillons après 80 cycles - (exemple avec MX saturée à 90 %) ..... - 290 -

Figure VI.2-3 - Etat visuel d'endommagement des pierres saturées à 100 % après 3 cycles de gel-dégel ..... - 291 -

Figure VI.2-4 - Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel pour les pierres testées à différents degrés de saturation ..... - 293 -

Figure VI.2-5 - Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre (* corespond à S_{48}) ..... - 295 -

Figure VI.2-6 - Evolution relative et conjointe de la perte de masse et de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre - (a) SA ; (b) MX ..... - 297 -

Figure VI.2-7 - Evolution relative de la résistance en compression en fonction du nombre de cycles de gel-dégel- 299 -

Figure VI.2-8 - Evolution relative de la résistance en traction en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel ..... - 300 -

Figure VI.2-9 - Evolution relative de la résistance en traction en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre ..... - 301 -

Figure VI.2-10 - Comparaison entre l'évolution relative de la vitesse des ondes P et l'évolution relative de la résistance en traction en fonction du degré de saturation et du nombre relatif de cycles de gel-dégel ..... - 303 -

Figure VI.2-11 - Comparaison des courbes contrainte-déformation à l'état sain et après des cycles de gel-dégel (exemple de EUV 60 %) ..... - 304 -

Figure VI.2-12 - Comparaison de l'évolution relative du module d'élasticité dynamique et statique après des cycles de gel-dégel ..... - 304 -

Figure VI.2-13 - Evolution relative de la porosité totale en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel ..... - 305 -

Figure VI.2-14 - Comparaison de la distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain et après des cycles de gel-dégel ..... - 307 -

Figure VI.2-15 - Evolution relative de la répartition des pores des pierres à l'état sain et altéré ..... - 308 -

Figure VI.3-1 - (a) Valeurs de la constante d'endommagement de chaque pierre en fonction du degré de saturation ; (b) Représentation schématique du critère de sensibilité au gel-dégel basé sur les valeurs de la constante d'endommagement ..... - 312 -

Figure VI.3-2 - Détermination pour chaque pierre du paramètre β liant la constante d'endommagement et le degré de saturation ..... - 313 -

Figure VI.3-3 - Relation linéaire entre le paramètre β et des propriétés intrinsèques : (a) Porosité totale ; (b) Résistance en traction ..... - 314 -

Figure VI.3-4 - Abaques permettant l'estimation de la valeur de la constante d'endommagement en fonction du degré de saturation et connaissant une propriété intrinsèque : (a) Porosité totale ; (b) Résistance en traction ..... - 315 -

Figure VI.3-5 - Exemple d'application du modèle statistique donnant l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation et de la porosité totale de la pierre ..... - 316 -

Figure VI.3-6 - Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats issus du modèle statistique concernant l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : identification des pierres présentant des résidus significatifs ..... - 317 -

Figure VI.4-1 - Schéma explicatif détaillant le positionnement des thermocouples dans la dallette ..... - 318 -

Figure VI.4-2 - Protocole expérimental suivi pour la mise en place des thermocouples au sein de la dallette : saturation en eau de la dallette, perçage des 6 trous aux positions définies, séchage à l'étuve, positionnement des thermocouples au sein des trous ..... - 319 -

Figure VI.4-3 - (a) Schéma explicatif du dispositif expérimental développé ; (b) Détail des différentes étapes de mise en place de la dallette avant le lancement de l'essai ..... - 321 -

Figure VI.4-4 - Paramètres des cycles de gel-dégel théoriques des deux scénarios envisagés ..... - 322 -

Figure VI.4-5 - Evolution des températures à différents niveaux de l'épaisseur de la dallette au cours de plusieurs cycles de gel-dégel : (a) scénario 1 ; (b) scénario 2 ..... - 325 -

Figure VI.4-6 - Zoom détaillé sur l'évolution des températures pendant 24 heures représentant : (a) 2 cycles pour le scénario 1 et (b) 1 cycle pour le scénario 2 ; (c) Détails du profil de température à travers l'épaisseur de la dallette lorsque la température théorique est égale à 10 °C (t_0) et - 10 °C (t_1) ..... - 326 -

Figure VI.4-7 - (a) Schéma explicatif détaillant la prise de mesures des ondes ultrasons ; (b) Cartographie d'endommagement des faces latérales de la dallette, basée sur l'évolution relative de la vitesse des ondes P ..... - 327 -

Liste des tableaux

Tableau I.0-1 - Liste (non exhaustive) par ordre chronologique de monuments historiques en pierre, ayant subi un incendie au cours des 30 dernières années..... - 9 -

Tableau I.0-2 - Statistiques des incendies domestiques en France en 2018, d'après planetscope.com (dernière consultation le 04/12/2019)..... - 11 -

Tableau I.1-1 - Coefficient de dilatation thermique linéaire des principaux minéraux, d'après [Steiger et al., 2014] ..... - 19 -

Tableau I.2-1 - Conductivité thermique des principaux minéraux, d'après [Balkan et al., 2017]..... - 39 -

Tableau II.2-1 - Synthèse des principales méthodes utilisées dans la littérature pour mesurer l'endommagement causé par gel-dégel..... - 61 -

Tableau III.2-1 - Synthèse du nombre d'échantillons préparés en fonction de leurs dimensions..... - 83 -

Tableau III.3-1 - Paramètres de l'essai de compression simple ..... - 90 -

Tableau III.3-2 - Paramètres de l'essai de traction par fendage..... - 92 -

Tableau III.3-3 - Paramètres de l'essai Hotdisk..... - 97 -

Tableau III.3-4 - Paramètres de l'essai ATG-DSC ..... - 103 -

Tableau III.3-5 - Paramètres de l'essai de dilatométrie..... - 105 -

Tableau III.3-6 - Coordonnées colorimétriques du système CIELAB 1976 ..... - 106 -

Tableau III.4-1 - Synthèse du programme expérimental de caractérisation à hautes températures appliqué à toutes les pierres ..... - 111 -

Tableau III.4-2 - Synthèse du programme expérimental de caractérisation au gel-dégel appliqué à toutes les pierres ..... - 115 -

Tableau III.4-3 - Synthèse du nombre d'échantillons, de paliers et de degrés de saturation pour chaque type de pierre ..... - 116 -

Tableau IV.1-1 – Synthèse de la structure macroscopique des pierres saines..... - 121 -

Tableau IV.1-2 - Dimensions des grains des différentes pierres à l'état sain ..... - 131 -

Tableau IV.1-3 - Synthèse de la classification des pierres calcaires à l'état sain ..... - 133 -

Tableau IV.1-4 - Valeurs moyennes de la porosité totale et masse volumique des pierres saines ..... - 135 -

Tableau IV.1-5 - Valeurs moyennes de la porosité à 48 heures, porosité piégée et degré de saturation des pierres saines ..... - 137 -

Tableau IV.1-6 - Valeurs de différents paramètres du réseau poreux ..... - 141 -

Tableau IV.1-7 - Valeurs moyennes de la résistance en compression des pierres saines..... - 142 -

Tableau IV.1-8 - Valeurs moyennes de la résistance en traction des pierres saines..... - 144 -

Tableau IV.1-9 - Valeurs moyennes du module d'élasticité statique et du coefficient de Poisson des pierres saines ..... - 147 -

Tableau IV.1-10 - Valeurs moyennes de la vitesse des ondes P et du module d'élasticité dynamique des pierres saines ..... - 150 -

Tableau IV.1-11 - Comparaison des modules d'élasticité statique et dynamique des pierres saines ..... - 151 -

Tableau IV.1-12 - Valeurs moyennes des propriétés thermiques des pierres saines ..... - 152 -

Tableau IV.1-13 - Valeurs moyennes de la perméabilité à l'eau des pierres saines ..... - 155 -

Tableau IV.1-14 - Valeurs moyennes du coefficient d'absorption d'eau par capillarité des pierres saines ..... - 158 -

Tableau IV.1-15 - Valeurs moyennes du coefficient de séchage des pierres saines ..... - 161 -

Tableau IV.2-1 - Valeurs des coefficients de corrélations entre les paramètres intrinsèques et les deux facteurs F1 et F2 ..... - 163 -

Tableau IV.2-2 - (a) Valeurs absolues de la porosité N_{HG} située dans différents intervalles de rayon d'accès aux pores, et du coefficient d'absorption d'eau par capillarité ; (b) Valeurs d'indicateurs statistiques corrélant les deux paramètres précédents ..... - 167 -

Tableau IV.2-3 - Relations liant les paramètres du réseau poreux aux propriétés de transfert ..... - 170 -

Tableau IV.2-4 - Relations liant les paramètres du réseau poreux aux propriétés mécaniques ..... - 172 -

Tableau IV.3-1 - Synthèse de la caractérisation des propriétés intrinsèques des pierres saines ..... - 175 -

Tableau V.1-1 - Coefficient de dilatation thermique linéaire à différentes températures ..... - 185 -

Tableau V.2-1 - Equations prédictives de l'évolution relative des performances mécaniques des pierres exposées à de hautes températures ..... - 218 -

Tableau V.2-2 - Valeurs moyennes de la densité surfacique de fissuration η, et de la longueur médiane de fissures L_{50} des échantillons de pierres calcaires après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C ; valeurs à l'état sain de la ténacité K_{IC} ..... - 240 -

Tableau V.3-1 - Valeurs des paramètres thermiques d'entrée du modèle ..... - 257 -

Tableau V.3-2 - Valeurs des paramètres mécaniques d'entrée du modèle ..... - 258 -

Tableau V.3-3 - Valeurs des paramètres du modèle d'endommagement de Mazars ..... - 259 -

Tableau VI.1-1 - Durée de la phase de solidification et de liquéfaction pour chaque pierre associée à son degré de saturation ..... - 281 -

Tableau VI.1-2 - Valeurs des paramètres du réseau poreux et du point de congélation ..... - 286 -

Tableau VI.3-1 - Valeurs de la constante d'endommagement déterminée statistiquement pour chaque pierre associée à son degré de saturation ..... - 311 -

Tableau VI.4-1 - Caractéristiques de la dallette de pierre calcaire LS avant le lancement de l'essai ..... - 320 -

Tableau VI.4-2 - Paramètres détaillés des cycles de gel-dégel ..... - 322 -

Résumé

Cette étude s'intéresse à l'altération des pierres de construction utilisées dans les monuments historiques lorsque celles-ci sont exposées à des conditions environnementales extrêmes. Les deux sollicitations sévères abordées durant cette thèse correspondent aux hautes températures (situation incendie) et aux cycles de gel-dégel.

La première partie de ces travaux concerne l'étude du comportement à hautes températures de diverses pierres naturelles. Tout d'abord, des mesures expérimentales à chaud ont permis l'identification des mécanismes élémentaires au cours du chauffage et refroidissement. Ainsi, l'influence de la minéralogie sur la stabilité thermo-chimique de pierres calcaires et siliceuse a été avancée. De plus, des mesures de déformation thermique jusqu'à 1050 °C ont mis en avant le rôle de certains paramètres pétrophysiques sur le comportement mécanique de ces pierres à hautes températures. L'évolution des propriétés thermiques au cours du chauffage a été déterminée. Par ailleurs, l'évolution des propriétés résiduelles (résistance en compression, résistance en traction, module d'élasticité dynamique, porosité totale, coefficient de capillarité) après des cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 800 °C a été déterminée expérimentalement. Des observations microscopiques, couplées à des analyses de porosimétrie au mercure ont permis d'évaluer la modification du réseau poreux. Les résultats de cette étude contribuent au diagnostic des ouvrages et biens patrimoniaux en pierre ayant subi un incendie. Il s'agit d'une part de pouvoir évaluer les conséquences de l'incendie sur la tenue structurelle de l'ouvrage et d'autre part de déterminer les conséquences sur sa durabilité face aux différentes agressions environnementales.

La seconde partie correspond à poursuivre les travaux déjà initiés par [Walbert, 2015] sur l'endommagement par gel-dégel des pierres de construction. De nouvelles pierres d'études ont été intégrées afin d'étendre la gamme des propriétés intrinsèques des matériaux et d'étudier leur influence sur la cinétique d'altération par gel-dégel. La méthodologie multi-échelle d'observation et de caractérisation de la dégradation des pierres, a permis de mettre en avant le caractère prépondérant de certains paramètres intrinsèques sur la cinétique d'altération. Afin de pouvoir généraliser les résultats à l'ensemble des pierres, le développement d'un modèle analytique prédictif s'est avéré particulièrement intéressant. Ainsi, un modèle prenant en compte les propriétés intrinsèques initiales, a été développé, et permet d'estimer la cinétique et l'amplitude d'altération de pierres ayant subi des cycles de gel-dégel. De plus, une partie visant à simuler le cas réel d'une épaisseur de maçonnerie sollicitée de façon unifaciale à des cycles de gel-dégel a été menée. Les résultats obtenus mettent en avant l'évolution du profil de température au sein de la paroi et permettent d'appréhender de façon concrète les phénomènes physiques se déroulant dans les pierres des monuments historiques confrontées à des problèmes d'altération liée au gel-dégel.

Abstract

This study focuses on the alteration of natural building stones used in historical monuments when exposed to extreme environmental conditions. The two severe thermal loads addressed during this thesis correspond to high temperatures (fire) and freeze-thaw cycles.

The first part of this work concerns the study of the high temperature behaviour of various natural stones, used as building materials in the built heritage. Firstly, experimental measurements under high temperature allowed the identification of physico-chemical phenomena occurring during heating and cooling. Thus, the influence of mineralogy on the thermo-chemical stability of limestones and sandstone has been discussed. In addition, thermal deformation measurements up to 1050 °C have highlighted the role of certain petrophysical parameters on the mechanical behaviour of these stones at high temperatures. The evolution of thermal properties during heating has been determined. In addition, the evolution of residual properties (compressive strength, tensile strength, dynamic modulus of elasticity, total porosity, water capillary coefficient) of these stones after heating-cooling cycles up to 800 °C was experimentally determined. Microscopic observations, coupled with mercury porosimetry analyses, allowed the assessment of the porous network modification. The results of this study, obtained using different experimental methods, contribute to the diagnosis of stone-heritage structures that have suffered a fire. On the one hand, the consequences of the post-fire structural capacity have been established and, on the other hand, the consequences on its durability facing various environmental attacks have been analyzed.

The second part deals with previous work already initiated by [Walbert, 2015] on the durability of limestones subjected to freeze-thaw cycles. Two stones have been integrated in order to extend the range of intrinsic properties and therefore study their influence on the weathering kinetics. A multi-scale methodology of observation and characterization of stone degradation is used to study the relative influence of mineralogical composition, microstructure and physico-mechanical properties on stone durability and damage kinetics. In order to generalize the results to all stones, the development of a predictive analytical model was particularly interesting. In this perspective, a model involving the initial intrinsic properties has been developed, and allows to estimate the kinetics and amplitude of alteration of building stones that have undergone freeze-thaw cycles. In addition, an experimental simulation of a masonry wall thickness, loaded unifacially with freeze-thaw cycles was conducted. The results obtained highlight the evolution of the temperature profile within the wall and provide a concrete understanding of the physical phenomena occurring in the stones of historical monuments facing weathering issues related to frost action.

Introduction générale

Le contexte.

Durable et solide, support de notre histoire, la pierre a longtemps été le matériau de construction le plus utilisé dans les monuments anciens jusqu'à une époque récente. Aujourd'hui encore, la pierre forme un patrimoine très présent, visible tant dans le bâti traditionnel des villes, des villages et des campagnes que dans les monuments, les musées et sur les grands sites archéologiques. Chaque pierre porte en elle un peu de l'histoire qui modèle nos paysages, et participe par ses spécificités à l'identité d'une région et de son architecture [CEFRACOR, 2009].

Ce projet d'étude doctoral se situe dans un contexte général de préservation et conservation durable du patrimoine bâti, et plus précisément de la prédiction de l'évolution dans le temps des pierres des monuments anciens en interaction avec leur environnement.

Les problématiques.

La problématique de la préservation du patrimoine bâti est un défi culturel et scientifique. Sous l'action de conditions environnementales agressives, les matériaux de construction subissent une modification de leur microstructure et de leurs propriétés physiques. Il peut s'en suivre une altération de leur comportement mécanique en déformation et en rupture. Les pierres, qui sont les principaux matériaux de construction employés dans les monuments anciens sont des matériaux naturels complexes, constitués d'un ou plusieurs types de minéraux assemblés de façon plus ou moins compacte, laissant un réseau poreux plus ou moins connecté. Parmi les sollicitations sévères, on peut citer celles faisant intervenir de hautes températures. En effet, l'incendie s'inscrit depuis longtemps comme l'un des risques majeurs de détérioration des monuments historiques (Cathédrale de Reims, 1914) et demeure une menace constante (Cathédrale Notre-Dame de Paris, 2019). Les principaux mécanismes à l'origine des dégradations sont connus mais il n'y a cependant pas consensus sur l'importance relative de chaque mécanisme sur le comportement mécanique des pierres soumises à un incendie. Par ailleurs, les phénomènes de détérioration des monuments en pierre par cycles de gel-dégel constituent un autre exemple des problématiques que peuvent engendrer des expositions à des conditions environnementales sévères. Ces différentes sollicitations thermo-hydro-mécaniques à basse et haute température mettent en jeu des phénomènes de changement de phases, des problématiques de déformations thermiques différentielles et de transferts hydriques.

Les objectifs.

Force est de constater que, pour bien préserver, il est nécessaire de mieux cerner les causes et les mécanismes précis de la dégradation des pierres. Dans cette logique de faciliter le diagnostic sur l'altération des monuments anciens, il est donc primordial de parfaire nos connaissances sur l'influence des propriétés microstructurales et minéralogiques sur la dégradation des propriétés mécaniques en relation avec des figures d'altérations des matériaux. Afin d'obtenir différents états d'altération de ces pierres de construction, différents processus de vieillissement accélérés sont couramment rencontrés dans la littérature. Cependant, deux types de sollicitations thermiques sévères sont toutefois privilégiés dans notre étude, à savoir les hautes températures (incendie) et les cycles de gel-dégel.

Les objectifs de cette thèse consistent donc en deux thématiques à la fois distinctes, mais aussi complémentaires. La première partie innovante de ces travaux concerne l'étude du comportement à hautes températures de ces pierres de construction utilisées dans le patrimoine bâti. En ce sens, une large campagne expérimentale doit permettre la caractérisation de l'évolution des propriétés (minéralogique, microstructurale, physique, mécanique, thermique, hydrique) de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des cycles de chauffage-refroidissement à différents niveaux de haute température. Par ailleurs, des essais réalisés à chaud doivent conduire à l'identification des mécanismes élémentaires qui régissent la stabilité thermo-chimique et thermo-mécanique jusqu'à de très hautes températures (1050 °C). La seconde partie correspond à poursuivre les travaux déjà initiés par [Walbert, 2015] sur l'endommagement par gel-dégel des pierres de construction. De nouvelles pierres sont intégrées à ce projet doctoral afin d'étendre la gamme des propriétés intrinsèques des matériaux et d'étudier leur influence sur la cinétique d'altération vis-à-vis d'une sollicitation thermo-hydrique à basse température.

Les résultats attendus de cette thèse, doivent faciliter le diagnostic des ouvrages et biens patrimoniaux en pierre ayant subi une altération par incendie, ou par phénomène cyclique de gel-dégel. Les enjeux sont de deux ordres : il s'agit d'une part de pouvoir évaluer les conséquences de ces exposition sévères sur la tenue structurelle de l'ouvrage, et d'autre part de déterminer les conséquences sur sa durabilité face à de futures agressions environnementales.

L'environnement de travail.

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre d'une thèse de doctorat, initiée en Octobre 2016, et qui bénéficie d'un financement de la *Fondation des Sciences du Patrimoine*. La FSP est une fondation partenariale placée sous le haut patronage du ministère de la Culture, initialement créée pour assurer la gouvernance du LabEx (Laboratoire d'Excellence) Patrima et de l'EquipEx (Equipement d'Excellence) Patrimex. La FSP a pour ambition de structurer et de financer la recherche autour du patrimoine culturel matériel, avec trois axes : la connaissance

intime du patrimoine, l'amélioration des procédés de conservation et de restauration, et l'amélioration des techniques de diffusion des connaissances. Les activités de recherche expérimentale ont été menées pour une grande partie au sein du Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC), rattaché à l'Université de Cergy-Pontoise (UCP), mais aussi au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) du Ministère de la Culture et de la Communication.

Le plan du manuscrit.

Ce manuscrit de thèse est composé de trois parties (A, B, C), qui comprennent chacune deux chapitres. La première partie A permet d'introduire le sujet en dressant un état de l'art à ce jour, puis les problématiques soulevées et les objectifs de l'étude. La deuxième partie B consiste à décrire la démarche expérimentale et les protocoles suivis durant cette thèse. De plus, les résultats de la caractérisation des propriétés des différentes pierres de l'étude à l'état sain sont présentés. La troisième partie C discute des résultats obtenus concernant l'endommagement des pierres de construction face à des sollicitations thermiques sévères.

Chapitre I. Un état de l'art concernant la détérioration des pierres de construction exposées à de hautes températures est proposé. La première sous-partie met en avant l'influence de la minéralogie des pierres sur leur comportement à hautes températures. La seconde sous-partie présente ensuite les conséquences d'une élévation de température sur la modification des principales propriétés des pierres.

Chapitre II. Une revue bibliographique concernant l'altération par phénomène de gel-dégel des pierres de construction est exposée. Une première sous-partie aborde les différentes théories pouvant expliquer les mécanismes d'endommagement de matériaux poreux par gel-dégel. Une seconde sous-partie synthétise l'évolution des propriétés intrinsèques des pierres soumises à des cycles artificiels de gel-dégel

Chapitre III. Le principe de fonctionnement des différentes techniques utilisées durant cette thèse, permettant la caractérisation expérimentale des propriétés intrinsèques des pierres, est présenté avec les protocoles suivis lors de la conduite des essais. De plus, les deux campagnes expérimentales visant à reproduire une sollicitation à des conditions thermiques sévères, hautes et basses températures, sont détaillées.

Chapitre IV. Les résultats de l'étude des différentes pierres à l'état sain sont discutés. Les propriétés pétrographiques, microstructurales, mécaniques et de transfert sont exposés, puis font l'objet d'une analyse statistique avancée.

Chapitre V. Le comportement à hautes températures des pierres de construction est abordé. Ce chapitre se compose de trois sous-parties. La première vise à identifier les mécanismes

élémentaires au cours du chauffage et refroidissement en réalisant des mesures à chaud. La seconde s'intéresse à l'évolution des propriétés résiduelles des pierres après une exposition à des cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 800 °C. La troisième présente les résultats d'une simulation numérique qui tend à reproduire les effets d'un incendie sur le développement de l'endommagement à travers l'épaisseur d'un mur.

Chapitre VI. L'altération des pierres de construction par phénomène cyclique de gel-dégel est investiguée. Ce chapitre contient quatre sous-parties. La première aborde la réponse thermique d'éprouvettes à différents état de saturation lors de cycles de gel-dégel. La seconde présente l'influence de cycles de gel-dégel sur l'évolution des propriétés des pierres. La troisième détaille le développement d'un modèle statistique qui permet l'estimation de la sensibilité au gel-dégel de pierres en se basant sur ses propriétés intrinsèques et des paramètres environnementaux. La quatrième analyse les transferts thermiques opérant à travers l'épaisseur d'une dallette de pierre dont une seule face est exposée aux variations cycliques de températures.

Les conclusions de ces travaux de recherche sont avancées. Elle reprennent les interrogations abordées dans les conclusions des Chapitre I et II. L'ensemble des résultats ainsi que leurs interprétations permettent de proposer des perspectives dans la suite de ces travaux.

Partie A. Etude bibliographique

Sommaire

Chapitre I Altération par les hautes températures des pierres de construction .....- 9 -

I.1. Influence de la minéralogie sur le comportement à hautes températures des pierres....- 12 -

I.2. Evolution des propriétés des pierres sous l'effet de hautes températures .....- 26 -

I.3. Conclusion et objectifs.....- 43 -

Chapitre II Alteration des pierres de construction par phénomène de gel-dégel ...- 47 -

II.1. Aspect phénoménologique de la détérioration des pierres par le gel-dégel.....- 48 -

II.2. Evolution des propriétés des pierres après des cycles de gel-dégel .....- 60 -

II.3. Conclusion et objectifs.....- 70 -

Chapitre I

Alteration par les hautes températures des pierres de construction

L'incendie s'inscrit depuis longtemps comme l'un des risques majeurs de détérioration des monuments historiques en France (Cathédrale de Strasbourg, 1870 ; Cathédrale de Reims, 1914) et à l'étranger, et demeure une menace constante de nos jours (Cathédrale Notre-Dame de Paris, 2019).

Le Tableau I.0-1 présente quelques exemples de monuments historiques Français et étrangers ayant subi un incendie dévastateur ces dernières années. L'actualité récente avec l'incendie de Notre-Dame de Paris (cf. Figure I.0-1) rappelle que le patrimoine bâti national n'est pas épargné par les situations d'incendie, et que les conséquences peuvent être dramatiques sur le plan humain, culturel et financier.

Tableau I.0-1 - Liste (non exhaustive) par ordre chronologique de monuments historiques en pierre, ayant subi un incendie au cours des 30 dernières années

France *		A l'étranger	
1994	Palais du Parlement de Bretagne	1992	Château de Windsor
1997	Palais de Chaillot, Paris	1992	Bibliothèque de Sarajevo
2003	Château de Lunéville	1994	Théâtre du Liceo, Barcelone
2013	Hôtel de Ville de La Rochelle	1996	Opéra La Fenice de Venise
2013	Hôtel Lambert, Paris	2018	Musée National du Brésil
2015	Basilique Saint-Donatien de Nantes		
2019	Cathédrale Notre-Dame de Paris		(* classés MH)

Figure I.0-1 - (a), (b) Incendie de la Cathédrale Notre-Dame de Paris, 15 Avril 2019 ; (c) Incendie du Château de Lunéville, 2 Janvier 2003 : avant/pendant

Chaque année, ce sont pas moins de 250 000 incendies domestiques qui sont déclarés en France, soit un départ de feu toutes les 2 minutes (cf. Tableau I.0-2) Ces chiffres sont en constante progression, avec une multiplication par deux du nombre de cas signalés sur les 20 dernières années. Le bilan humain de ces incendies est conséquent avec 10 000 victimes par an, dont 800 décès. De plus, des travaux de restauration longs et fastidieux moyennant plusieurs dizaines de millions d'euros sont souvent nécessaires afin de sauver les monuments historiques concernés. Le coût total des opérations de restauration de la Basilique de Nantes devrait s'élever à 10 millions d'euros lorsque les travaux seront terminés en 2021, après 6 années passées, tandis que 21 millions d'euros ont été engagés pour les six années de travaux prévues pour la restauration de l'Hôtel de Ville de La Rochelle.

Les causes d'incendies sont nombreuses, bien que la majeure partie de celles-ci a une origine humaine. Ainsi, le départ de feu du château de Lunéville (2003) serait lié à une maladresse d'un ouvrier lors de travaux de maintenance. En Italie, deux électriciens sont soupçonnés d'avoir mis le feu au théâtre La Fenice pour éviter de payer des pénalités liées à un retard de travaux. Par

ailleurs, les autres causes d'incendies de natures accidentelles touchant les monuments historiques sont principalement des problèmes électriques ou de cheminée (cf. Figure I.0-2).

Tableau I.0-2 - Statistiques des incendies domestiques en France en 2018, d'après planetscope.com (dernière consultation le 04/12/2019)

Nombre d'incendies domestiques	263 000/an
Un incendie se déclenche	toutes les 2 min
Nombre de victimes	10 000
Nombre de décès	800
Coût global engendré	1,3 milliard d'€

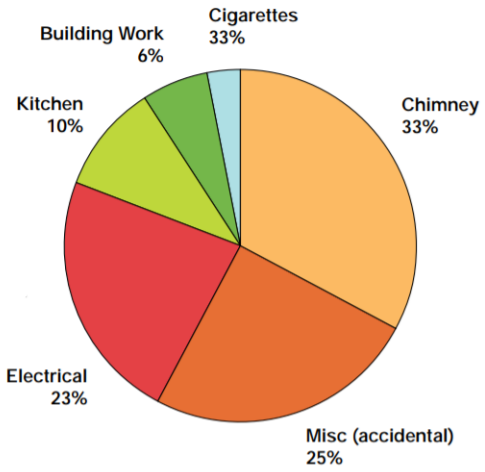


Figure I.0-2 - Causes des incendies accidentels survenus dans des monuments historiques britanniques sur la période Janvier 2002 / Juin 2006 - (les incendies criminels et ceux dont l'origine n'a pas été identifiée ne sont pas pris en considération dans ce diagramme), d'après [Kidd, 2010]

La détérioration du patrimoine bâti par de hautes températures à la suite d'un incendie peut se présenter sous différentes formes. La Figure I.0-3 correspond à des photos prises après l'incendie d'un monument historique français ayant engendré des fissurations, des pertes de matière causées par éclatement, ou bien encore un changement de couleur de la pierre altérée.

Dans un contexte de préservation durable du patrimoine bâti, des recherches sur la compréhension des mécanismes d'altération des pierres de constructions en condition incendie s'imposent naturellement. Il apparaît primordial d'identifier les paramètres régissant le comportement thermo-mécanique des pierres de construction, mais aussi d'améliorer le diagnostic de l'endommagement des pierres ayant subi un incendie.

Figure I.0-3 - Constat post-incendie des formes d'altération de la pierre de l'ancienne grange aux dimes, Perrières (14), France - Décembre 2013 : (1) fissuration ; (2) desquamation ; (3) altération chromatique ; (4) écaillage/éclatement

Ainsi, ce Chapitre I propose un état de l'art concernant la détérioration de ces matériaux de construction lorsqu'ils sont exposés à de hautes températures. La première partie met en avant l'influence de la minéralogie des pierres sur leur comportement à hautes températures. La seconde partie présente ensuite les conséquences d'une élévation de température sur la modification des principales propriétés des pierres. Pour finir, les objectifs et l'orientation des travaux de cette thèse sont discutés en conclusion.

I.1. Influence de la minéralogie sur le comportement à hautes températures des pierres

I.1.1. Modifications minéralogiques des minéraux constitutifs

I.1.1.1. Transformations physico-chimiques

Les pierres naturelles sont des matériaux formés par des minéraux. Ainsi, pour comprendre le comportement à hautes températures des pierres, il est nécessaire d'aborder le comportement

thermique des minéraux constitutifs de ces pierres. Pour se faire, nous nous intéressons à l'identification des processus physico-chimiques par différentes analyses thermiques, des principaux minéraux constituant les pierres de construction. Dans cette partie, il convient de signaler que nous limitons volontairement la description du comportement thermique des minéraux à ceux qui sont susceptibles d'être rencontrés dans le cadre de notre étude.

La **calcite** est un minéral chimique composé de carbonate naturel de calcium de formule $CaCO_3$. Elle est chimiquement stable jusqu'à une température voisine de 700 °C. A partir de cette température, la réaction de décarbonatation (cf. équation 1.1) conduit à la libération de CO_2 et de CaO qui, en contact avec l'eau, va se réhydrater pour donner de la portlandite $Ca(OH)_2$ (cf. équation 1.2). La décomposition de la calcite est identifiée par un pic endothermique et associée à une perte de masse de l'ordre de 44 % lorsque la réaction est terminée vers 900 °C (cf. Figure I.1-1).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1.1)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (1.2)$$

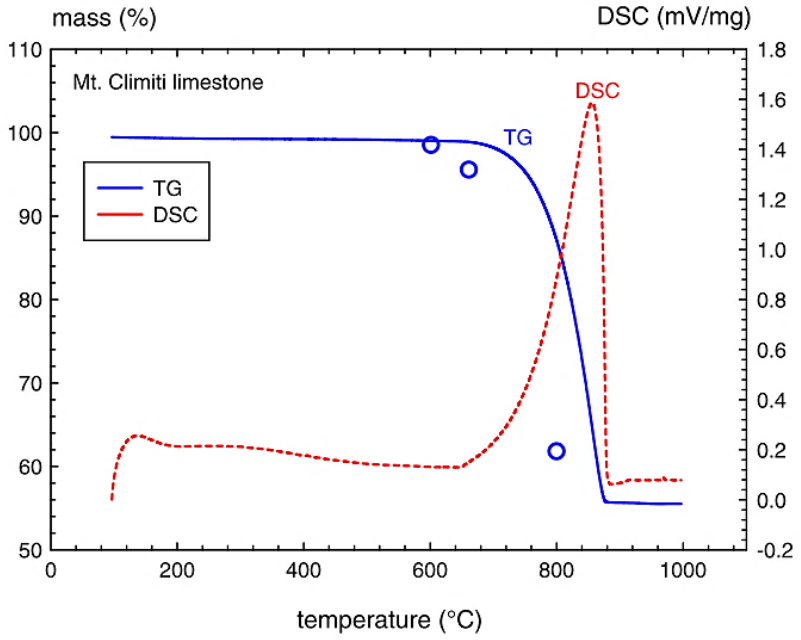


Figure I.1-1 - Courbes ATG-DSC d'une pierre calcaire, d'après [Heap et al., 2013]

La perte de masse d'une pierre calcaire, liée à la décarbonatation de la calcite, est proportionnelle à sa teneur en $CaCO_3$. La Figure I.1-2 établit une relation linéaire entre la perte de masse obtenue par analyse ATG, et la teneur en calcite de granulats calcaires issus d'une étude de [Robert & Colina, 2008].

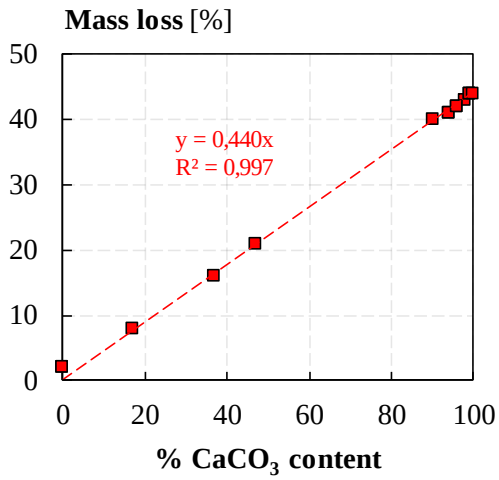


Figure I.1-2 - Influence de la teneur en calcite sur la perte de masse, basé sur les données de [Robert & Colina, 2008]

De nombreux auteurs [Razafinjato, 2015; Sippel et al., 2007; Xing, 2011], à travers des analyses de diffraction des rayons X réalisées sur des échantillons de calcaires chauffés à une température minimale de 750 °C et allant jusqu'à 1000 °C, ont permis de mettre en avant la forte diminution de la calcite et l'apparition de portlandite, résultant de la réhydratation de la chaux formée (cf. Figure I.1-3). De plus, cette réaction (cf. équation 1.2) s'accompagne d'une augmentation de volume important pouvant conduire à un état de fissuration avancé [Chakrabarti et al., 1996].

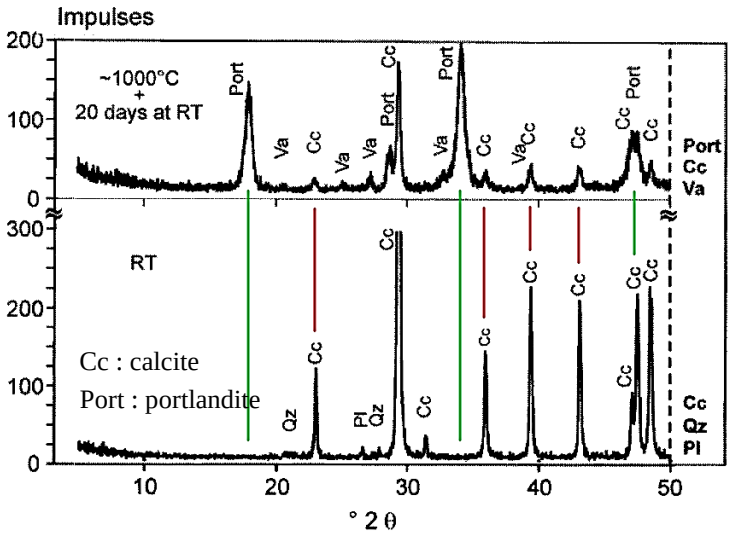


Figure I.1-3 - Comparaison des diffractogrammes DRX réalisés sur une pierre calcaire : à l'état sain (RT) et après chauffage à 1000 °C (conservée à température ambiante pendant 20 jours), d'après [Sippel et al., 2007]

La **dolomite** est une espèce minérale formée de carbonate de calcium et de magnésium de formule chimique $CaMg(CO_3)_2$. Elle présente une stabilité chimique légèrement différente de celle

de la calcite. En effet, la réaction de décomposition peut commencer dès 650 °C et se déroule en deux temps comme le montrent les deux pics endothermiques des granulats 4L et 4R (cf. Figure I.1-4). Le premier pic correspond à la décomposition de la dolomite tandis que le second pic est lui associé à la décomposition de la calcite. Les pertes de masse résultant de la décomposition de la dolomite se situent dans le même ordre de grandeur que celles de la décarbonatation de la calcite (45 %).

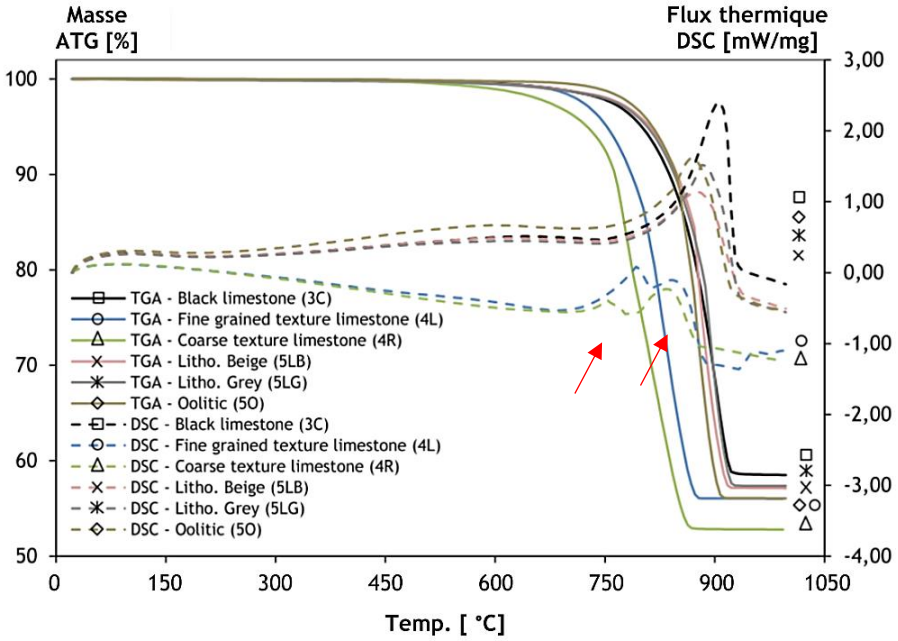


Figure I.1-4 - Courbes ATG-DSC de granulats calcaires, d'après [Razafinjato et al., 2013]

La brucite $Mg(OH)_2$ est le minéral issu de la décomposition de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ (équation 1.3) puis de l'hydratation de la périclase MgO au contact de l'humidité de l'air, suite au refroidissement (équation 1.4).

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CO_2 + CaCO_3 \rightarrow MgO + CaO + 2\ CO_2 \quad (1.3)$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (1.4)$$

Le **quartz** est une espèce minérale du groupe des silicates, composé de silice, et de formule chimique SiO_2. La Figure I.1-5 témoigne de la stabilité des différents polymorphes en fonction de la pression et de la température. À pression atmosphérique, la silice se présente sous la forme de quartz-α jusqu'à 573 °C, puis sous la forme de quartz-β jusqu'à 870 °C. Ce changement de phase est réversible et est associé à un changement de réseau cristallin : le quartz-α cristallise dans le système rhomboédrique tandis que le quartz-β cristallise dans le réseau hexagonal. Les analyses ATG-DSC menées sur des granulats siliceux [Razafinjato et al., 2013] ne témoignent pas d'une perte de masse significative (<1 %). Cependant, un faible pic endothermique peut être observé à 573 °C, température de transition de phase du quartz.

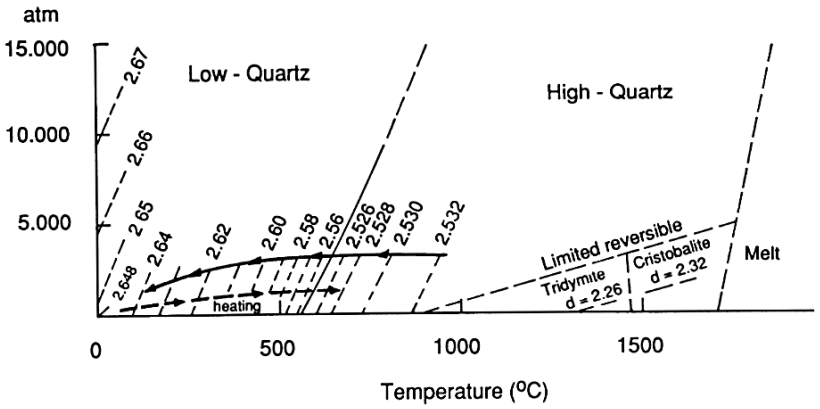


Figure I.1-5 - Diagramme de phase de la silice, d'après [Winkler, 1997]

La **goethite** est une forme hydratée d'oxyde de fer FeO(OH). Ce minéral est stable chimiquement jusqu'à 250 °C, température à laquelle se produit la réaction de déshydratation de la goethite pour former de l'hématite α-$Fe2O_3$ (équation 1.5).

$$2\alpha\text{ - FeO - OH} \rightarrow \alpha - Fe_2O_3 + H_2O \tag{1.5}$$

Cette réaction est associée à un pic endothermique et s'accompagne d'une perte de masse pouvant atteindre 10 % (cf. Figure I.1-6). Cependant, l'identification par analyse thermique de la goethite, à travers sa réaction de déshydratation, peut s'avérer complexe selon son degré de cristallisation. Néanmoins, sa présence initiale peut être vérifiée visuellement car la formation d'hématite, par chauffage au-delà de 250 °C, s'accompagne généralement d'un rougissement de l'échantillon, appelé phénomène de rubéfaction.

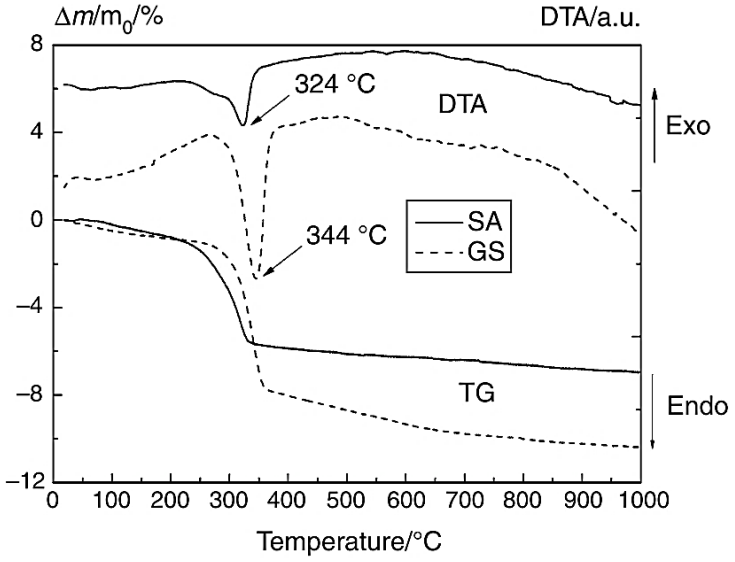


Figure I.1-6 - Courbes ATG-DSC de deux matériaux contenant de la goethite, d'après [Gialanella et al., 2010]

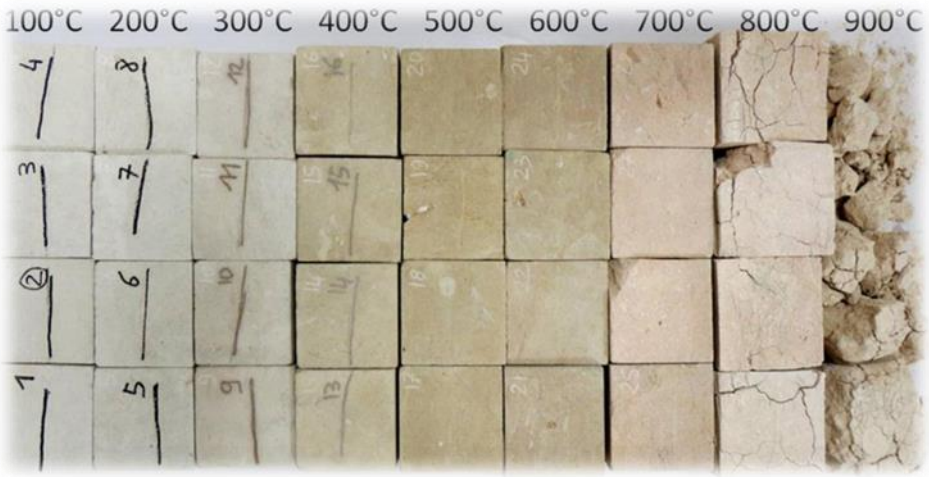
I.1.1.2. Changements de couleur associés

Une exposition à de hautes températures peut entraîner un changement de couleur de la pierre. En effet, certains minéraux présents dans le matériau, peuvent témoigner d'un changement de couleur associé à une transformation minéralogique.

Ainsi, depuis quelques années, des analyses colorimétriques sur divers matériaux ayant subi un incendie se développent dans un but d'améliorer le diagnostic post-incendie et plus précisément, d'évaluer la température maximale atteinte par l'ouvrage. Dès lors, on peut citer un exemple d'application directe sur du béton après l'incendie du tunnel du Mont-Blanc, où des mesures ont été réalisées sur des carottes cylindriques afin d'estimer les températures atteintes selon la profondeur du béton exposé [LCPC, 2005]. Cette méthode d'évaluation non-destructive est aussi largement employée pour les pierres ayant été exposées à de hautes températures [W. S. González-Gómez et al., 2015; Hajpál & Török, 2004; Ozguven & Ozcelik, 2013; Pires et al., 2014; Török & Hajpál, 2005]. Le principe de cette méthode est de comparer la couleur d'une pierre ayant subi un incendie, à des échantillons de la même pierre ayant été chauffés à différents niveaux de température en laboratoire (cf. Figure I.1-6). La pierre conserve la couleur qui correspond à la plus forte température atteinte. De plus, l'établissement direct de relations entre changements de couleur et l'évolution des performances mécaniques doit permettre une estimation fiable de la température atteinte par le matériau, et d'ainsi évaluer le niveau d'altération de la pierre.

Les études menées sur les pierres par les différents auteurs cités ci-dessus ont permis d'établir les principaux changements de couleurs susceptibles d'être rencontrés par nos matériaux étudiés durant cette thèse. En effet, la présence d'oxydes de fer (hématite) peut être aisément observable à l'œil nu grâce à sa couleur rougeâtre. Ainsi, des pierres contenant de la goethite à l'état sain, sont susceptibles de rougir (**phénomène de rubéfaction**) lorsqu'elles seront chauffées à des températures supérieures à 250 °C. Ce changement de couleur a été notamment observé expérimentalement sur des grès chauffés jusqu'à 900 °C par [Hajpál & Török, 2004]. Les pierres calcaires contenant de la calcite présentent quant à elles, une évolution du changement de couleur en deux phases : un assombrissement de l'échantillon vers une couleur gris sombre, témoignant du début de la décarbonatation (observable dès 600 °C) et se traduisant par une forte diminution du paramètre L* (cf. III.3.6), puis de l'apparition d'une couleur beaucoup plus pure et tendant vers le blanc [W.S. González-Gómez et al., 2015; Winkler, 1997]. Ce dernier phénomène observé dès 800 °C est expliqué par la formation de chaux, résultant de la décomposition de la calcite [Ozguven & Ozcelik, 2013]. L'évolution générale du changement de couleur total ΔE^* d'une pierre calcaire contenant exclusivement de la calcite, se traduit donc par un pic important à 600 °C, puis d'une diminution pour revenir à des valeurs similaires à celles de l'état sain.

(a)



(b)

	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
L*	86.5 ±1.3	85.3 ±1.7	83.0 ±1.3	78.8 ±3.0	72.9 ±1.3	71.2 ±1.59	75.3 ±2.4	80.3 ±3.1	84.2 ±2.2
a*	-1.0 ±0.2	-1.1 ±0.2	-0.1 ±0.2	1.3 ±0.4	2.2 ±0.3	2.2 ±0.3	2.9 ±0.5	3.2 ±0.5	-0.3 ±0.4
b*	7.9 ±0.9	9.0 ±0.5	10.4 ±0.5	12.7 ±1.0	16.3 ±0.7	15.2 ±0.6	14.0 ±1.0	12.8 ±1.0	14.4 ±1.1

Figure I.1-7 - Changements de couleur d'échantillons soumis à différents traitements thermiques : application directe à un diagnostic post-incendie de pierres du Château de Chambord - (a) Aspect visuel du changement de couleur sur des échantillons en laboratoire ; (b) Variations des paramètres colorimétriques L, a*, b* en fonction de la température, d'après* [Hughes & Howind, 2016]

I.1.2. Dilatation thermique

I.1.2.1. Spécificités des différents minéraux

Une élévation de température entraîne une déformation de la pierre, causée par la dilatation ou bien la contraction des minéraux constitutifs. Des phénomènes d'incompatibilité de déformation surviennent alors, lorsque l'ordre de grandeur des dilatations thermiques n'est pas la même suivant les minéraux [Somerton, 1992]. On parle alors de **dilatations différentielles**, causées par la présence de plusieurs types de minéraux dans la pierre, et par l'anisotropie de la dilatation thermique des minéraux. Ce phénomène thermique apparaît comme l'une des sources principales de l'endommagement mécanique affectant les pierres. Il est alors primordial de s'intéresser au comportement des différents minéraux présents dans les pierres.

De façon générale, le coefficient de dilatation volumique des pierres varie entre 15 et 33 $\times 10^{-6}$ K^{-1} à température ambiante. Pour les pierres isotropes, sa valeur peut être estimée comme étant égale à trois fois la valeur du coefficient de dilatation linéaire. Cependant, il est important de noter que le coefficient de dilatation thermique linéaire varie en fonction de la température et

que son évolution n'est pas forcément linéaire. Le Tableau I.1-1 présente les valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire des principaux minéraux selon leur axe cristallographique, tandis que la Figure I.1-8 représente l'évolution de leur déformation thermique jusqu'à 700 °C.

Mineral	Linear thermal expansion coefficient (K^{-1})		Temp range (°C)
	Parallel to c-axis	Perpendicular to c-axis	
Calcite	25.1×10^{-6}	-5.6×10^{-6}	0–85
Dolomite	25.8×10^{-6}	6.2×10^{-6}	24–700
Quartz	7.7×10^{-6}	13.3×10^{-6}	0–80

Tableau I.1-1 - Coefficient de dilatation thermique linéaire des principaux minéraux, d'après [Steiger et al., 2014]

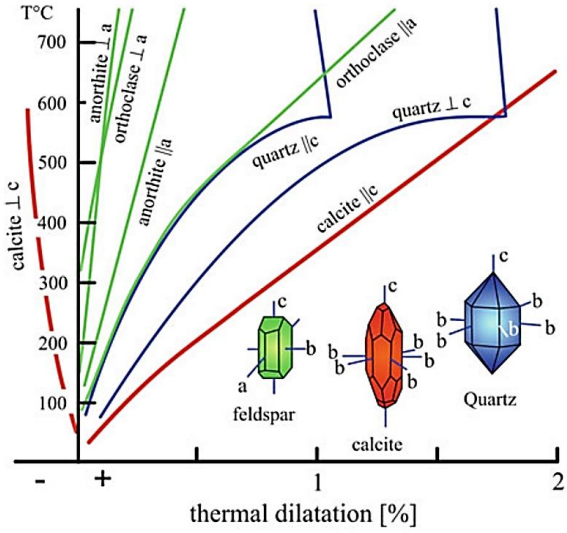


Figure I.1-8 - Déformation thermique linéaire des principaux minéraux, d'après [Steiger et al., 2014]

La **calcite** est un minéral dont le comportement est spécifique puisque sa dilatation linéaire parallèlement à l'axe c est d'environ 2 % à 600 °C, tandis que perpendiculairement à cet axe, il s'agit d'une contraction de l'ordre de - 0,22 % [Homand-Etienne, 1986]. Par conséquent, des pierres contenant de la calcite comme les marbres, sous forme de cristaux jointifs sans matrice, sont les plus sensibles lors de cycles thermiques et peuvent présenter une décohésion granulaire de la matrice. Ceci est le résultat d'une concentration de contraintes thermiques induites aux joints de grains et qui mènent à la détérioration et fissuration du matériau (cf. Figure I.1-9). De ce fait, les pierres dolomitiques apparaissent comme plus résistantes aux cycles thermiques, puisque leurs cristaux se dilatent uniquement et ne présentent pas de caractère contractant selon un axe cristallographique, malgré une certaine anisotropie (cf. Tableau I.1-1).

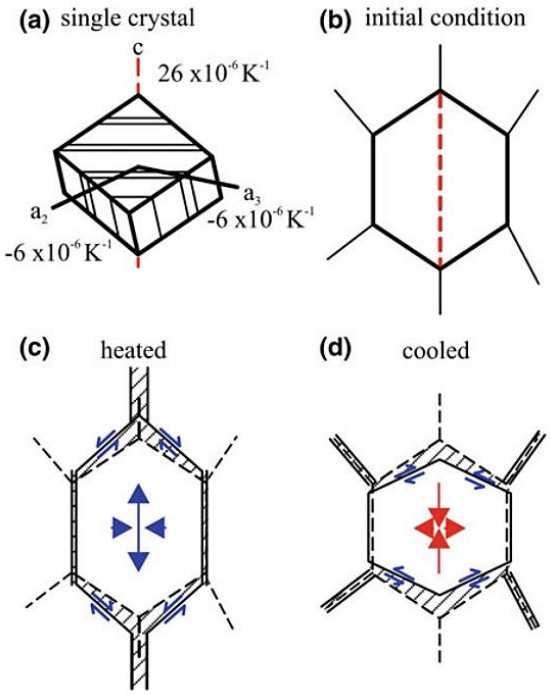


Figure I.1-9 - Schéma illustrant les mécanismes (irréversibles) d'altération de la calcite par un cycle de chauffage-refroidissement : (a) anisotropie d'un cristal de calcite lors du chauffage ; cristal de calcite à différents états : (b) à l'état sain ; (c) lors du chauffage ; (d) après refroidissement, d'après [Steiger et al., 2014]

Le **quartz** est un minéral présentant un comportement thermique bien spécifique. À la pression atmosphérique, il subit un changement de phase à 573 °C en passant d'un état α à un état β. Cette transformation facilitée par la similitude cristallographique de ces deux variétés de quartz est parfaitement réversible. Néanmoins, sa dilatation thermique est anisotrope : elle est environ deux fois plus forte suivant une direction perpendiculaire à l'axe c. De plus, l'évolution générale de la déformation thermique se décompose en deux phases : une dilatation évolutive jusqu'à 573 °C, puis une stabilisation et stagnation de la déformée.

I.1.2.2. Dilatation thermique de différentes roches

Comme évoqué précédemment (cf. I.1.2.1), la **composition minéralogique** de la pierre joue un rôle prépondérant sur sa déformation thermique. En effet, si les constituants sont multiples (pierres polyminérales) et leurs déformations thermiques anisotropes, il en résulte des déformations thermiques différentielles qui favorisent la formation de fissures [Homand-Etienne, 1986]. Cependant, il existe d'autres paramètres liés à la microstructure initiale des pierres qui vont influencer leur comportement de déformation thermique.

La Figure I.1-10 présente la dilatation thermique linéaire de différentes pierres dont les principales caractéristiques (composition minéralogique, taille des grains, module d'élasticité,

masse volumique et porosité) sont reprises dans la Figure I.1-11. L'évolution générale de la déformation apparaît similaire, mais met en avant néanmoins des amplitudes de dilatation bien différentes : jusqu'à 1,6 % pour certaines pierres, contre à peine 0,5 % pour d'autres à une température de 500 °C.

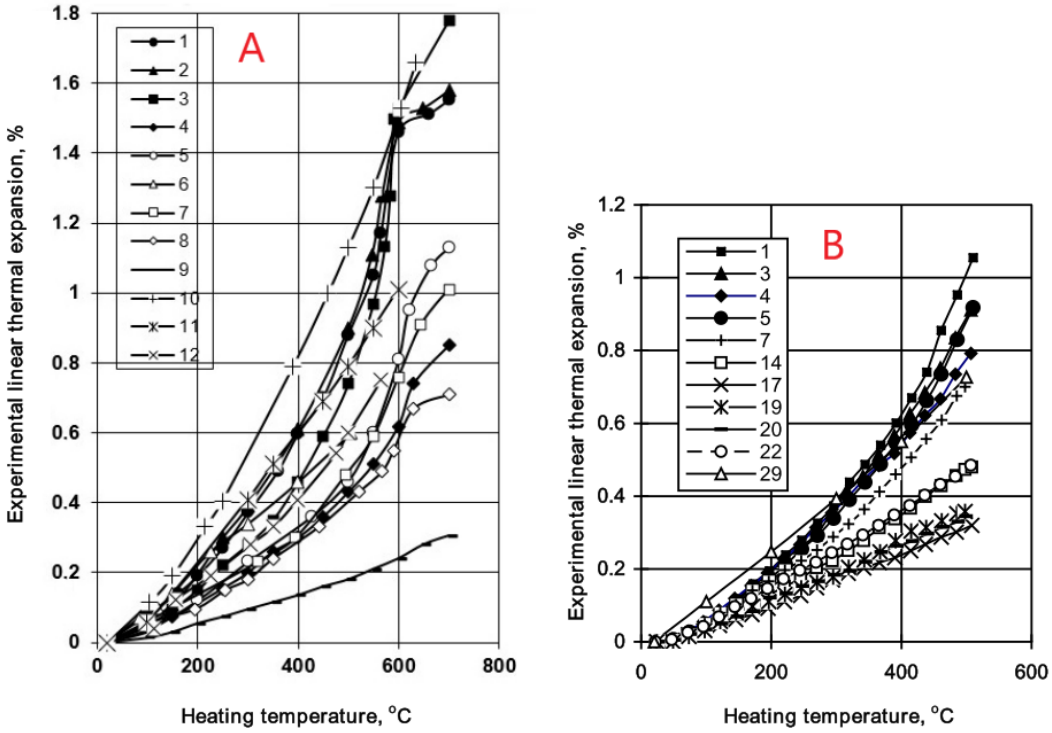


Figure I.1-10 - Dilatation thermique linéaire de différentes pierres présentées dans la Figure suivante (cf. Figure I.1-11), d'après [Denisov & Sprince, 2018]

	Rock	Minerals in rock composition and their content by volume	Average size of grains, mm	Elasticity modulus*, 10^4 MPa	Density, kg/m^3	Porosity, %
1	Biotitic granite	Quartz – 31%; Plagioclase No. 26 – 36%; Potassic feldspar – 26%, Biotite – 7%.	0.23	7.4	2650	0.33
2	Granite- aplite	Quartz – 26%; Plagioclase No. 7 – 47%; Potassic feldspar – 25%, Biotite – 2%.	0.27	3.3	2570	1.09
3	Granodiorite	Quartz – 24%; Plagioclase No. 25 – 46%; Potassic feldspar – 15%, Biotite – 10%, Hornblende – 5%.	0.80	3.5	2680	0.74
4	Diorite	Plagioclase No. 12 – 65%; Amphibole – 30%; Magnetite – 5%.	0.1	8.5	2810	2.21
5	Gabbro-dolerite	Plagioclase No. 23 – 55%; Pyroxene – 36%; Amphibole – 6%; Magnetite – 3%.	0.24	12.2	2990	0.86
A 6	Hornblendite	Amphibole – 77%; Biotite – 23%.	0.1	(10)**	3000	-
7	Andesit-dacitic porphyrite	Quartz – 20%; Plagioclase No. 12 – 30%; Potassic feldspar – 20%, Calcite – 15%, Hematite – 10%, Biotite – 7%.	0.04	5.8	2510	6.7
8	Diabase	Plagioclase №65 – 37%; Pyroxene – 32%; Magnetite – 12%; Glass – 15%.	0.04	(8)**	2870	-
9	Olivinic basalt	Plagioclase №60 – 40%; Pyroxene – 30%; Olivine – 10%; Magnetite – 5%.Glass – 15%.	0.08	2.4	2710	4.5
10	White marble	Calcite – 100%.	0.65	7.0	2700	0.42
11	Dark gray marble	Calcite – 95%; Carbon black – 5%.	0.05	5.5	2730	0.22
12	Magnetite ore	Magnetite – 80%; Chlorite – 20%	0.02	(27)**	4950	-
1	Granite coarse-grained	Quartz – 25%; Microcline – 50%; Oligoclase – 24%, Biotite – 1%.	0.5	1.9	2590	-
3	Granite medium-grained	Quartz – 30%; Microcline – 40%; Oligoclase – 25%, mining - 5%.	0.2	5.89	2620	-
4	Granite-porphyry fine-grained	Quartz – 40%; Microcline – 30%; Oligoclase – 15%, Muscovite -15%.	0.05	3.15	2570	-
5	Granodiorite medium-grained	Quartz – 20%; Microcline – 10%; Oligoclase – 40%, Hornblende - 15%; Biotite - 15%.	0.2	3.4	2680	-
7	Liparite aphanitic	Quartz – 35%; Microcline – 33%; Oligoclase – 32%	0.005	5.77	2640	-
B 14	Gabbro medium-grained	Labrador - 60%; Diopside – 40%.	0.2	10.7	2970	15
17	Diabase close-grained vesicular	Labrador - 60%; Diopside – 39%, Ore minerals -1%	0.03	3.22	2540	-
19	Diabase close-grained poikilitic	Labrador - 45%; Olivine - 30%; Hornblende - 20%; Magnetite – 5%.	0.02	5.89	2760	-
20	Basalt close-grained	Labrador- 50%; Olivine - 30%; mining -10%, glass -10%.	0.01	5.94	2760	-
22	Peridotite medium-grained	Diopside - 15%; Olivine – 80, Ore minerals - 5%.	0.2	15.5	3300	-
29	Sandstone fine-grained	Quartz - 45%, fieldspar –45%, Ore minerals -10%.	0.03	1.98	2540	-

Figure I.1-11 - Caractéristiques des différentes pierres dont la déformation thermique linéaire est présentée dans la Figure précédente (cf. Figure I.1-10) : composition minéralogique, taille des grains, module d'élasticité, masse volumique et porosité

Ces différences peuvent être expliquées par la nature minéralogique, mais aussi par la **texture** et la **granularité** de la pierre [Lion, 2004].

Ainsi, plus la texture est homogène, et plus la fissuration se développe fortement. Les pierres à texture hétérogène sont moins sensibles à la température puisque qu'elles offrent plus de liberté à la dilatation des minéraux.

La granularité influence aussi la fissuration dans la mesure où les phénomènes de dilatations thermiques différentielles sont amplifiés avec la taille des grains. Plus la taille des grains est importante, et plus les pierres se dilatent fortement : ceci est observé sur les pierres de la Figure I.1-10/11 mais aussi à travers les valeurs de coefficient de dilatation thermique affichées dans la Figure I.1-12. Il est aussi intéressant de remarquer sur cette figure, l'influence de la nature minéralogique (dolomite et calcite) de ces pierres sur les valeurs de coefficient de dilatation thermique (cf. I.1.2.1).

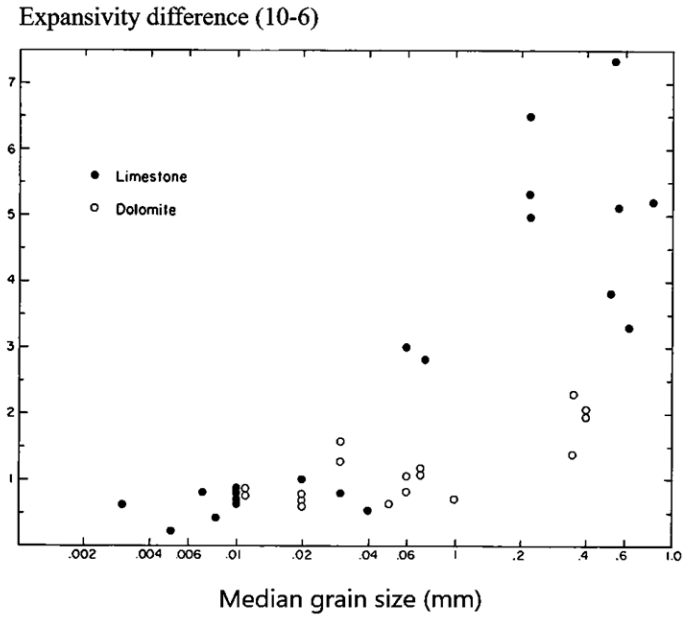


Figure I.1-12 - Influence de la taille des grains et de la nature minéralogique sur le coefficient de dilatation thermique linéaire, d'après [Harvey, 1967]

Enfin, la **porosité initiale** de la pierre influe sur son aptitude à accepter ou non la déformation thermique induite par les minéraux : plus la porosité est faible, et plus les pierres sont sensibles à la température (cf. Figure I.1-13). En effet, une porosité initiale faible (marbres par exemple) peut favoriser le développement de fissures, et ce même à des températures relativement faibles (de l'ordre de 100 °C) [Zeisig et al., 2002]. Au contraire, les pierres poreuses sont moins sensibles à la température puisqu'elles permettent une dilatation thermique des constituants plus librement [de Castro Lima & Paraguassú, 2004; Sippel et al., 2007].

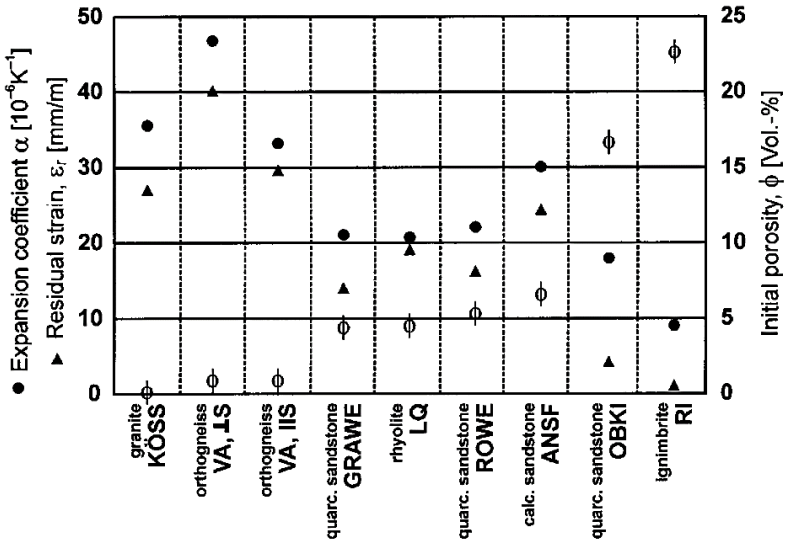


Figure I.1-13 - Comparaison du coefficient de dilatation thermique linéaire (moyenne), de la déformation thermique résiduelle et de la porosité initiale de différentes pierres chauffées jusqu'à 950 °C, d'après [Sippel et al., 2007]

I.1.2.3. Paramètres déterminants sur les déformations résiduelles induites

L'interaction des conditions expérimentales (vitesse de chauffage, température maximale atteinte, type de refroidissement) et des caractéristiques intrinsèques du matériau (minéralogie, porosité et fissuration initiales, texture et granularité) conduit généralement à une déformation thermique permanente. Cette déformation thermique résiduelle caractérise l'intensité de la fissuration thermique générée. En effet, tandis que le coefficient de dilatation thermique caractérise la réponse thermique du matériau vis-à-vis de cycles de chauffage-refroidissement, la déformation thermique résiduelle s'apparente elle davantage à la sensibilité thermique de la pierre.

La Figure I.1-14 détaille un exemple des différents comportements thermiques en terme de déformation qui peut exister (cf. Figure I.1-15), et ce pour une même nature de pierre : ici, un marbre. L'influence des caractéristiques intrinsèques de ces pierres, évoquées ci-dessus, conduisent à des différences de comportement bien prononcées entre ces trois pierres. Ainsi, des échantillons ont été préparés selon les trois axes pour chaque marbre, afin d'identifier la possible dépendance directionnelle de la déformation thermique. Les déformations thermiques sont enregistrées durant la phase de chauffage mais aussi de refroidissement dans un but de mettre en avant l'existence ou non d'une déformation résiduelle permanente. Les marbres (a) et (b) sont définis par une orientation et taille de grains non similaires, et affichent donc un comportement thermique totalement différent : le marbre (a) présente un caractère isotrope et une déformation résiduelle nulle, tandis que le marbre (b) est caractérisé par une faible dépendance directionnelle mais témoigne d'une déformation permanente après refroidissement. Le troisième marbre (c) est quant à lui totalement anisotrope mais n'amène à aucune déformation résiduelle après refroidissement.

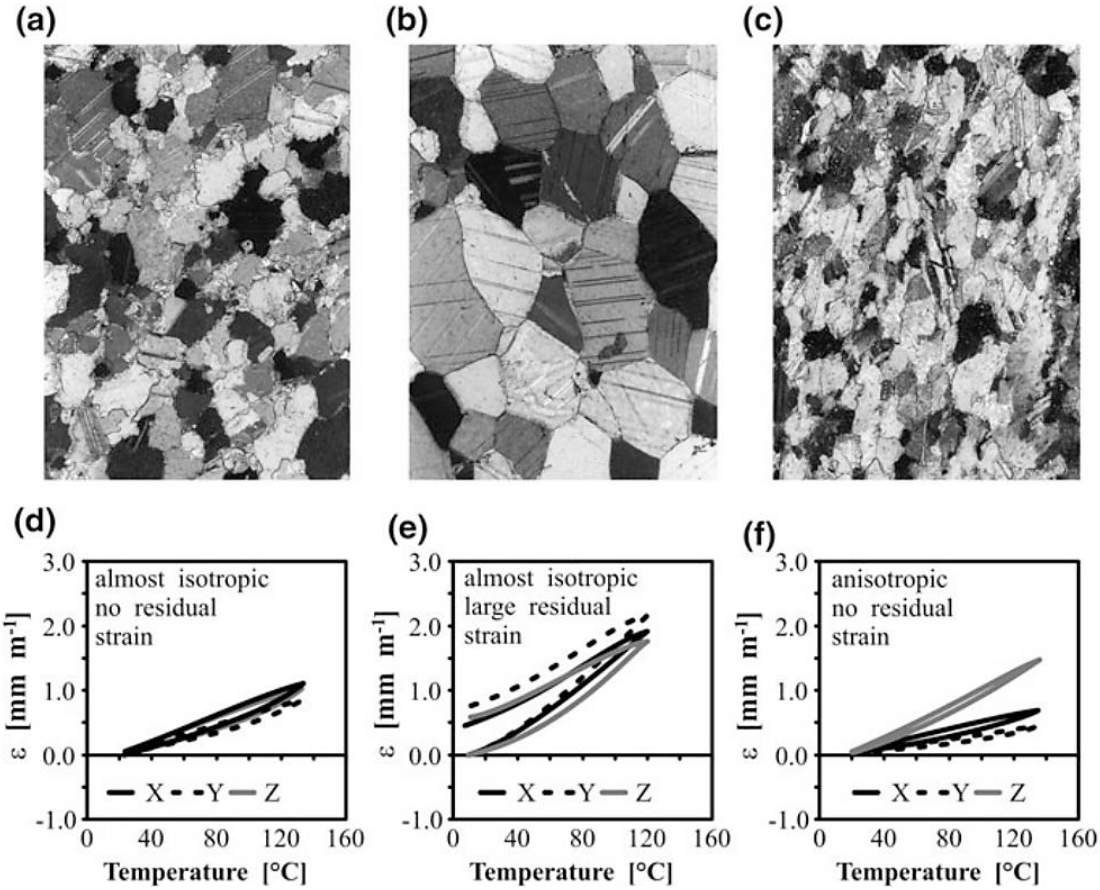


Figure I.1-14 - Comparaison et influence de l'anisotropie, de la texture et de la granularité sur la déformation thermique résiduelle de trois différents marbres, d'après [Steiger et al., 2014]

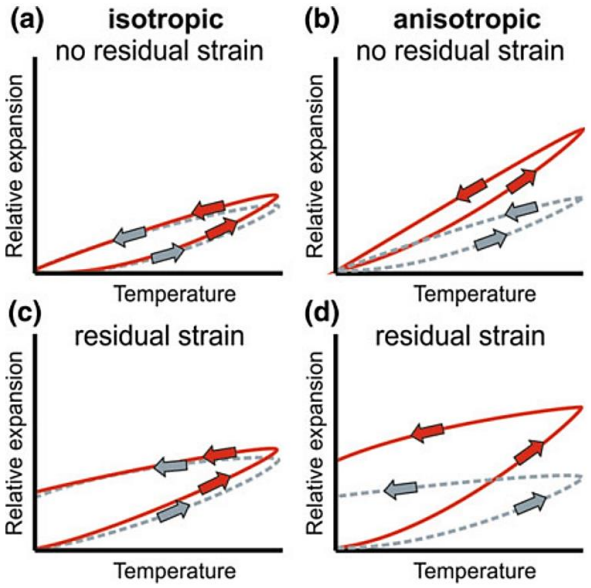


Figure I.1-15 - Schéma illustrant les différents comportements thermiques pouvant exister, vis-à-vis de la déformation résiduelle et de l'influence de l'anisotropie, d'après [Steiger et al., 2014]

Ces observations ont été confirmées par des études similaires qui ont montré l'influence de ces propriétés pétrophysiques initiales sur la déformation thermique résiduelle [de Castro Lima & Paraguassú, 2004; Homand-Etienne, 1986; Richter & Simmons, 1974; Sippel et al., 2007].

I.2. Evolution des propriétés des pierres sous l'effet de hautes températures

I.2.1. Propriétés microstructurales

I.2.1.1. Porosité totale

Dans leurs travaux de recherche, [Török & Hajpál, 2005] se sont intéressés à l'effet de hautes températures sur la modification minéralogique et l'évolution de propriétés physico-mécaniques de différentes pierres utilisées dans les monuments historiques. La Figure I.2-1 présente l'évolution en fonction de la température de la porosité totale accessible à l'eau de quatre pierres ayant des porosités initiales diverses s'étalant de 3 % à 23 %.

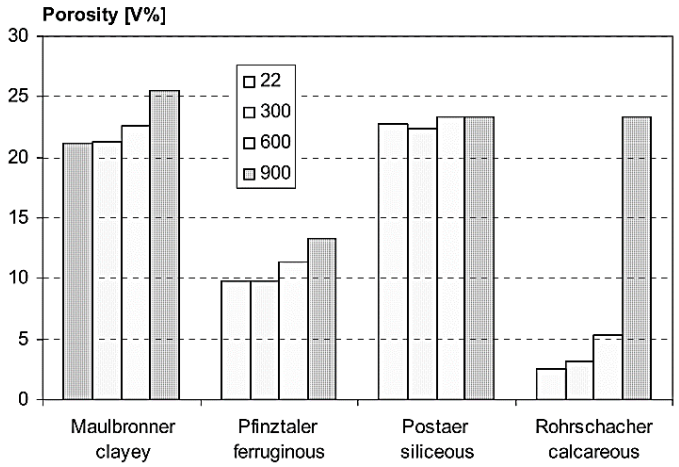


Figure I.2-1 - Evolution de la porosité totale de diverses pierres après traitements thermiques jusqu'à 900 °C, d'après [Török & Hajpál, 2005]

On observe une légère augmentation de la porosité en fonction de la température pour deux pierres, tandis que celle-ci est beaucoup plus prononcée pour les deux autres pierres, notamment après le traitement thermique à 900 °C : passage de 3 % à 23 % pour la pierre Rohrschacher. L'évolution de la porosité avec la température est dépendante de la stabilité structurelle de la pierre (fissuration) et est liée à la dilatation thermique des minéraux constitutifs [Razafinjato, 2015]. Ainsi, la pierre siliceuse Postaer ne démontre pas de modifications structurelles majeures tandis que les trois autres pierres sont sujettes à la création de nouvelles connexions entre les

pores, entrainant alors une élévation de la porosité à travers de la fissuration. Cette dernière observation est confirmée par les études menées par [Chaki et al., 2008; Zhang et al., 2017] sur des granites et des pierres calcaires respectivement, qui mettent en avant l'augmentation de la porosité résiduelle en fonction de l'élévation de la température.

Des travaux ont été réalisés sur l'influence du mode de refroidissement des échantillons après chauffage et l'évaluation des propriétés physiques résiduelles, notamment la porosité accessible à l'eau [Brotóns et al., 2013; Shao et al., 2014; Wu et al., 2019]. [Xiao et al., 2017] qui comparent sur des granites les deux modes de refroidissement à l'air, et dans de l'eau après sortie du four, remarque deux phases d'évolution : une très légère augmentation de la porosité jusqu'à 450 °C, avec une influence nulle du mode de refroidissement puis une forte hausse linéaire de la porosité jusqu'à 800 °C. Celle-ci est d'autant plus importante lorsque les échantillons sont refroidis au contact de l'eau. Ces observations sont expliquées par la création d'un fort gradient thermique des échantillons au contact de l'eau, qui amène une fissuration plus importante.

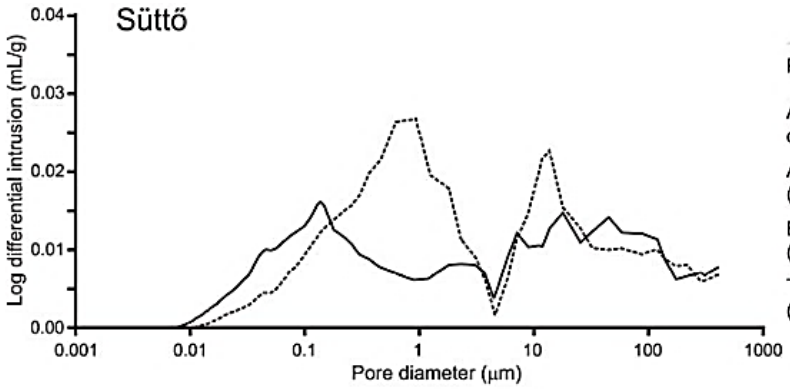
[Goudie et al., 1992; Tang et al., 2019] ont quant à eux investigué l'influence de la durée de maintien de palier à différentes températures sur l'endommagement produit sur diverses pierres. [Tang et al., 2019] constate pour des marbres chauffés et refroidis à des vitesses constantes (5 °C.min^{-1} et 2 °C.min^{-1} respectivement) qu'une durée de palier plus importante, entraîne une augmentation de la porosité beaucoup plus forte : 4 % contre 2 % pour respectivement 8 heures et 30 minutes d'exposition à 600 °C.

I.2.1.2. Distribution de la taille des pores

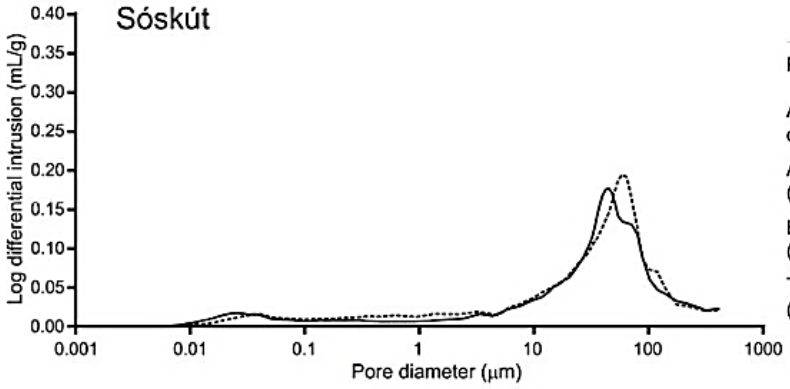
Une élévation de la température s'accompagne généralement d'une augmentation de la porosité totale des pierres, comme évoqué précédemment (cf. I.2.1.1). Néanmoins, il est d'autant plus intéressant de s'interroger sur comment sont modifiés microstructurellement les échantillons, avec notamment l'évolution de la distribution de la taille des pores.

Pour se faire, la Figure I.2-2 propose une partie des résultats de porosimétrie au mercure sur des pierres ayant subi des traitements thermiques jusqu'à 600 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C.min^{-1} [Gómez-Heras et al., 2006]. Ces trois types de pierres présentent des différences au niveau des caractéristiques du réseau poreux à l'état sain : Sutto est une pierre possédant une porosité de 10 % et affiche un mode de distribution poral hétérogène, tandis que les pierres Soskut et Egertihamer sont quant à elles plus poreuses (30 %) avec un mode unimodal, mais centré en différentes valeurs (70 µm et 8 µm respectivement). Les auteurs mettent en avant l'importance de la texture des pierres vis-à-vis de l'évolution de la porosité lorsque que celles-ci sont exposées à de hautes températures : une pierre peu poreuse (Sutto) et possédant une structure compacte sera plus sensible (augmentation relative de 19 %) qu'une pierre présentant une porosité élevée (augmentation relative de 5 %). En effet, une porosité importante conditionne la probabilité d'avoir davantage d'espace intergranulaire, ce qui permet d'accepter plus aisément la dilatation

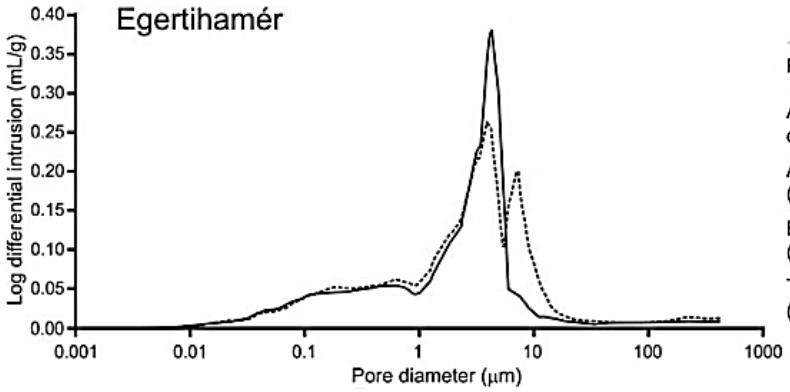
des grains. Globalement, l'ensemble des pierres affichent une augmentation de la porosité jusqu'à 600 °C. La valeur du diamètre de pore moyen augmente dû à l'élargissement de fissures préexistantes, et à la création de nouvelles familles de pores de dimensions plus importantes.



	R T	450 °C	600 °C
Porosity (%)	10.1	11.6	12.1
Average pore diameter (μm)	0.19	0.27	0.38
Apparent Density (g/cm³)	2.65	2.65	2.62
Bulk Density (g/cm³)	2.39	2.34	2.31
Total microporosity (< 5μm) (%)	5.23	6.18	7.27



	R T	450 °C	600 °C
Porosity (%)	28.9	27.0	30.3
Average pore diameter (μm)	0.32	0.40	0.49
Apparent Density (g/cm³)	2.68	2.67	2.64
Bulk Density (g/cm³)	1.91	1.95	1.841
Total microporosity (< 5μm) (%)	4.85	5.71	5.88



	R T	450 °C	900 °C
Porosity (%)	33.4	37.5	35.2
Average pore diameter (μm)	0.33	0.23	0.35
Apparent Density (g/cm³)	2.36	2.38	2.28
Bulk Density (g/cm³)	1.57	1.49	1.47
Total microporosity (< 5μm) (%)	29.3	31.7	25.7

Figure I.2-2 - Evolution de la distribution de la taille des pores de diverses pierres calcaires après traitements thermiques : 600 °C pour Sutto et Soskut, et 900 °C pour Egertihamer, d'après [Gómez-Heras et al., 2006]

I.2.1.3. Fissuration et endommagement thermique

La fissuration thermique comprend à la fois la création de nouveaux vides et l'élargissement des vides préexistants, ce qui implique une augmentation de la porosité. A l'inverse, un autre phénomène peut intervenir au sein des pierres poreuses lors d'une élévation de la température :

la libre dilatation des grains dans les vides initiaux [Somerton, 1992]. Dans ce cas, une diminution de la porosité est observée, résultant d'une contraction thermique du volume poreux. Ces deux phénomènes mettent en avant le comportement varié des pierres en fonction de la température.

Les pierres étant des matériaux naturels pouvant contenir plusieurs types de minéraux, des contraintes d'origine thermique intergranulaires et intragranulaires de traction et de compression peuvent se développer. Si ces dernières dépassent la résistance à la rupture du matériau, des fissures intergranulaires et intragranulaires se produisent. Cependant, les fissurations thermiques sont d'abord générées aux joints de grains, où il peut y avoir une incompatibilité élastique. La taille des nouvelles fissures sera alors proportionnelle à la taille des grains de la roche. L'étude de [Fredrich & Wong, 1986] établit pour une pierre donnée, une relation estimant la surface de fissure créée S par unité de volume (m^2/m^3) en fonction de l'amplitude du traitement thermique :

$$S = \frac{E}{1 - \upsilon} \frac{(\Delta\alpha \,.\, \Delta T)^2}{8\,\tau} \tag{1.6}$$

Où E : module d'élasticité en Pa ; ν : coefficient de Poisson ; $\Delta\alpha$: différentiel de coefficient de dilatation thermique linéaire en $°C^{-1}$; ΔT : intensité du gradient thermique en °C ; τ : densité surfacique d'énergie, qui correspond à l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure en J/m^2 (généralement, égale à 7,5 J/m^2)

Cette relation (cf. équation 1.6) montre donc que la fissuration dépend de l'intensité du gradient thermique, mais aussi des propriétés intrinsèques à la pierre (paramètres mécaniques et thermiques). Les observations réalisées au microscopique électronique à balayage montrent que pour les pierres cristallines de faible porosité, la température induit essentiellement des microfissures intercristallines. Des fissures intracristallines sont également formées mais elles ne développent fortement qu'à partir de 600 °C, dans ce cas-ci (granite). Dans l'exemple de la Figure I.2-3, la densité de microfissures intracristallines est constante jusqu'à 450 °C et augmente fortement pour un traitement dès 650 °C ; ce qui s'explique par la transformation du quartz α en quartz β à 573 °C, augmentant considérablement la fissuration résiduelle [Homand-Etienne, 1986].

La microfissuration sur des échantillons soumis à des traitements thermiques peut être caractérisée par des observations au microscopique à électronique à balayage, mais aussi par des mesures de la vitesse des ondes P [Heap et al., 2013; Hughes & Howind, 2016; Liu & Xu, 2015; Martinho et al., 2017; Zhang et al., 2015]. Ces différents auteurs observent une diminution de ce paramètre en fonction de la température, et relient son évolution à celle de la densité de fissuration.

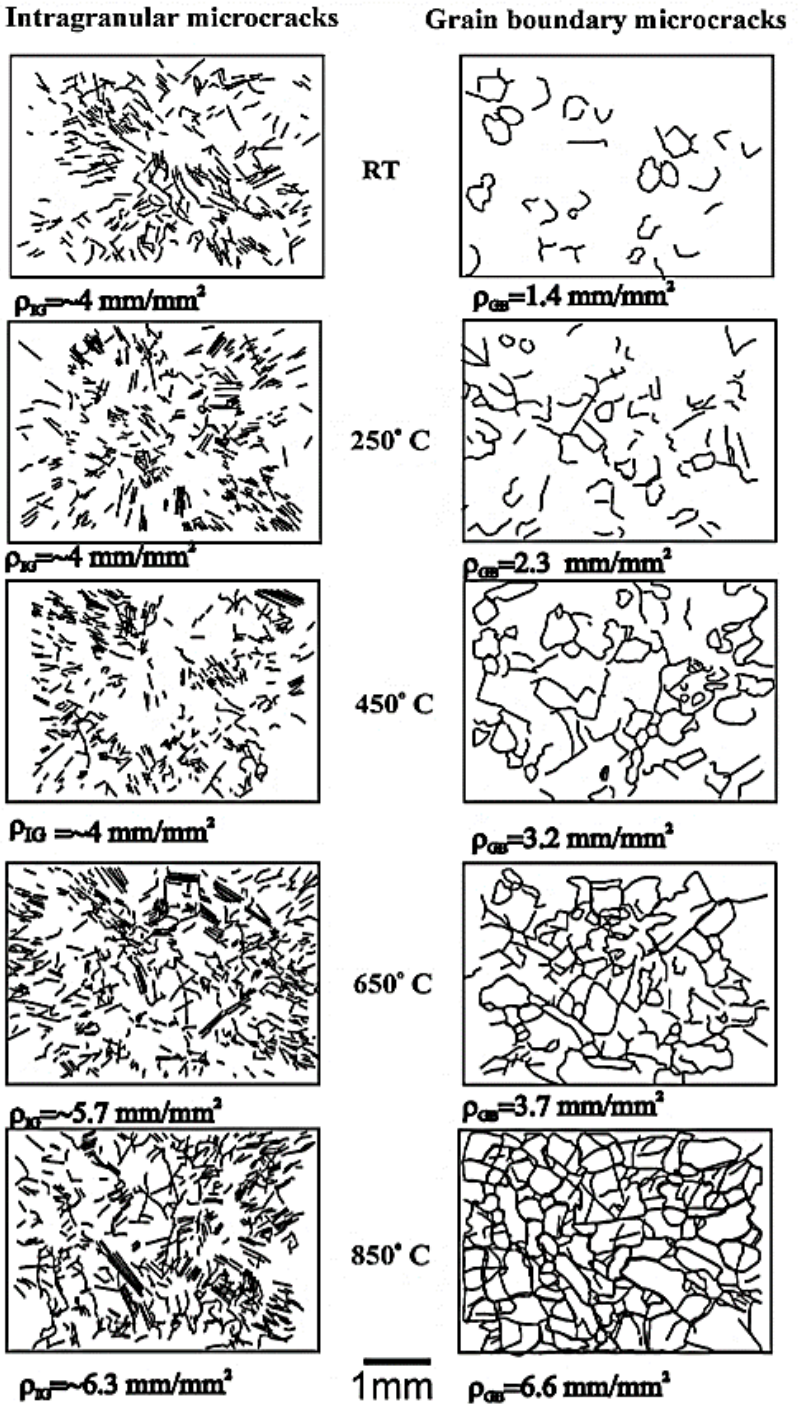


Figure I.2-3 - Evolution des microfissures inter et intra-granulaires dans un granite soumis à différents traitements thermiques jusqu'à 850 °C (vitesse de chauffage : 1,5 °C.min^{-1}), d'après [Nasseri et al., 2009]

L'analyse statistique de la microfissuration thermique sur des photos prises au MEB indique de façon générale que la densité de fissuration augmente avec la température, mais que la distribution de la longueurs des fissures ne varient que très peu (cf. Figure I.2-4). Cependant, la largeur des fissures augmente fortement et progressivement en fonction de la température (cf.

Figure I.2-5), qu'elles soient intercristallines ou bien intracristallines ; ces dernières étant toujours moins ouvertes que les premières.

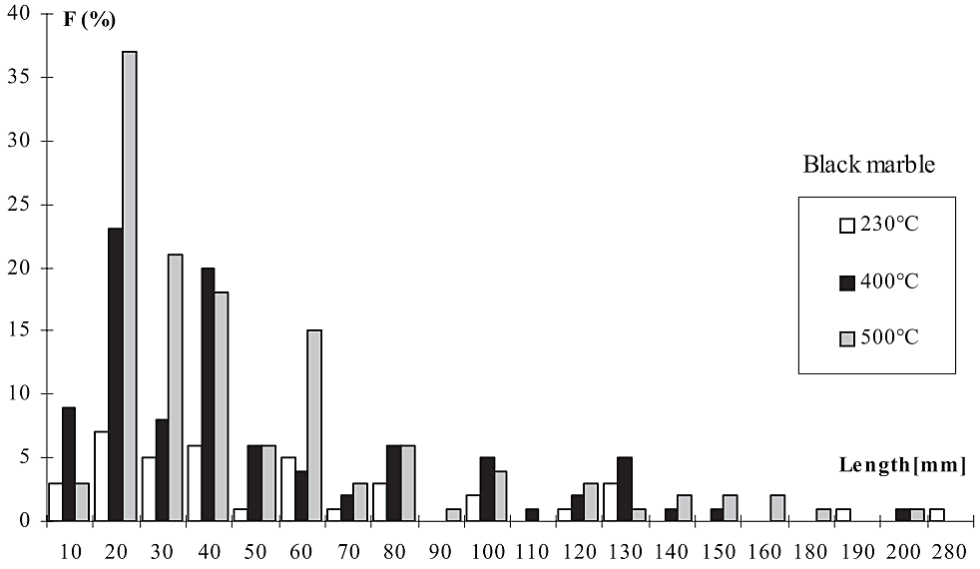


Figure I.2-4 - Distribution relative de la longueur des fissures d'un marbre après traitements thermiques (vitesse de chauffage : 2,8 °C.min^{-1}), d'après [Kourkoulis, 2006]

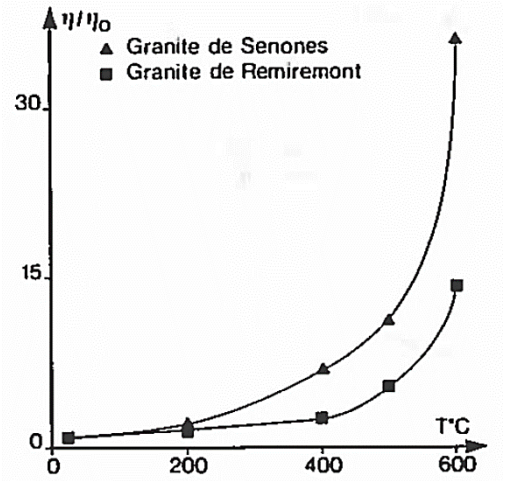


Figure I.2-5 - Evolution relative de la largeur des fissures intercristallines de deux granites soumis à de hautes températures, d'après [Homand-Etienne & Houpert, 1989]

Les grès qui présentent une porosité moyenne à élevée, sont peu sensibles à la température. Leur structure évolue peu, et leur degré de fissuration n'augmente de façon sensible qu'à partir de 600 °C. Les pierres carbonatées réagissent également en fonction de la texture initiale : pour le marbre, une température de 100 °C provoque une fissuration importante, alors que les pierres calcaires micrites ne se fissurent que très peu. Cela s'explique en partie par une grande différence de taille de grain entre marbre et micrite. Pour les pierres carbonatées, il convient cependant de

faire attention à la température critique de la décarbonatation, dès 700 °C, puisque dans ce cas, le traitement thermique induit des fissures et surtout un changement de phase : dissociation du carbonate de calcium $CaCO_3$, en oxyde de calcium CaO, et dioxyde de carbone CO_2.

Les résultats de [Simmons & Cooper, 1978] démontrent eux aussi que la densité de fissuration augmente avec une élévation de la température (cf. Figure I.2-6-a). Ils établissent également que le nombre successif de cycles de chauffage-refroidissement n'a que très peu d'influence sur l'évolution et l'augmentation de la densité de fissuration. En effet, les valeurs obtenues après le premier cycle sont similaires à celles après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement (cf. Figure I.2-6-b).

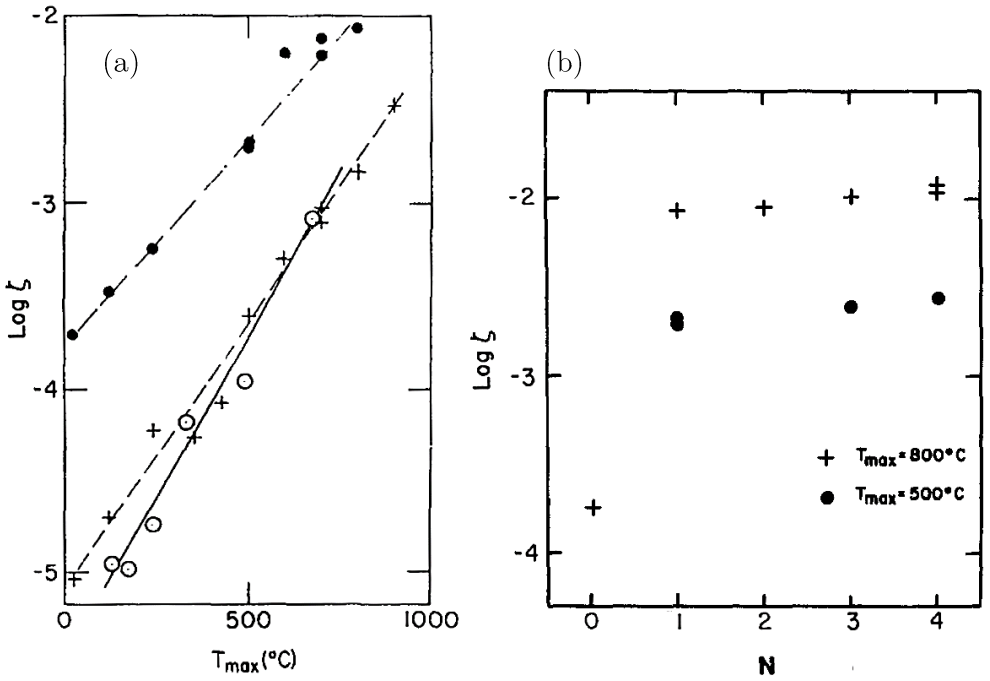


Figure I.2-6 - (a) Evolution de la densité de fissuration en fonction de la température ; (b) Influence de la température de chauffage et du nombre de cycles sur l'évolution de la densité de fissuration, d'après [Simmons & Cooper, 1978]

I.2.2. Propriétés mécaniques

I.2.2.1. Résistance en compression

Une élévation de la température amène une diminution de la résistance en compression causée par l'endommagement thermique de la pierre à travers de la fissuration. Les résultats sur l'évolution des propriétés mécaniques et notamment le comportement en compression à hautes température de diverses pierres sont nombreux [Homand-Etienne & Houpert, 1989; Lion, 2004; Liu & Xu, 2015; Ozguven & Ozcelik, 2014; Shao et al., 2015; Yin et al., 2016].

La Figure I.2-7 présente l'évolution des courbes de contrainte-déformation au cours du chauffage de trois différents types de pierres : un calcaire, un grès et un marbre. L'évolution des différentes courbes témoignent d'un comportement mécanique différent d'une pierre à une autre. En effet, la pierre calcaire d'Euville et le marbre de Carrare présentent une diminution de la résistance en compression en fonction de l'élévation de la température. Néanmoins, le marbre de Carrare affiche une perte de résistance mécanique étroitement liée à l'évolution graduelle de la température, tandis que le calcaire d'Euville présente une diminution soudaine de la résistance en compression à 200 °C, qui reste la même jusqu'à 500 °C, puis qui rediminue à 600 °C. Le grès des Vosges, quant à lui, ne semble pas affecté par une élévation de température : ses valeurs de résistance en compression ne témoignent d'aucune diminution significative, voir au contraire d'une légère augmentation à 400 °C. Ce phénomène est expliqué par les auteurs qui avancent l'hypothèse d'une densification et rigidification de la structure du matériau liée à la dilatation des minéraux de quartz, conduisant à la fermeture de fissures et par conséquent à une pierre plus compacte. La différence de comportement observé entre le calcaire et le marbre semble résider dans la taille des cristaux, mais semble être aussi lié à la porosité initiale de ces deux pierres : 17 % pour le calcaire d'Euville contre une porosité quasi-nulle pour le marbre de Carrare. Finalement, [Houpert & Homand-Etienne, 1979] concluent que la calcite est un minéral particulièrement sensible à la température et que la résistance aux sollicitations thermiques est très variable et dépend de leur structure : porosité initiale, taille et arrangement de grains. La température semble, dans ce cas, avoir une influence plus significative sur l'évolution du module d'élasticité que sur la valeur de la résistance en compression.

La Figure I.2-8 correspond à l'évolution de la résistance en compression sur quatre pierres calcaires et quatre marbres en fonction de la température. Ces valeurs de résistance mécanique ont été obtenues en résiduel sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques. Contrairement à la pierre calcaire d'Euville (porosité de 17 %) abordée dans la figure précédente (Figure I.2-7), ces quatre calcaires ont une porosité inférieure à 4 % ce qui leur confère une résistance en compression supérieure à celle des quatre marbres étudiés. Les concernant, on observe une faible évolution de la résistance en compression jusqu'à 400 °C, puis une diminution plus importante après 600 °C. Le même constat peut être établi pour les marbres, avec une diminution de la résistance mécanique amorcée à des températures moins élevées que les calcaires dès 400 °C.

En conclusion, toutes ces observations nous permettent de conclure sur le caractère prépondérant de la porosité, texture et granularité sur l'évolution du comportement mécanique à hautes températures et notamment la résistance en compression. De plus, la diminution de la résistance en compression est principalement causée par la fissuration thermique et concerne aussi bien les essais réalisés à chaud, que les essais en résiduel menés sur des pierres préfissurées thermiquement [Homand-Etienne, 1986].

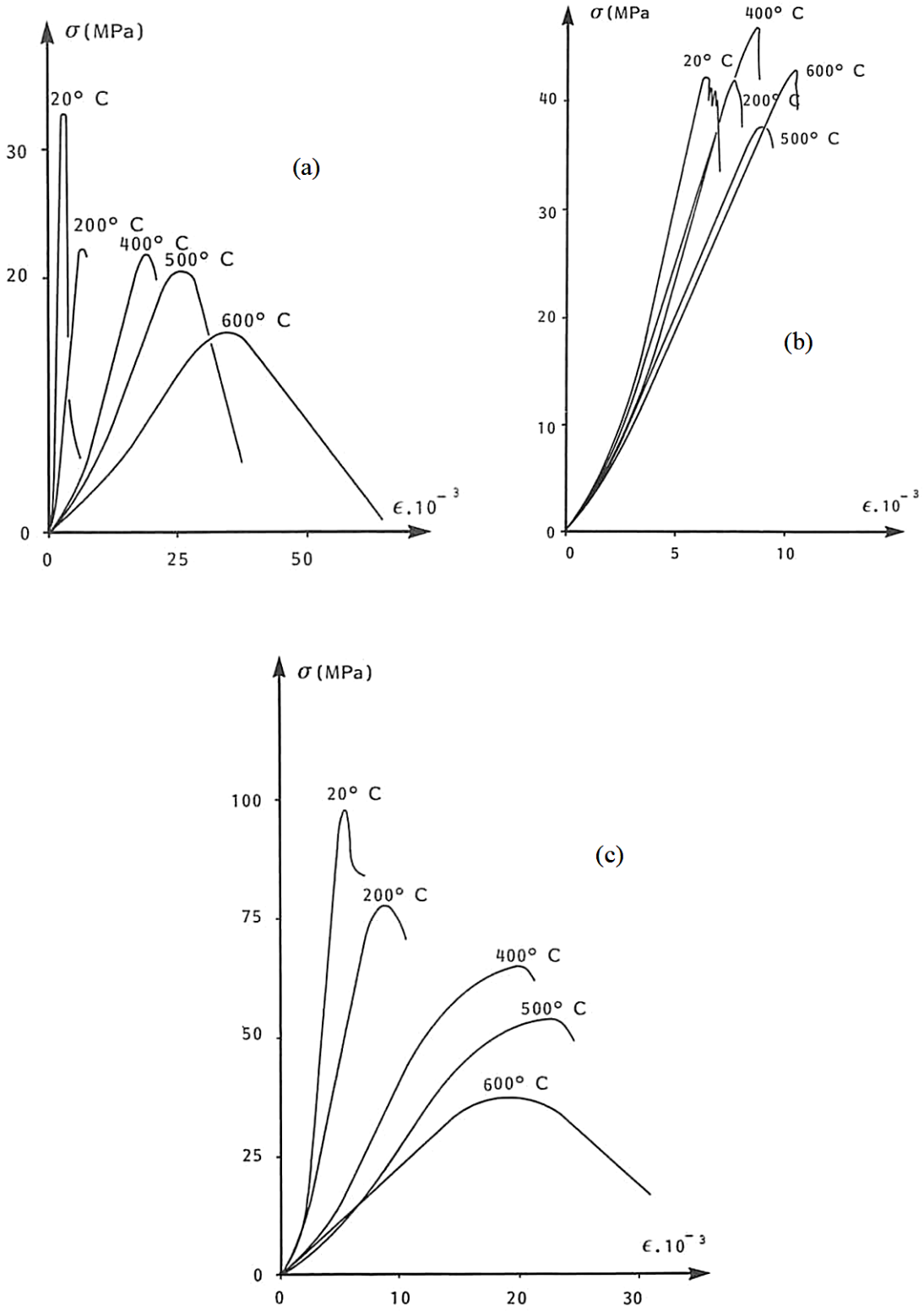


Figure I.2-7 - Courbes contrainte-déformation en compression simple à chaud à différentes températures : (a) Pierre calcaire d'Euville ; (b) Grès des Vosges ; (c) Marbre de Carrare, d'après [Houpert & Homand-Etienne, 1979]

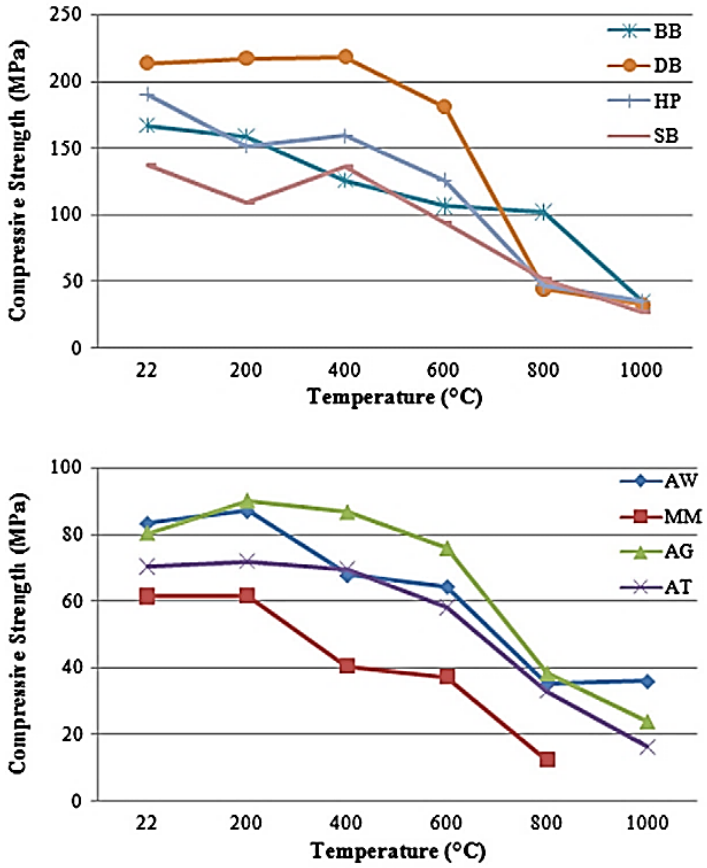


Figure I.2-8 - Evolution de la résistance en compression de (a) pierres calcaires et (b) marbres en fonction de la température, d'après [Ozguven & Ozcelik, 2014]

I.2.2.2. Module d'élasticité

Le comportement mécanique à hautes températures des pierres calcaires à travers la diminution de la résistance en compression et du module d'élasticité est généralement admis. Néanmoins, des tendances différentes peuvent être rencontrés.

En effet, [Homand-Etienne, 1986] montre que le module d'élasticité d'un calcaire micritique (calcaire de Bazoilles) augmente en fonction de la température entre 200 °C et 400 °C, pour ensuite diminuer fortement de 500 °C à 600 °C (cf. Figure I.2-9) Cette tendance non conforme à d'autres calcaires peut être attribuée au développement de zones plastiques en tête de fissures. Le calcaire d'Euville et le marbre suivent des évolutions très similaires avec une diminution progressive et importante du module d'élasticité pour atteindre une perte de plus de 50 % à 200 °C, et plus de 80 % dès 400 °C et ce jusqu'à 600 °C.

Les résultats de [Zhang et al., 2009] présentés sur la Figure I.2-10 concernant l'évolution du module d'élasticité d'une pierre calcaire, d'un marbre et d'un grès en fonction de la température proposent des tendances d'évolution différentes par rapport à celles précédemment évoquées. Tandis que le calcaire d'Euville et le marbre de la Figure I.2-9 apparaissent comme

très sensibles à la température, et ce même à des valeurs relativement faibles (200 °C), les deux pierres étudiées par ces auteurs, de nature minéralogique identique (calcite), présentent une évolution très stable du module d'élasticité, jusqu'à 400 °C pour le marbre et jusqu'à 600 °C pour le calcaire. On peut souligner aussi de légères fluctuations (augmentation, diminution puis de nouveau augmentation) du module pour le marbre entre 100 et 300 °C. Cependant, après 600 °C, et le début de la réaction de décarbonatation de la calcite, le module de ces deux pierres vont fortement diminuer, jusqu'à 75 % pour le calcaire, et 50 % pour le marbre. Le module d'élasticité du grès n'est que très peu affecté par l'élévation de la température, et ne perd seulement que 25 % de sa valeur initiale à 800 °C.

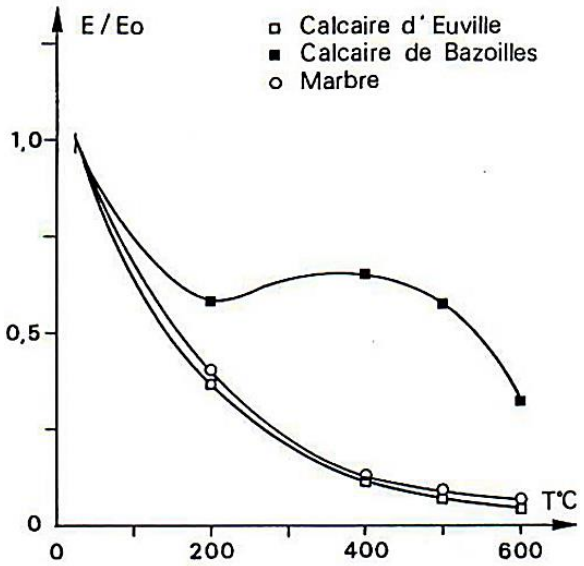


Figure I.2-9 - Evolution relative du module d'élasticité statique de deux calcaires et d'un marbre en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986]

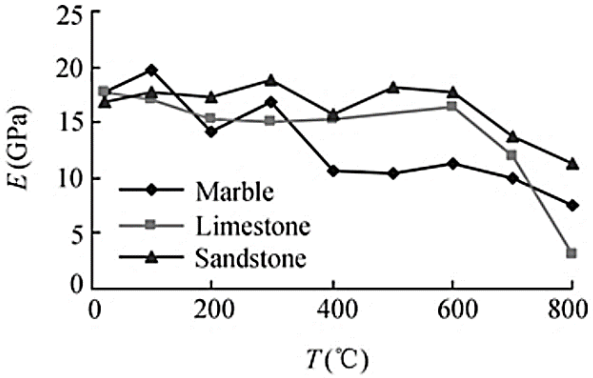


Figure I.2-10 - Comparaison de l'évolution du module d'élasticité statique d'un marbre, d'un calcaire et d'un grès en fonction de la température, d'après [Zhang et al., 2009]

I.2.2.3. Résistance en traction

Malgré que de nombreuses études se soient intéressées à l'évolution de la résistance en traction de granite et de grès en fonction de la température [Homand-Etienne & Houpert, 1989; Liu & Xu, 2014; Lü et al., 2017; Sousa, 2012; Yin et al., 2015; Zhang, 2017], très peu de résultats concernant les pierres calcaires apparaissent dans la littérature.

On peut néanmoins souligner les travaux de [Ozguven & Ozcelik, 2014] abordant l'évolution de ce paramètre mécanique jusqu'à 1000 °C. Les pierres étudiées sont quatre calcaires et quatre marbres dont l'évolution de la résistance en compression a déjà été discuté (cf. I.2.2.1). L'évolution de la résistance en traction est similaire pour ces quatre calcaires, qui étant très peu poreux (<4 %), témoignent d'une très bonne stabilité thermique en n'affichant une diminution prononcée qu'à partir de 800 °C, et présentant une chute importante (60 à 70 %) à 1000 °C. Au contraire, les quatre marbres de cette étude, plus sensibles à la température, présentent une diminution quasi-linéaire en fonction de l'élévation de température, avec des pertes importantes : 50 % à 400 °C, et 90 à 100 % à 1000 °C.

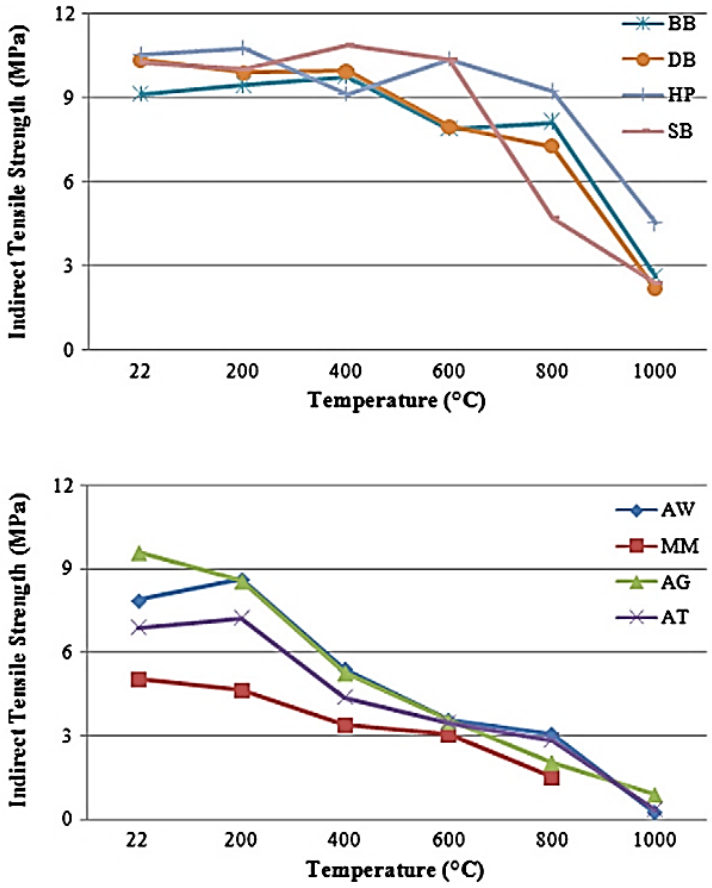


Figure I.2-11 - Evolution de la résistance en traction de (a) pierres calcaires et (b) marbres en fonction de la température, d'après [Ozguven & Ozcelik, 2014]

La Figure I.2-12 compare l'évolution relative de la résistance en traction de différentes natures de pierres : un calcaire, un marbre et deux granites. Les deux roches carbonatées (calcaire d'Euville et le marbre de Carrare) présentent une diminution de résistance en traction relativement similaire et plus forte que celle des granites. L'auteur indique que la rupture de la pierre calcaire d'Euville est peu franche et qu'il s'agit plutôt d'un effondrement généralisé du matériau. Il est important de souligner que la pierre calcaire d'Euville, 17 % de porosité, possède des propriétés mécaniques initiales très différentes de celles des quatre autres calcaires évoqués ci-avant (cf. Figure I.2-11-a) : résistance en traction de 2 MPa pour Euville contrairement à des valeurs proches de 9 MPa pour les quatre autres calcaires. Il apparaît donc, une fois de plus, que malgré une minéralogie similaire, les facteurs de porosité et de texture sont des paramètres prépondérants, ceux-ci pouvant entraîner des comportements mécaniques très distincts et non généralisables pour une même classification de pierre, en fonction de la température.

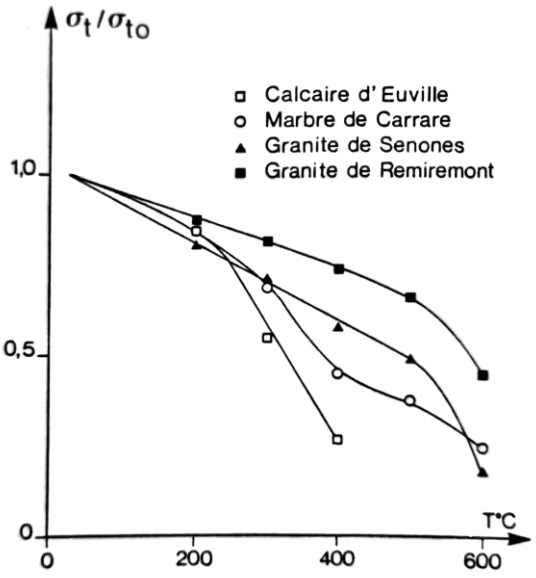


Figure I.2-12 - Evolution relative de la résistance en traction de diverses pierres en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986]

I.2.3. Propriétés de transfert

L'altération des pierres naturelles de construction lorsqu'elles sont exposées à de hautes températures est fortement liée aux transferts thermiques et hydriques qui ont lieu en son sein.

I.2.3.1. Thermique : λ, C_P, D

Les propriétés thermiques des pierres (cf. équation 3.11 dans III.3.4.1) sont affectées par une élévation de la température et dépendent de plusieurs paramètres : la composition minéralogique, la porosité et la teneur hydrique [Razafinjato, 2015]. Ainsi, lors d'une exposition

thermique sévère, la dilatation des minéraux constitutifs va modifier une partie de la structure porales des pierres, et cette densification de la fissuration va entraîner des variations des propriétés thermiques.

Rock-forming mineral	λ (W m^{-1} K^{-1})	Rock-forming mineral	λ (W m^{-1} K^{-1})
Quartz-α	7.69	Magnetite	5.10
Quartz-mean	6.5	Hematite	11.28
Zircon	5.54	Calcite	3.59
Serpentine	3.53	Dolomite	5.51
Clay minerals	2.9	Anhydrite	4.76
Feldspar	2.3	Gypsum	1.26
Apatite	1.38	Organic materials	0.25

Tableau I.2-1 - Conductivité thermique des principaux minéraux, d'après [Balkan et al., 2017]

La **conductivité thermique** est définie comme la grandeur physique permettant de quantifier l'aptitude d'un corps à conduire de la chaleur. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface, et par unité de temps sous l'action d'une différence de température entre les deux extrémités d'un échantillon de ce corps. De manière générale, il est admis que la conductivité thermique des pierres diminue lorsque la température augmente. La composition minéralogique, et notamment la phase minérale dominante, joue un rôle prépondérant sur la valeur initiale et l'évolution de ce paramètre thermique. De plus, la porosité influence fortement la conductivité thermique d'une pierre, étant donné que la valeur de conductivité thermique de l'air est très nettement inférieure (0,025 W/m.K) à celles des principaux minéraux (cf. Tableau I.2-1). Ainsi, un grès riche en quartz est plus conducteur qu'un calcaire. Pareillement, un marbre de porosité quasi-nulle, est plus conducteur qu'une pierre calcaire présentant une certaine porosité. La Figure I.2-13 présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température de pierres de diverses natures. Ces mesures ont été réalisées à chaud selon la méthode décrite en III.3.4.1. Malgré quelques différences de valeurs à l'état sain liées aux porosités de ces pierres, la tendance générale d'évolution en fonction de la température est la même : une diminution sous forme d'exponentielle amenant à une perte avoisinant 50 % à 400 °C.

La **chaleur spécifique** est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour élever d'un degré une masse unitaire de matière. En d'autres termes, il s'agit de l'énergie absorbée ou restituée par le matériau pour élever ou abaisser sa température. De la même manière que la conductivité thermique, son évolution en fonction de la température dépend de celles de ses constituants. La Figure I.2-13-b montre une comparaison de l'évolution de la capacitié thermique des principaux minéraux et de diverses pierres. L'évolution au cours de la température est caractérisée par un fuseau dont les limites extrêmes sont déterminées par la calcite (0,87 kJ/kg.°C à 20 °C et 1,17 kJ/kg.°C à 530 °C) et le quartz (0,77 kJ/kg.°C à 20 °C et 1,14 kJ/kg.°C à 530 °C).

La **diffusivité thermique**, troisème paramètre thermique, représente quant à elle la vitesse à laquelle la chaleur se propage dans les couches du matériau. Elle est fonction de la conductivité thermique, de la chaleur massique et de la masse volumique du matériau. Son évolution en fonction de la température (cf. Figure I.2-14-a) est donc fortement liée à celles des trois autres paramètres. Ainsi, une baisse de la diffusivité est causée par une baisse de la conductivité et à l'augmentation de la chaleur spécifique.

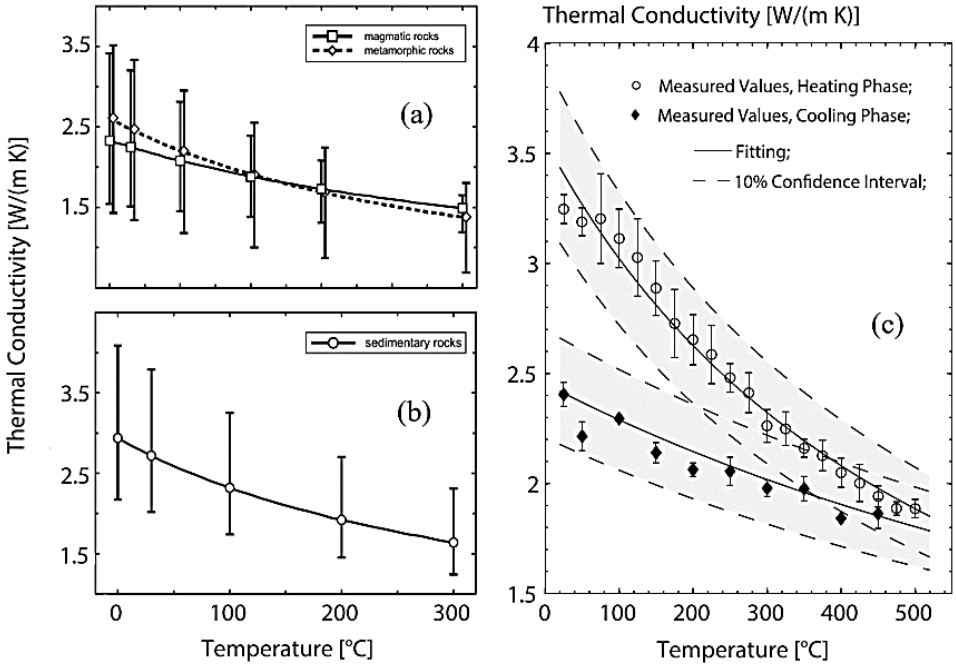


Figure I.2-13 - Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température, mesurée à chaud : (a) roches magmatiques et métamorphiques, (b) roches sédimentaires d'après [Vosteen & Schellschmidt, 2003] *; (c) granite d'après* [Kant et al., 2017]

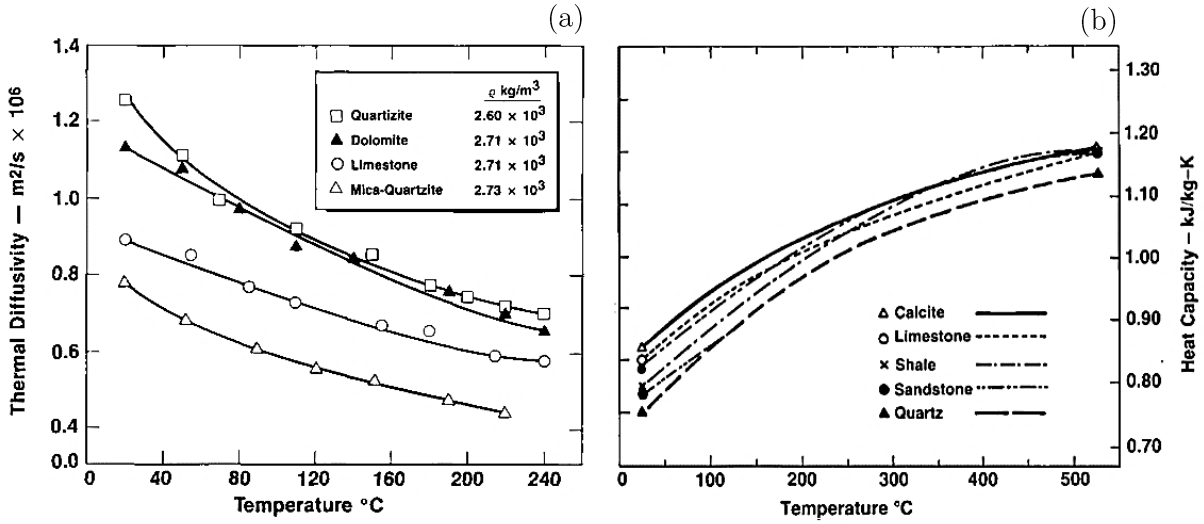


Figure I.2-14 - Evolution des propriétés thermiques de divers minéraux et pierres en fonction de la température : (a) diffusivité thermique ; (b) capacité thermique, d'après [Somerton, 1992]

I.2.3.2. Hydrique : perméabilité à l'eau, absorption d'eau par capillarité

Une exposition des pierres à de hautes températures conduit généralement à une modification de la microstructure porale (cf. I.2.1.2) et à une densification thermique (cf. I.2.1.3) du matériau causée principalement par des phénomènes de dilatation thermique différentielle. Ainsi, les propriétés de transfert de fluide subissent ces modifications et peuvent présenter des évolutions diverses en fonction de la température.

Ainsi, l'évolution de la **perméabilité à l'eau** des pierres en fonction de la température peut suivre des tendances différentes qui vont dépendre de la nature du matériau mais aussi des gammes de températures employées lors des essais. Une diminution de la perméabilité sous température est couramment observée sur les pierres poreuses comme les grès ou sur les pierres qui ont une granularité très fine [Shmonov et al., 1994; Weinbrandt et al., 1975]. Ces matériaux favorisent les phénomènes de dilatation libre des grains dans les vides tout en ne provoquant pas de fissuration thermique. La densification thermique qui cause une réduction de la perméabilité peut être une première étape de l'évolution de la perméabilité des pierres en fonction de la température. Il peut s'en suivre une seconde phase correspondant à la fissuration du matériau, ce qui engendre une augmentation de la perméabilité. [Zhang et al., 2016] montre que la perméabilité d'un granite diminue dans un premier temps consécutivement à la fermeture de fissures, causée par la dilatation des minéraux, puis augmente du fait de la formation de fissures. Cependant, dans la plupart des cas, seuls les phénomènes de fissuration thermique interviennent. Dans ce cas, la perméabilité subit une augmentation continue en fonction de la température [Homand-Etienne, 1986]. La Figure I.2-15 illustre cette tendance d'évolution observée sur diverses pierres de nature minéralogique et texturale différentes.

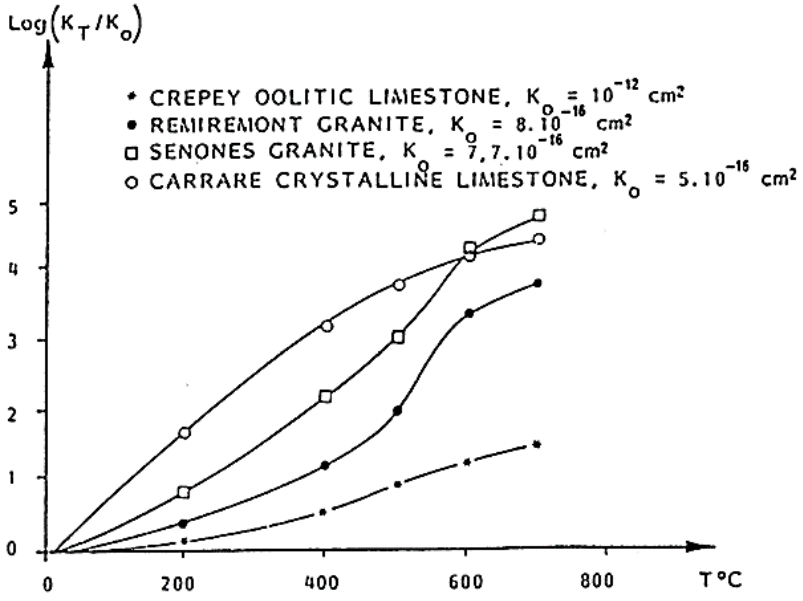


Figure I.2-15 - Evolution relative de la perméabilité résiduelle à l'eau de diverses roches en fonction de la température, d'après [Homand-Etienne, 1986]

L'effet d'une exposition à de hautes températures sur les pierres naturelles de construction peut s'avérer particulièrement problématique dans une optique de **durabilité de l'ouvrage à long terme**. En effet, celui-ci peut par la suite subir des sollicitations environnementales à répétition. Il importe donc, notamment, d'appréhender le comportement résiduel des pierres lorsque celles-ci sont exposées à l'eau, par exemple. Dans ce sens, l'étude de l'évolution de **l'absorption d'eau par capillarité** pour des pierres altérées thermiquement s'impose.

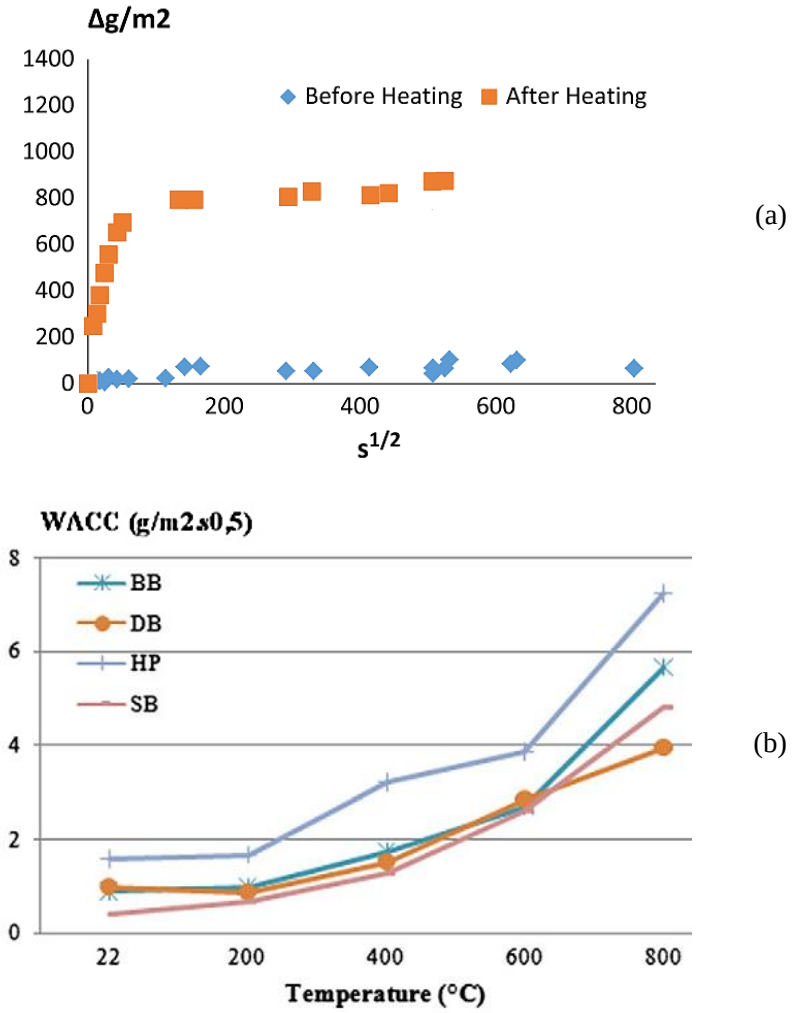


Figure I.2-16 - (a) Courbe d'imbibition capillaire à l'eau : comparaison d'une pierre calcaire à l'état sain et après traitement thermique, d'après [Martinho et al., 2017] *; (b) Evolution du coefficient d'absorption d'eau par capillarité de diverses pierres en fonction de la température, d'après* [Ozguven & Ozcelik, 2013]

Ainsi, les études de [Martinho et al., 2017] et [Ozguven & Ozcelik, 2013] qui s'intéressent à l'évolution résiduelle de diverses pierres vis-à-vis de leur aptitude à absorber de l'eau par capillarité, démontrent que l'endommagement thermique subi par le matériau va s'accompagner d'une modification du coefficient de capillarité (cf. Figure I.2-16-b). La Figure I.2-16-a met en avant la capacité de la pierre altérée, à absorber une quantité d'eau beaucoup plus importante,

et ce dans une période de temps plus courte. En effet, la modification microstructurale du matériau, où la fissuration thermique entraîne une augmentation de la porosité accessible à l'eau, va conduire à une nette augmentation du coefficient de capillarité : valeurs doublées à 400 °C, triplées à 600 °C et quadruplées à 800 °C. Ce constat soucieux apparaît comme un élément à prendre en considération, en sachant que les performances mécaniques des pierres sont influencées par leur état hydrique, et peuvent notamment témoigner de diminutions significatives atteignant parfois 40 % lorsque celles-ci sont saturées [Karakul & Ulusay, 2013].

I.3. Conclusion et objectifs

Les résultats issus de la littérature, présentés dans ce Chapitre I, ont permis d'établir un état de l'art concernant l'**influence de la température sur le comportement des pierres** de construction.

En effet, les hautes températures ont une double influence sur les pierres. Celles-ci provoquent, d'une part, des **transformations physico-chimiques** des minéraux constitutifs des pierres. Ces modifications minéralogiques peuvent s'accompagner d'une perte de masse et engendrer un désordre au niveau de la stabilité structurelle de la pierre. D'autre part, la température induit des **déformations thermiques**. La pierre naturelle, pouvant être un matériau polyminéral, peut alors présenter des problèmes d'incompatibilité de déformation, liées à des comportements thermiques différents des minéraux constitutifs. Il en résulte alors des contraintes mécaniques générées au contact des grains, menant à la fissuration et à un état d'endommagement général du matériau. La déformation thermique est fonction de la minéralogie et de la structure initiale de la pierre. Celle-ci est amplifiée par des facteurs liés à une porosité initiale faible, une anisotropie cristallographique, une composition polyminérale et une hétérogénéité granulaire.

L'**évolution des propriétés des pierres sous l'effet de la température** a aussi été discutée. Il en ressort que la température va altérer les pierres selon l'amplitude du traitement thermique, et que les propriétés physico-mécaniques vont témoigner d'une évolution difficilement généralisable. Néanmoins, la déformation thermique va engendrer une densification de la fissuration qui va se traduire par une modification de la microstructure de la pierre. Les performances mécaniques vont elles aussi être modifiées et vont présenter des diminutions plus ou moins importantes selon la nature de la pierre, et selon ses propriétés intrinsèques initiales. Les pierres carbonatées comme les calcaires et les marbres sont définies comme sensibles à la température puisque la décomposition de la calcite, phase minérale dominante de ce type de pierre, dès 700 °C va engendrer une perte de masse importante conduisant à un état d'altération avancée. Au contraire, les grès affichent eux, une stabilité chimique et structurelle satisfaisantes

jusqu'à des températures voisines de 600 °C, où le quartz subit une transformation minéralogique réversible.

Au vu de ces différents résultats, **l'objectif** de cette thèse est de répondre à certaines interrogations peu abordées jusqu'à ce jour :

- Certes, la déformation thermique de différentes pierres de construction a déjà fait l'objet d'études par certains auteurs. Néanmoins, les gammes de température abordées ne dépassent que rarement les 500 °C, et l'analyse de la seule phase de chauffage est souvent privilégiée. Ainsi, l'étude approfondie de la déformation après refroidissement peut-elle renseigner sur le degré de sensibilité d'une pierre face à de très hautes températures (1000 °C) ?

- Quelle est l'influence relative des différents paramètres (déjà identifiés) sur le comportement à hautes températures des pierres de construction ? Existe-t-il d'autres caractéristiques intrinsèques agissant directement sur la stabilité thermique des pierres, et qui empêchent une généralisation applicable à l'ensemble des pierres vis-à-vis de l'évolution des propriétés physico-mécaniques ?

- Une prédiction de l'évolution des performances mécaniques des pierres soumises à de hautes températures est-elle possible en ayant recours à des méthodes non-destructives ?

- L'utilisation de la colorimétrie peut-elle apporter des indications fiables sur les températures atteintes par les pierres de construction lors d'un incendie ?

- Les méthodes employées actuellement par les pompiers pour mettre fin à un incendie ont-elles une conséquence directe sur le comportement des pierres altérées ? Cette technique induit-elle des effets néfastes pour la structure en pierre ?

- Faisant suite à un incendie, dans quelle mesure la stabilité résiduelle d'un ouvrage en pierre peut-elle être menacée ? Quelle est alors la durabilité des pierres altérées thermiquement sur le long terme?

- Est-il possible d'estimer et quantifier l'endommagement d'un monument bâti en pierre lors d'un incendie à l'aide de simulations numériques ?

Ainsi, la réalisation durant cette thèse doctorale, d'une campagne expérimentale définie dans la partie III.4.1, tend à apporter des réponses à ces différentes problématiques. Les résultats obtenus sont alors présentés dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

Chapitre II

Alteration des pierres de construction par phenomene de gel-degel

Les pierres naturelles, employées largement comme matériaux de construction dans les monuments historiques, peuvent témoigner d'une altération liée à une exposition à des conditions climatiques sévères, alliant des variations cycliques de température à une saturation en eau du matériau. La détérioration par cycles de gel-dégel de la pierre peut alors se présenter sous différentes formes : fissurations, desquamation, éclatement et gonflement (cf. Figure II.0-1).

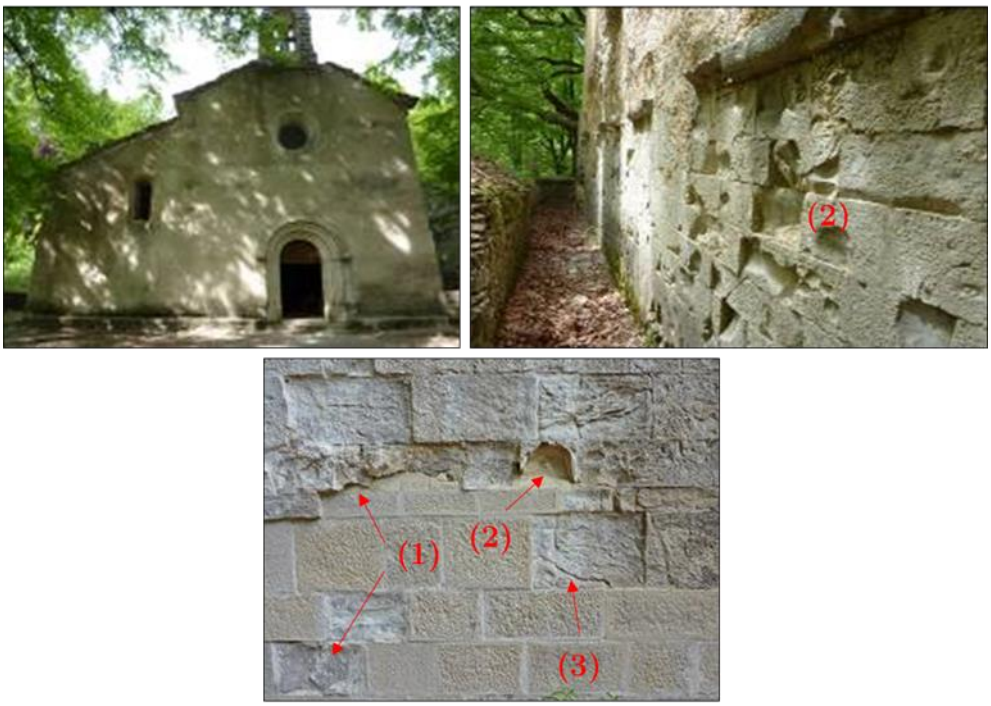


Figure II.0-1 - Effets observées du gel-dégel sur l'abbaye de Notre-Dame de Lure (04), classée MH, à travers diverses formes d'altération : (1) desquamation ; (2) éclatement ; (3) fissuration

Ce Chapitre II présente une revue bibliographique concernant l'altération par phénomène de gel-dégel des pierres de construction utilisées dans le patrimoine bâti. Une première partie aborde les différentes théories pouvant expliquer les mécanismes d'endommagement de matériaux poreux par gel-dégel. Une seconde partie synthétise l'évolution des propriétés intrinsèques des pierres soumises à des cycles artificiels de gel-dégel. Pour finir, les objectifs et l'orientation des travaux de cette thèse sont discutés en conclusion.

II.1. Aspect phénoménologique de la détérioration des pierres par le gel-dégel

II.1.1. Formation de la glace dans les milieux poreux

Les pierres naturelles sont des matériaux poreux et peuvent ainsi contenir de l'eau lorsqu'elles sont exposées à des conditions environnementales particulières. La pierre est constituée d'une matrice solide définissant sa structurale porale. Les caractéristiques géométriques et texturales de celle-ci déterminent la répartition de l'eau et de la glace. En effet, les dimensions des pores peuvent modifier les conditions de transformation de l'eau en glace. La rugosité de la surface solide engendre une microporosité de surface dans laquelle l'eau peut être en phase liquide alors qu'elle est déjà sous forme de glace dans le pore proprement dit. Les contraintes mécaniques issues du gel peuvent créer des désordres si celles-ci dépassent localement la résistance mécanique de la paroi solide.

Selon le diagramme de phase eau-glace (cf. Figure II.1-1), le changement de phase de l'état liquide à l'état solide se déroule à 0 °C à pression atmosphérique. Or, la formation de glace à partir d'un volume d'eau libre, à travers le gel de l'eau contenue dans les pores, ne démarre que pour des températures inférieures à 0 °C : c'est le **phénomène de surfusion**.

Le processus de gel de l'eau en surfusion est causé par des particules étrangères appelées "nucléi de gel" ou germe de solidification selon [Lliboutry, 1964]. Ces particules, présentes en suspension dans l'eau, constituent des germes autour desquels les molécules d'eau se groupent en agrégats. Lorsque ces agrégats atteignent une certaine taille et acquièrent la configuration d'un cristal de glace, la transformation eau-glace peut débuter. Un nucleus de gel devient actif à partir d'une certaine température critique qui dépend de la composition, de la forme et de la surface spécifique du nucleus. S'il n'y a pas de nucleus étranger, la formation de la glace débute lorsqu'un agrégat de molécules d'eau acquière une configuration similaire à la glace. Si l'agrégat excède une certaine taille, dépendante de la température, il grandit et l'eau gèle [Chahal et al., 1965]. De l'eau distillée, dépourvue d'agents de nucléation de la glace, peut demeurer en surfusion jusqu'à - 15 °C et se maintenir à l'état liquide à cette température (cf. Figure II.1-2 - étape 1) durant

plusieurs heures [Chatterji, 1999b, 1999a]. Lorsque la surfusion cesse, la solidification dégage de la chaleur [Lliboutry, 1964] qui élève la température jusqu'au point de fusion (autour des 0 °C) où la solidification se poursuit (cf. Figure II.1-2 - étape 2). Lorsque toute l'eau est gelée, la température du système peut à nouveau s'abaisser (cf. Figure II.1-2 - étape 3).

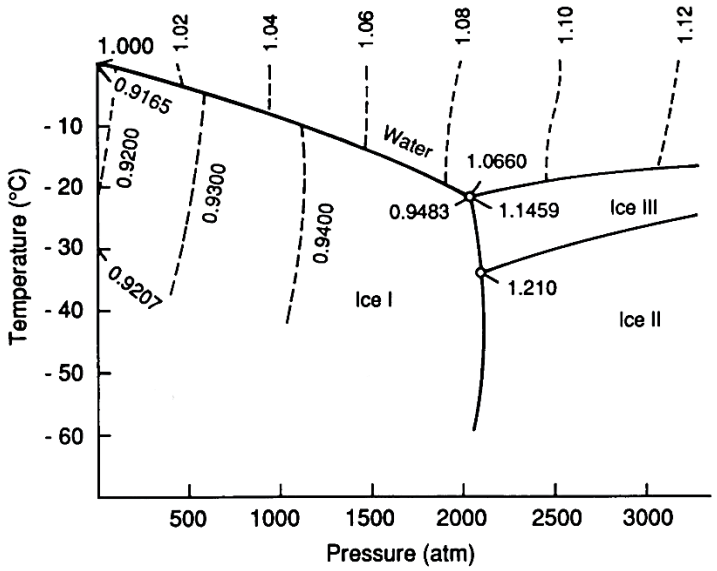


Figure II.1-1 - Diagramme de phase eau-glace : les traits pointillés représentent les valeurs de densité, d'après [Winkler, 1997]

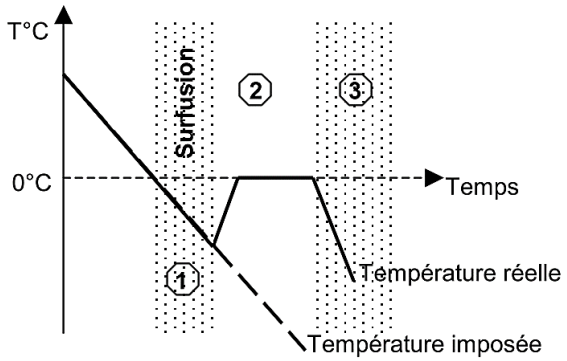


Figure II.1-2 - Evolution de la température de l'eau dans un milieu poreux au cours du gel, d'après [Thomachot, 2002]

Le **point de congélation** de l'eau chute si l'eau est contenue dans des capillaires de faibles rayons. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cet abaissement du point de gel. Pour [Chahal et al., 1965], l'abaissement du point de congélation résulte du mécanisme de surfusion de l'eau. L'initialisation de la cristallisation, dans un volume donné, dépend de la probabilité d'avoir un nombre suffisant de germes de glace dans ce volume pour déclencher la transformation. Dans un capillaire de faible rayon, donc de faible volume, la surfusion pourra se maintenir pour

des températures très basses du fait du petit nombre de germes. Outre l'influence du diamètre du capillaire, ces auteurs estiment que le volume d'eau mis en jeu et sa qualité vont déterminer l'initialisation de la congélation. Dans un milieu poreux naturel, la texture de la phase solide, et sa capacité à fournir des particules autour desquelles vont croître les germes de glace, auront une influence sur la température d'équilibre eau-glace.

Une autre approche de l'abaissement du point de congélation est basée sur des considérations thermodynamiques liées aux propriétés de l'interface eau-glace. Si l'interface, séparant les deux phases, est courbe, il existe une différence de pression entre les deux phases liquide et solide, qui est donnée par la loi de Laplace. L'évolution de l'abaissement du point de fusion en fonction du rayon moyen du capillaire a été représentée par [Blachere & Young, 1972] (cf. Figure II.1-3). Les auteurs ont validé ces calculs par des mesures expérimentales par analyse thermique différentielle de poudres de verres poreux ayant des pores de rayons variables. On note une forte chute du point de fusion dans les capillaires de rayons inférieurs à 500 angströms.

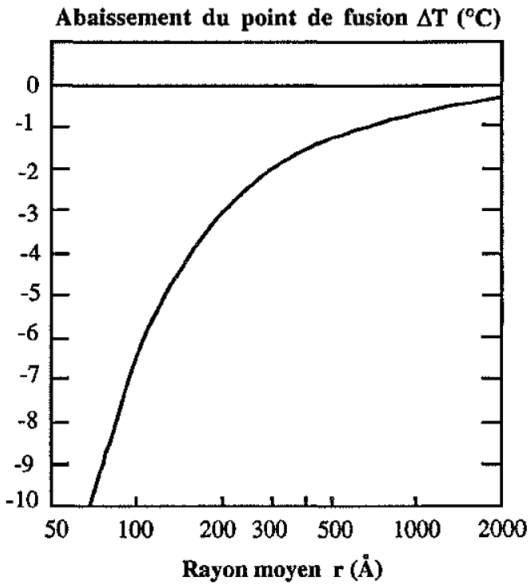


Figure II.1-3 - Abaissement du point de fusion en fonction du rayon moyen de capillarité, d'après [Blachere & Young, 1972]

En réalité, ces deux théories, qui tentent d'expliquer le mécanisme de l'abaissement du point de gel, sont complémentaires mais ne s'appliquent pas au même moment dans la chronologie du mécanisme de gel. [Chahal et al., 1965] s'attachent à l'initialisation de la cristallisation tandis que [Blachere & Young, 1972] tiennent compte de l'interface courbe eau-glace dans un capillaire. Dans ce cas, la cristallisation a déjà débuté dans un pore adjacent plus large et c'est le passage du front de glace dans un capillaire plus fin qui ne sera possible qu'à une température inférieure à la température de congélation de l'eau dans le pore initial.

II.1.2. Différentes théories sur les mécanismes d'endommagement par le gel

L'altération des pierres naturelles de construction soumises à des sollicitations à basse température à travers des cycles de gel-dégel est la conséquence de plusieurs phénomènes d'ordre thermique, hydrique et mécanique.

Une **augmentation volumique de 9,1 %** est observée lors de la transformation de l'eau liquide vers l'état solide. Celle-ci entraîne une variation dimensionnelle des échantillons de pierre dont le comportement est globalement appréhendé (cf. Figure II.1-4). [Thomas, 1938] montre l'importance des alternances de dilatation et de rétraction au cours de cycles de gel-dégel. La Figure II.1-4-a montre, tout d'abord, une contraction de l'échantillon lorsque la température diminue. Cette contraction se poursuit à des températures inférieures à 0 °C, jusqu'à la limite inférieure de la surfusion (ab). Dès la fin de la surfusion, la formation du premier cristal de glace entraîne une forte expansion (bc) qui se poursuit à température constante pendant le palier de solidification, tant qu'il reste de l'eau à l'état liquide. L'auteur mesure une expansion à température constante négative égale à la température en fin de surfusion. Or, la cristallisation de la glace étant une réaction exothermique, la température correspondant à la dilatation devrait être proche de 0 °C ; c'est ce que montre [Blachere, 1975] (cf. Figure II.1-4-b). Lorsque toute l'eau est gelée, la température dans l'échantillon peut descendre à nouveau et une nouvelle phase de contraction est observée (cd). Lors du dégel, l'éprouvette se dilate avec l'augmentation de la température jusqu'à 0 °C (de). A cette température, la glace fond entraînant une contraction. Celle-ci se poursuit à température constante tant que la totalité de la glace n'a pas fondu (ef). Lorsque la température peut à nouveau augmenter, l'éprouvette se dilate avec la température en suivant le même chemin emprunté au début de la descente en température (fa).

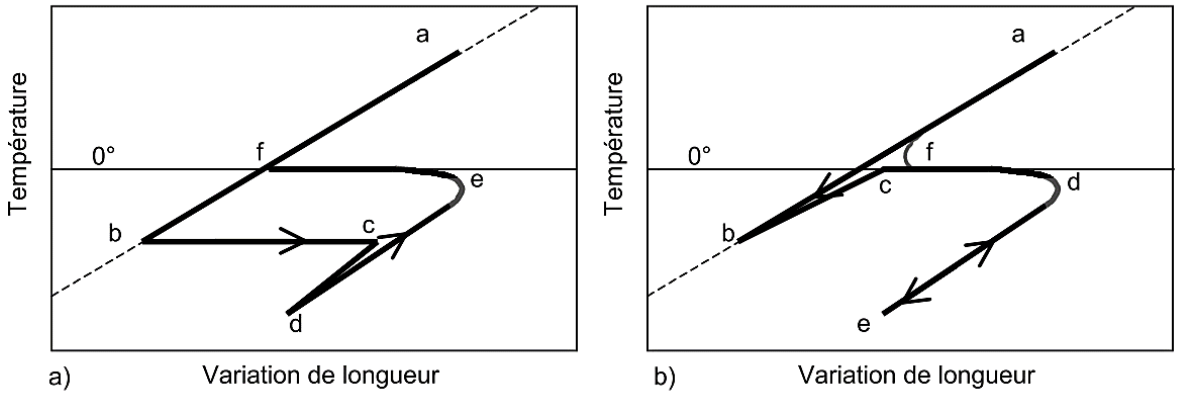
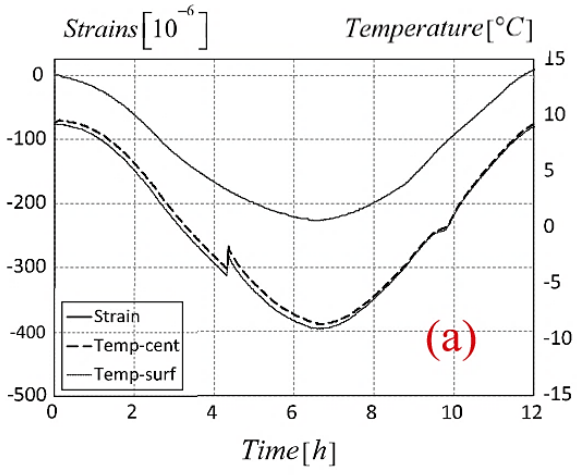


Figure II.1-4 - Evolution classique des variations dimensionnelles d'un échantillon soumis au gel-dégel, d'après (a) [Thomas, 1938] *; (b)* [Blachere, 1975] *- repris et compilé par* [Thomachot, 2002]

La Figure II.1-5 présente une partie des résultats d'[Eslami et al., 2018] qui ont analysé l'évolution simultanée de la déformation volumique, et des températures en surface et au cœur d'échantillons de trois pierres calcaires, au cours d'un cycle de gel-dégel.

La pierre Massangis (cf. Figure II.1-5-a) présente un comportement légèrement différent des deux autres pierres au niveau des déformations affichées pendant le cycle de gel-dégel. En effet, cette pierre de faible porosité (N_T = 10 %) associée à un degré de saturation peu élevée (S_R = 40 %) lors de l'essai, affiche deux phases distinctes : une phase de contraction pendant le gel et une phase de dilatation pendant le dégel. La contraction semble essentiellement thermique et il y aurait éventuellement une faible dépression capillaire provoquant la migration de l'eau selon les auteurs.

En opposition, les pierres Migné (cf. Figure II.1-5-b) et Saint-Maximin (cf. Figure II.1-5-c) présentent toutes les deux un comportement similaire mais plus complexe que celui de Massangis. Pendant la phase de gel, quatre étapes se distinguent. La première étape correspond à une contraction purement thermique pendant que la température descend de 10 à 0 °C. Cette première phase de contraction est suivie d'un palier, qui correspond au domaine de la surfusion (de 0 à - 4 °C). La température remonte jusqu'à environ 0 °C et reste constante pendant la transformation d'eau en glace. La contraction de la pierre reprend pendant cette phase malgré une augmentation de la température. Ces contractions sont dues aux dépressions capillaires qui provoquent la migration de l'eau non gelée vers le front de glace [Prick, 1996]. Puis, à mi-palier à 0 °C et jusqu'à - 10 °C, une phase de dilatation, provoquée par la surpression de l'eau, liée à la migration de l'eau et la croissance de la glace dans le matériau, se produit. Pendant cette étape, il y a toujours migration de l'eau menant à des contractions mais celles-ci sont beaucoup plus faibles que les dilatations provoquées par la croissance de la glace. Ensuite, durant la phase de dégel, deux étapes se distinguent. Lorsque la température augmente de - 10 °C et tend vers 0 °C, une contraction est observée et s'explique par la dissipation des surpressions et à la redistribution de l'eau au sein de la pierre. Dès 0 °C et jusqu'à 10 °C, une phase de dilatation s'établit suite à l'augmentation de la température.



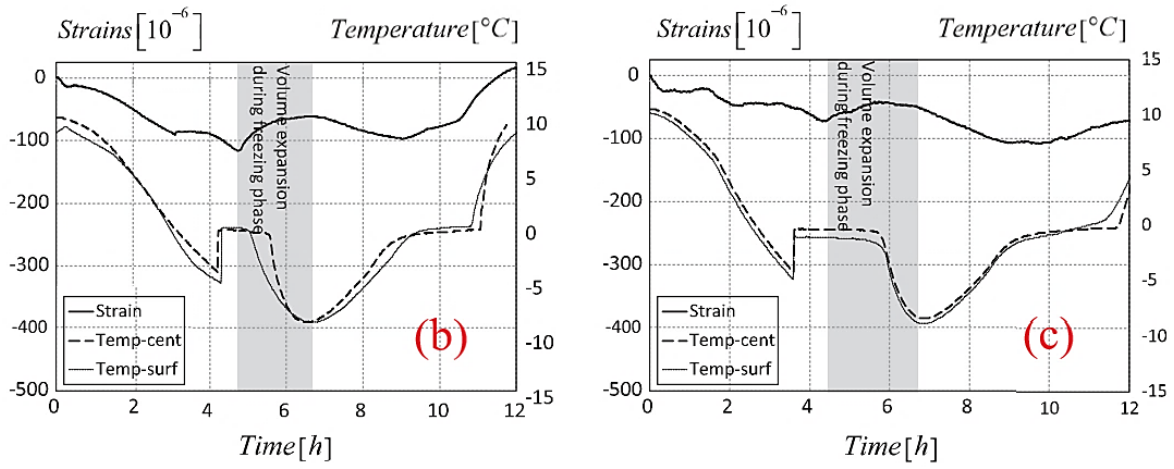


Figure II.1-5 - Evolution de la déformation volumique, et des températures en surface et au cœur de l'échantillon au cours d'un cycle de gel-dégel : cas de pierres calcaires (a) Massangis ; (b) Migné ; (c) Saint-Maximin, d'après [Eslami et al., 2018]

Cependant, la pression directe de la glace en formation par **expansion volumique** n'a qu'une part négligeable dans la gélifraction d'après [Letavernier, 1984]. D'autres auteurs comme [Beaudoin & MacInnis, 1974] vont dans ce sens en déterminant expérimentalement que le fait de changer la nature du fluide saturant par un autre ne présentant aucune expansion volumique lors du gel, menait tout de même à un état d'endommagement similaire. Ainsi, l'expansion volumique généré ne permet pas d'expliquer intégralement les contraintes menant à la détérioration du matériau.

Plusieurs théories sont avancées, expliquant l'origine des désordres causés dans un matériau poreux soumis au gel. Deux d'entre elles sont généralement admises : l'une tient compte des pressions développées sur l'eau non gelée (pressions hydrauliques et pressions osmotiques) par la glace en formation ; l'autre favorise les pressions capillaires développées par l'interface eau-glace lors de la progression du front de gel.

La **théorie des pressions hydrauliques** a été introduite, à l'origine par [Powers, 1949]. D'après cet auteur, l'augmentation de volume de 9 %, accompagnant la formation de la glace dans les pores où le point de congélation est atteint, cause l'expulsion d'une partie de l'eau non encore gelée des capillaires plus fins vers les bulles d'air qui servent en quelque sorte de soupapes. La pression hydraulique résultant de ce déplacement augmente avec la distance maximale que l'eau doit parcourir pour atteindre une bulle d'air, d'où la notion de facteur d'espacement ou de distance critique [Fagerlund, 1975] utilisée comme paramètre de durabilité des bétons. La fissuration se produit lorsque les pressions dues aux déplacements d'eau sont supérieures à la résistance de la matrice solide. L'utilisation d'entraîneur d'air pour augmenter les performances des bétons découle également de cette notion.

[Powers & Helmuth, 1953] ont modifié cette théorie après avoir observé des déplacements d'eau, non pas des zones de formation de glace vers les zones non gelées, mais des capillaires non

gelés vers le front de glace. Ils ont alors proposé une autre **théorie fondée sur les pressions osmotiques**. Dans un pore de grande dimension relié à des capillaires fins, l'abaissement de température provoque la formation de glace au centre du pore et la création d'une zone périphérique d'eau non gelée de concentration saline plus élevée que la concentration initiale. Cette eau périphérique aura donc une température de congélation plus faible. La différence de concentration entre cette solution résiduelle dans les pores larges et l'eau non gelée des capillaires plus fins entraîne des pressions osmotiques (l'eau des pores les plus fins est attirée vers celle des pores plus larges où la concentration est plus élevée). Les pressions osmotiques générées augmentent avec la concentration de la solution interstitielle, ce qui permet d'expliquer l'effet nocif des sels de déverglaçage. Cet effet peut s'expliquer également à partir des modèles capillaires par l'action de gradients de potentiel chimique qui provoquent des écoulements d'eau entre les zones de concentrations différentes. Le phénomène osmotique peut se produire dans un pore large partiellement saturé, mais sans causer de pressions puisque l'espace est suffisant pour recevoir les apports d'eau.

D'après [Fagerlund, 1975], ces deux théories (hydrauliques et osmotiques) sont complémentaires et leur importance relative dépend de la concentration en sel du fluide résiduel. A faible concentration, les pressions hydrauliques l'emportent ; à plus forte concentration, les pressions osmotiques sont prépondérantes. Les pressions hydrauliques diminuent du fait d'une quantité d'eau gelable plus faible ; l'augmentation relative du nombre de capillaires disponibles pour l'écoulement (augmentation relative de la perméabilité devant le front de glace) favorise l'expulsion de l'eau sans pression importante.

[Litvan, 1978] avance une théorie reposant également sur les pressions hydrauliques mais celles-ci ne proviennent pas des mêmes types de déplacements d'eau que précédemment. D'après ses résultats, l'eau ne gèle pas in-situ dans les pores. Du fait d'une pression de vapeur au-dessus de l'eau non gelée plus élevée qu'au-dessus de la glace et de la formation de la glace sur la surface des vides remplis d'air (ou sur la surface du matériau), une partie de l'eau capillaire doit se déplacer vers les bulles d'air (ou vers la surface du matériau) pendant le gel pour rétablir l'équilibre. Si les déplacements d'eau ne peuvent s'effectuer correctement (taux de refroidissement trop élevé, quantité d'eau à déplacer trop importante, distance à parcourir trop grande), une fissuration du matériau apparaît. Si cette hypothèse peut expliquer la formation d'une couche de glace sur la surface externe d'un matériau gelé (au même titre que la cryosuccion), il paraît difficile d'admettre que ce phénomène se produit également sur la surface des vides remplis d'air : si de l'eau est présente sur la surface de ces vides, elle se trouve sous forme adsorbée ; sa congélation n'intervient qu'à des températures très basses et ne peut pas intervenir dans l'initiation des déplacements d'eau.

La **théorie des pressions capillaires**, à travers le modèle d'[Everett, 1961], s'appuie sur une base thermodynamique d'équilibre des potentiels chimiques de l'eau et de la glace. Lorsqu'un matériau poreux saturé en eau gèle, des cristaux de glace macroscopiques se forment dans les

pores les plus gros et l'eau se retire des pores les plus fins. Si le milieu est ouvert, la migration de l'eau capillaire vers les sites de formation de la glace se fait librement par succion cryogénique. Dans un système fermé, lorsque les macropores sont entièrement remplis de glace, la croissance de la glace supplémentaire entraîne une augmentation de la pression de cristallisation de la glace. Celle-ci s'accroît jusqu'à une certaine pression au-delà de laquelle il est plus intéressant énergétiquement pour la glace de s'extruder dans le capillaire plutôt que de poursuivre l'augmentation de pression dans le macropore. Ceci s'applique à un réseau poreux où la cohésion des grains permet aux parois des pores de résister aux pressions.

Quel que soit la validité de ces différentes hypothèses liées aux pressions hydrauliques et osmotiques, celles-ci rejoignent les modèles capillaires quant à la limitation des désordres causés par le gel : la quantité d'air piégé apparaît comme un facteur de protection vis-à-vis des mécanismes de gel. En ce sens, [Eslami et al., 2018] proposent une équation permettant la prédiction de la sensibilité au gel-dégel de pierres de construction, basée sur une corrélation inverse entre l'endommagement produit par le gel et la proportion relative du volume de pores piégés au sein du matériau.

II.1.3. Paramètres influençant l'altération des pierres soumises au phénomène de gel-dégel

La Figure II.1-6 présente une synthèse des différents paramètres agissant sur l'altération des pierres naturelles soumises à des cycles de gel-dégel.

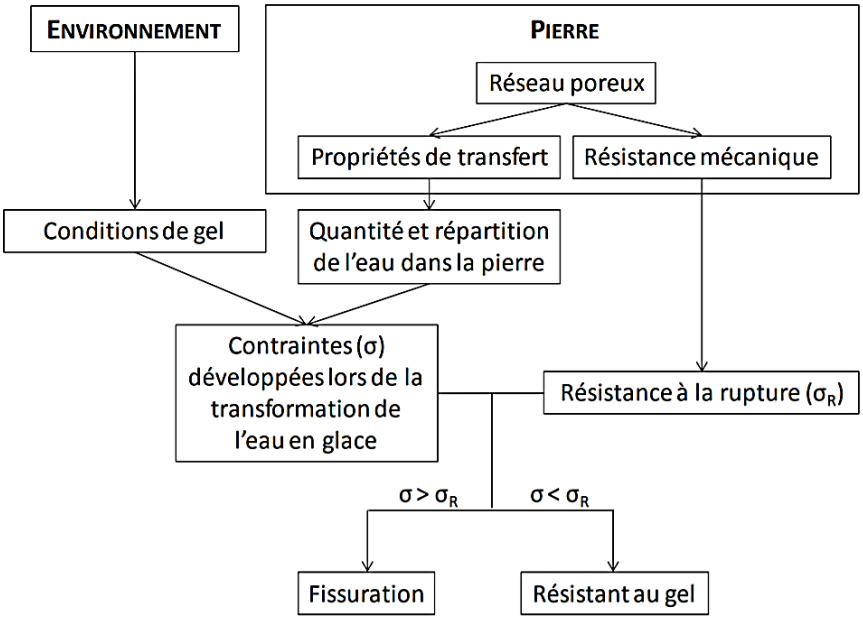


Figure II.1-6 - Synthèse de l'influence des différents paramètres sur la sensibilité des pierres au gel-dégel, d'après [Walbert, 2015] *inspiré de* [Thomachot, 2002]

Cette sous-partie s'attache à décrire les résultats issus de la littérature mettant en avant l'influence des conditions environnementales, mais aussi des propriétés intrinsèques sur l'endommagement induit par des sollicitations cycliques de gel-dégel.

II.1.3.1. Paramètres environnementaux

II.1.3.1.1. Conditions de gel et dégel

La plupart des auteurs s'accordent à dire que plus la **vitesse de gel** est élevée, plus l'action du gel est efficace vis-à-vis de l'altération engendrée [Letavernier, 1984; Prick, 1996; Remy, 1993]. [Blachere, 1975] mesure une dilatation maximale proportionnelle à la vitesse de refroidissement appliquée : une vitesse de refroidissement élevée favorise le développement de pressions hydrauliques car l'avancée rapide du front de gel met sous pression l'eau interstitielle en surfusion. Ces explications sont à considérer pour des pierres présentant un degré de saturation en eau élevée (> 90 %) où les pressions hydrauliques s'appliquent comme mécanisme prépondérant. Dans le cas contraire où le degré de saturation en eau est faible, [Aguirre-Puente et al., 1978] considèrent que les faibles vitesses de refroidissement favorisent la cryosuccion (migration de l'eau vers les centres de croissance des cristaux de glace) et contrairement aux hypothèses des précédents auteurs ci-dessus, pensent que la gélifraction est d'autant plus efficace que le gel se fait lentement. [Nakamura & Okuda, 1978] indiquent que plus la vitesse de descente en température est lente, plus la quantité d'eau en surfusion est importante et conduit à un gel sévère. [McGreevy, 1982] propose une vitesse seuil de 4 °C.h^{-1} au-delà de laquelle les conditions naturelles ne sont plus respectées.

Lorsque toute l'eau est gelée, une descente en température supplémentaire, même à une vitesse rapide, semble avoir une importance mineure [Thomas, 1938]. Les dommages dépendent peu de la **température minimale** atteinte, mais surtout d'une descente en température rapide dans la première partie du cycle de gel-dégel. Cependant, le maximum de plasticité de la glace se situant vers - 4 °C, les gels peu intenses favorisent l'écoulement de la glace dans le milieu poreux et donc le relâchement des contraintes [Blachere, 1975]. Les gels lents et peu intenses ont moins d'effet sur les pierres : la vitesse de descente en température a plus d'importance que l'amplitude de gel.

La contraction de la glace à température constante est d'autant plus importante que la **durée du palier** est longue [Thomas, 1938]. Au contraire [Blachere, 1975] observe que cette contraction permet de relâcher les contraintes locales. Entre - 1 °C et - 6 °C, les contractions observées sont trop lentes comparées aux dilatations [Blachere & Young, 1972], pour que la durée du palier de gel puisse avoir une influence sur la gélifraction.

II.1.3.1.2. Conditions de saturation : définition de la saturation critique

Tout d'abord, la présence d'eau dans le milieu poreux est le facteur essentiel à la gélifraction. Sans eau, les variations climatiques ont peu d'effet sur les pierres.

[Bauschinger, 1889] semble le premier à avoir mis en évidence que les effets du gel dépendaient en partie de la méthode de saturation du matériau et que la résistance au gel était d'autant plus faible que l'échantillon était fortement saturé. Il constata que la résistance diminuait avec le nombre de cycles de gel-dégel et que cette diminution était d'autant plus forte que l'échantillon était saturé.

Ces résultats ont été repris par [Hirschwald, 1912] : en partant du principe que la dilatation volumique de l'eau en glace est de 9 %, la saturation critique au-delà de laquelle le gel aurait un effet devrait être de 90 %. Or, il trouve une saturation critique de 80 %, tout en ayant observé des roches résistantes au gel à des saturations supérieures et d'autres non résistantes au gel à des saturation inférieures. [Hirschwald, 1912] attribue ces exceptions à des différences de répartitions de l'eau à l'intérieur de la roche. [Thomas, 1938] arrivent aux mêmes conclusions.

[Fagerlund, 1971] définit la **saturation critique S_{Cr}** comme le plus haut degré de saturation qui puisse être atteint sur une éprouvette au cours du gel sans qu'il y ait détérioration. Cette saturation critique est une constante propre de chaque matériau. Elle est déterminée à partir du volume de porosité connectée et de la quantité d'eau susceptible de geler. La Figure II.1-7-1 correspond à deux matériaux A et B ayant la même saturation au moment du gel (S_{Act}), mais qui peuvent avoir des résistances au gel différentes selon leur saturation critique (S_{Cr}). A l'opposée, la Figure II.1-7-2 présente deux matériaux A et B de même saturation critique (S_{Cr}) mais qui ont un comportement différent au gel selon leur état de saturation au moment du gel (S_{Act}).

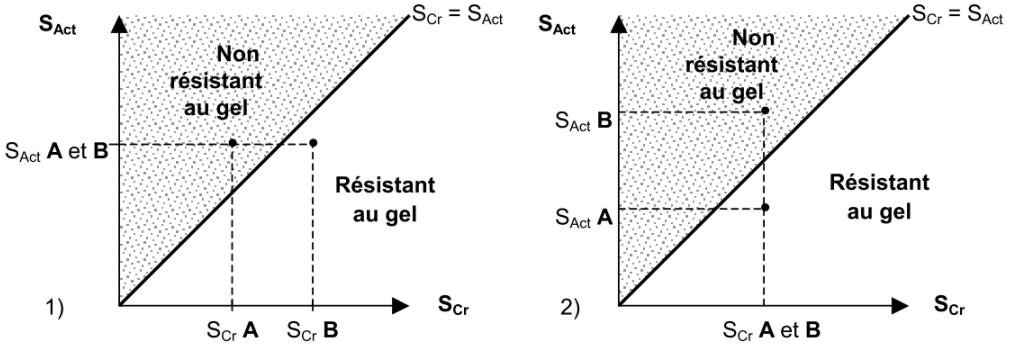


Figure II.1-7 - Détermination de la résistance au gel à partir du degré de saturation critique défini par [Fagerlund, 1971]

Des études plus récentes [Al-Omari et al., 2015; Chen et al., 2004] ont montré la détermination du degré de saturation critique de diverses pierres et son influence sur l'évolution

des propriétés physico-mécaniques lorsque celui-ci est dépassé. Ces résultats sont notamment présentés par la suite à travers la Figure II.2-6 de la partie II.2.3.

II.1.3.2. Paramètres intrinsèques

II.1.3.2.1. Propriétés microstructurales

Peu de résultats de la littérature ont pu établir de relation entre la porosité totale et la résistance au gel même si, d'une façon générale, des auteurs considèrent que plus la roche est poreuse, moins elle est résistante au gel [Lautridou & Ozouf, 1978; McGreevy, 1982]. Il apparaît que la nature de la porosité a plus d'influence que sa quantité.

La **dimension des pores** conditionne d'une part l'aptitude de la roche à se saturer et d'autre part, la température de congélation de l'eau qui diminue fortement en fonction des rayons de pores [Chahal et al., 1965; Tourenq, 1970]. [Maage, 1984] trouve, par analyse statistique sur des briques, une corrélation mathématique reliant la distribution de la taille de pores à la résistance au gel (cf. Figure II.1-8).

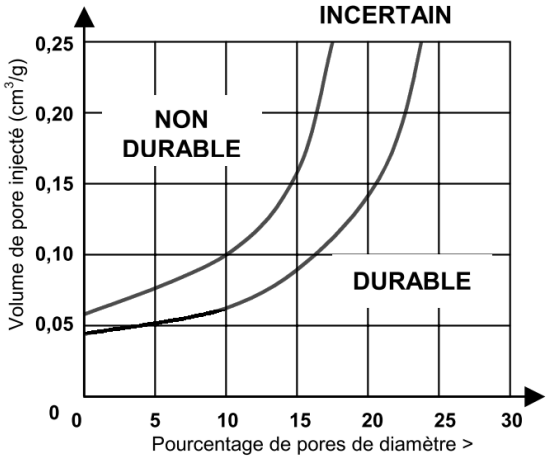


Figure II.1-8 - Corrélation entre le volume de pore injecté et le pourcentage de pores de diamètre inférieur à 3 µm, d'après [Maage, 1984]

[Gerard, 1969], en se fondant sur une étude par porosimétrie au mercure, part de l'hypothèse suivant laquelle un matériau résiste au gel s'il présente un volume de pores capable d'absorber environ 10 % de l'expansion volumique due au changement de phase de l'eau en glace. Ce volume de pore correspond aux pores les plus larges qui sont piégés lors d'une imbibition capillaire. Il définit le **diamètre critique d_{10}** correspondant au $1/10^{ème}$ de la porosité envahie par le mercure et délimite des zones de sensibilité au gel en fonction de sa valeur (cf. Figure II.1-9).

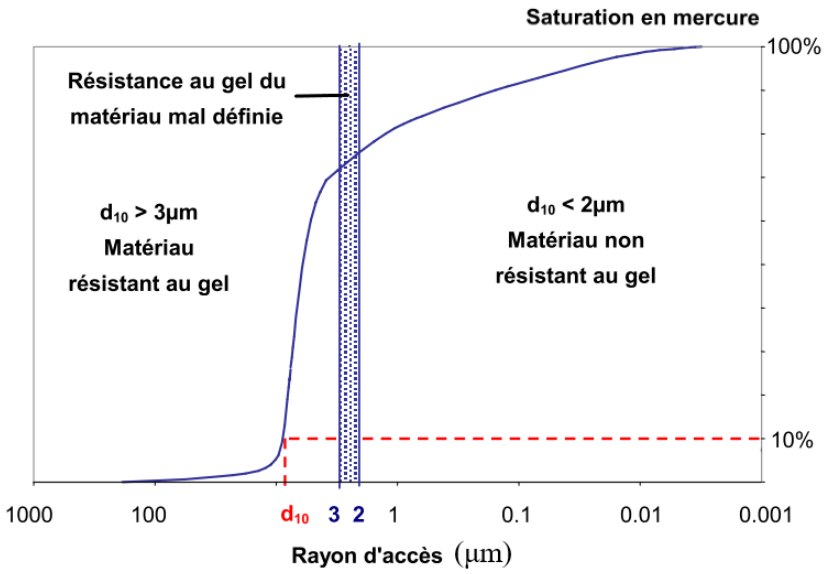


Figure II.1-9 - Courbe de porosimétrie au mercure : détermination du diamètre critique d_{10} permettant l'estimation de la résistance au gel d'un matériau, d'après [Gerard, 1969]

Les conclusions de l'étude menée par [Bellanger et al., 1993] sur différents calcaires mettent en avant la large influence du réseau poreux, et plus précisément la **distribution de la taille d'accès aux pores** sur l'établissement d'une classification des pierres selon leur sensibilité aux cycles de gel-dégel (cf. Figure II.1-10). Les calcaires les plus résistants au vieillissement accéléré par cycles de gel-dégel sont ceux disposant d'un réseau poreux de type bimodal, piégeant ainsi un volume d'air important lors d'une saturation à pression atmosphérique. Au contraire, les pierres affichant une distribution porale unimodale centrée sur des pores de grandes dimensions, et associées à un degré de saturation élevé, sont définies comme très sensibles aux variations cycliques de gel-dégel.

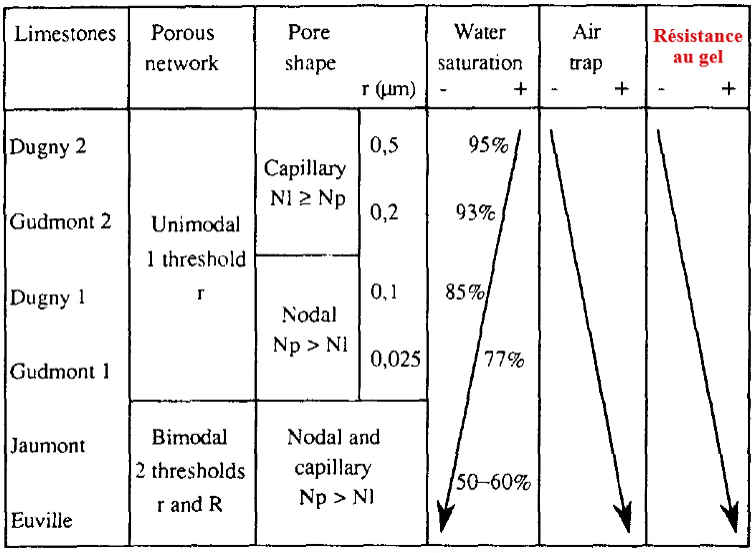


Figure II.1-10 - Classification de la sensibilité au gel-dégel de pierres calcaires selon le type de réseau poreux, d'après [Bellanger et al., 1993]

II.1.3.2.2. Propriétes de transfert

Les propriétés de transfert déterminent, entre autres, la capacité d'une roche à se saturer et à se laisser traverser par un fluide. Elles sont définies par les structures de porosité dont l'influence sur le gel a été exposée précédemment.

Ainsi, le **coefficient d'absorption d'eau par capillarité** traduit la capacité de la roche à se saturer dans des conditions naturelles d'imbibition. D'après [Lautridou & Ozouf, 1978], une roche ayant de faibles coefficients de transferts capillaires se saturera peu et aura une meilleure résistance au gel.

La sensibilité au gel est d'autant plus forte que la **perméabilité à l'eau** est faible. Une faible perméabilité gêne les transferts d'eau et de glace lors des mécanismes de gel énoncés précédemment [Prick, 1996; Remy, 1993]. Cependant, dans le cas de gel plus long, une faible perméabilité peut être favorable en limitant le phénomène de cryosuccion. En effet, les résultats émanant de l'étude de [Eslami et al., 2018] laissent apparaître qu'une plus faible perméabilité de diverses pierres calcaires agissait favorablement sur la résistance au gel.

II.1.3.2.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'une pierre dépendent également de ses structures de porosité ainsi que de sa minéralogie.

La détérioration d'un matériau par le gel est une conséquence d'un effort au-delà de la **résistance à la traction** en certains points ou sur de larges zones du matériau. Pour [Godart & Houel-Gangloff, 1965], le nombre de cycles favorise la gélifraction des roches peu cohérentes et moyennement à très poreuses, dont la résistance à la traction est faible. Pour les roches cohérentes et faiblement poreuses, dont la résistance à la traction est plus importante, [Walbert et al., 2015] observent qu'un grand nombre de cycles de gel-dégel n'amène que très peu d'évolution décroissante, et que ce sont plutôt les gels intenses qui favorisent l'altération.

II.2. Evolution des propriétés des pierres après des cycles de gel-dégel

II.2.1. Méthodes de suivi de l'endommagement des pierres au cours de cycles de gel-dégel

La mesure de l'endommagement peut être soit directe, soit indirecte.

Les méthodes directes consistent en une mesure des modifications de l'échantillon après un certain nombre de cycles de gel-dégel. Elles consistent, soit en une approche qualitative de l'endommagement, par description visuelle, soit en une quantification de l'endommagement, principalement par des mesures de variations de volume [Mamillan, 1984; Martins et al., 2015; Walbert et al., 2015] et de longueur [Blachere & Young, 1972; Mamillan, 1984; Ruedrich et al., 2011]. La perte de masse de l'échantillon [Ghobadi & Babazadeh, 2015; Martins et al., 2015; McGreevy, 1982; Özbek, 2014] ou la caractérisation des gélifracts [Letavernier, 1984] sont d'autres moyens directs de mesure de la dégradation.

Les méthodes indirectes consistent en une mesure de l'évolution, généralement décroissante, d'un paramètre externe aux échantillons au cours des cycles. On détermine une valeur seuil de ce paramètre en dessous de laquelle il y a endommagement. La chute de la fréquence de résonance [Mamillan, 1984] ou de la vitesse des ondes ultrasoniques [Al-Omari et al., 2015; Altindag et al., 2004; Bellanger et al., 1996; Chen et al., 2004; Eslami et al., 2018; Özbek, 2014; Tourenq, 1970] sont les méthodes indirectes les plus couramment employées. L'évolution des caractéristiques mécaniques des matériaux peut être également utilisée pour mesurer l'endommagement : [Tourenq, 1970] préconise la réalisation d'essais de traction après un nombre donné de cycles [Altindag et al., 2004; Chen et al., 2004; Hale & Shakoor, 2003; Momeni et al., 2016; Özbek, 2014] ; [Bousquié, 1979] propose la mesure du module d'élasticité [Prick, 1997; Saad et al., 2010], ou son calcul à partir des vitesses des ondes ultrasoniques. Cette dernière méthode indirecte est intéressante puisqu'elle ne nécessite pas la rupture complète du matériau, les premiers signes d'endommagement étant enregistrés bien avant la destruction de l'échantillon. De ce fait, les modes opératoires utilisant ces techniques ont un nombre de cycles plus réduits (25 à 50) que dans le cas des méthodes directes (200 cycles pour [Lautridou & Ozouf, 1978], 150/200 cycles pour [McGreevy, 1982].

Tableau II.2-1 - Synthèse des principales méthodes utilisées dans la littérature pour mesurer l'endommagement causé par gel-dégel

Méthodes de mesure de l'endommagement	
Directes	**Indirectes**
Critère visuel	Vitesse du son
Caractérisation des gélifracts	Fréquence de résonance
Tomographie (X-ray CT)	Elasticité dynamique
Perte de masse	Résistance en compression
Dilatométrie	Résistance en traction
Variation de volume	Résistance électrique
Porosimétrie au mercure	Capillarité

L'endommagement est lié à la saturation en eau du matériau : celui-ci augmente avec le degré de saturation de la pierre. Ainsi, [Fagerlund, 1971] définit un degré de saturation critique au-dessus duquel le matériau présente une altération par le gel. La comparaison de ce degré de saturation critique avec la saturation maximale que peut prendre un matériau en conditions naturelles [Hirschwald, 1912] fournit un critère de durabilité des matériaux calcaires [Mamillan, 1984].

La suite de cette partie présente des résultats issus de différents auteurs et illustre comment peuvent être affectées des pierres de nature diverse, et comment l'endommagement lié à des sollicitations cycliques de gel-dégel se développe et peut se caractériser. Ainsi, l'évolution des propriétés mécaniques, physiques et microstructurales est discutée.

II.2.2. Endommagement à l'échelle macroscopique et microscopique

L'endommagement des pierres, causé par des sollicitations au gel-dégel, peut prendre différentes formes d'altération selon l'intensité du gel, le nombre de cycles soumis, le degré de saturation en eau mais est surtout fonction de la sensibilité du matériau vis-à-vis de ce type d'exposition à basse température. Ainsi, des échantillons ayant subi expérimentalement des cycles de gel-dégel peuvent présenter des désordres de natures diverses, et ce à différentes échelles.

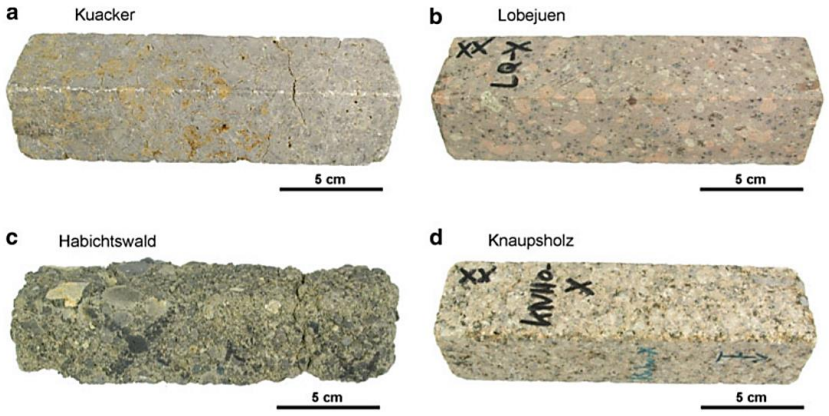


Figure II.2-1 - Durabilité au gel-dégel de quatre pierres diverses, d'après [Ruedrich et al., 2011]

[Ruedrich et al., 2011] s'intéressent à la durabilité de quatre pierres de construction face à des sollicitations de gel-dégel à très long terme (1400 cycles). Ces matériaux présentent des caractéristiques physico-mécaniques bien diverses à l'état sain : porosité allant de 2 % à 21 %, et résistance en traction entre 2 et 12 MPa. A l'issue des 1400 cycles de gel-dégel, ces quatre pierres témoignent d'un état visuel d'endommagement bien différent (cf. Figure II.2-1). La pierre (b) ne présente aucune trace visible d'altération à l'oeil nu, tandis que les échantillons de pierre (a) et (d) affichent des macrofissures et une surface bien altérée. L'évolution de la masse de ces deux échantillons au cours des cycles a été stable alors que la vitesse des ondes P a diminué fortement :

entre 50 % et 40 %. Enfin, la pierre (c) qui est la plus sensible au gel-dégel, avec une porosité élevée (21 %) et de faibles résistances mécaniques, a commencé à se désintégrer avant la fin des 1400 cycles, rendant ainsi impossible la prise de mesure des vitesses sonores.

La Figure II.2-2 affiche l'évolution de l'état d'endommagement d'un bloc cubique d'un grès Vosgien après trois séries de 30 cycles de gel-dégel à saturation totale. [Thomachot, 2002] constate une fracturation du bloc de grès s'accompagnant de désagrégation des grains. La fracturation s'étend perpendiculairement à la stratigraphie. Des fractures progressives et se ramifiant à travers toute l'éprouvette avec un fort dessertissage des grains sont clairement observées.

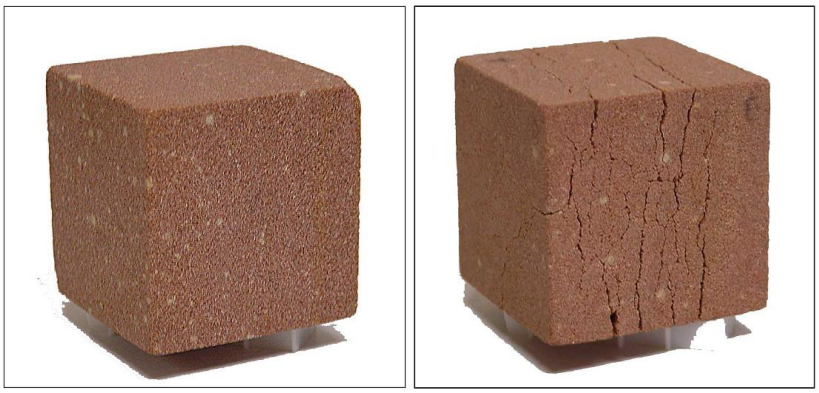


Figure II.2-2 - Evolution de l'état visuel d'endommagement d'un grès Vosgien après gel-dégel, d'après [Thomachot, 2002]

Les mécanismes d'endommagement liés à des sollicitations cycliques de gel-dégel entraînent des désordres structurels du matériau et modifient les propriétés du réseau poreux des pierres. La Figure II.2-3 illustre une fracturation des grains et le développement de fissures inter et intra-granulaires. La forte altération de la matrice amène une nette augmentation de la porosité accessible, ici représentée en jaune à l'aide d'une résine époxy.

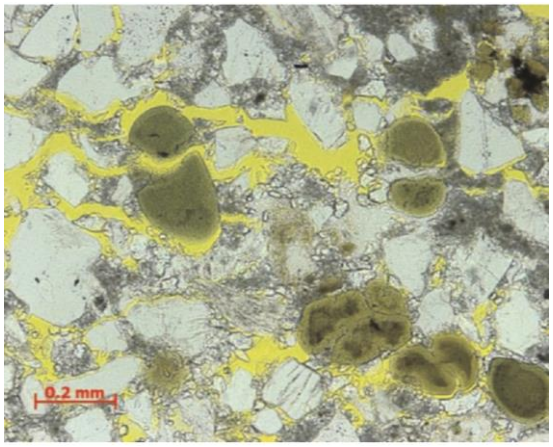


Figure II.2-3 - Observations microscopiques de l'altération par gel-dégel d'une pierre calcaire, d'après [Kourkoulis, 2006]

II.2.3. Propriétés mécaniques

De manière générale, il est admis que l'endommagement par gel-dégel subi par les pierres de construction va entraîner une perte des performances mécaniques de celles-ci. Ainsi, il est attendu une diminution de la résistance en compression, du module d'élasticité ou encore de la résistance en traction.

Dans un rapport de recherche du LCPC traitant de la gélivité des roches, [Tourenq, 1970] établit une répartition statistique de l'évolution des résistances en compression de plus de 350 échantillons selon leur porosité initiale. Il définit l'évolution de ce paramètre, après 25 cycles de gel-dégel, selon l'intensité de la chute ou de l'augmentation de résistance mécanique. Tout d'abord, il constate que le gel amène une diminution de la résistance en compression, et que les quelques cas d'augmentation de résistance ne doivent pas être pris en considération. La répartition des variations de résistance est indiquée dans la Figure II.2-4. Cette répartition en fonction de la porosité montre que les matériaux les plus poreux ont beaucoup plus de chances de se montrer sensibles au gel : 47 % des pierres ayant une porosité supérieure à 20 % affiche une chute de résistance supérieure à 40 % tandis que les diminutions de résistances des pierres peu poreuses (0 à 5 %) se situent davantage autour de valeurs inférieures à 20 %.

Porosité %	Chute de résistance (%)				Augmentation de résistance (%)		
	> 40	20/40	10/20	0/10	0/10	10/20	20/30
0 à 5	5,5	18,2	25,6	26,5	13,7	6,3	3,2
5 à 10	27,5	20	26	11,1	13,4	0	2,2
10 à 20	34	41	11,8	8,4	0	2,2	1,4
> 20	46,7	18,1	12,3	14,8	0	6,5	1,6

Figure II.2-4 - Répartition par niveaux de l'évolution relative des résistances en compression selon la porosité totale des pierres à l'état sain, d'après [Tourenq, 1970]

[Tan et al., 2011] s'intéressent à l'évolution des propriétés mécaniques de pierres chinoises soumises à des cycles de gel-dégel très intenses : alternance de + 40 °C et - 40 °C, à une humidité relative constante de 100 %. Ce choix de programme rude s'explique par les fortes amplitudes de température pouvant exister dans les régions du Tibet.

L'évolution des performances mécaniques est présentée dans la Figure II.2-5 à travers la modification de la courbe contrainte-déformation, mais aussi des valeurs de résistance à la rupture et du module d'élasticité après plusieurs cycles. Ce matériau affiche une diminution exponentielle de la résistance en compression et de son module d'élasticité : autour des 40 % après 50 cycles, et 60 % après 150 cycles.

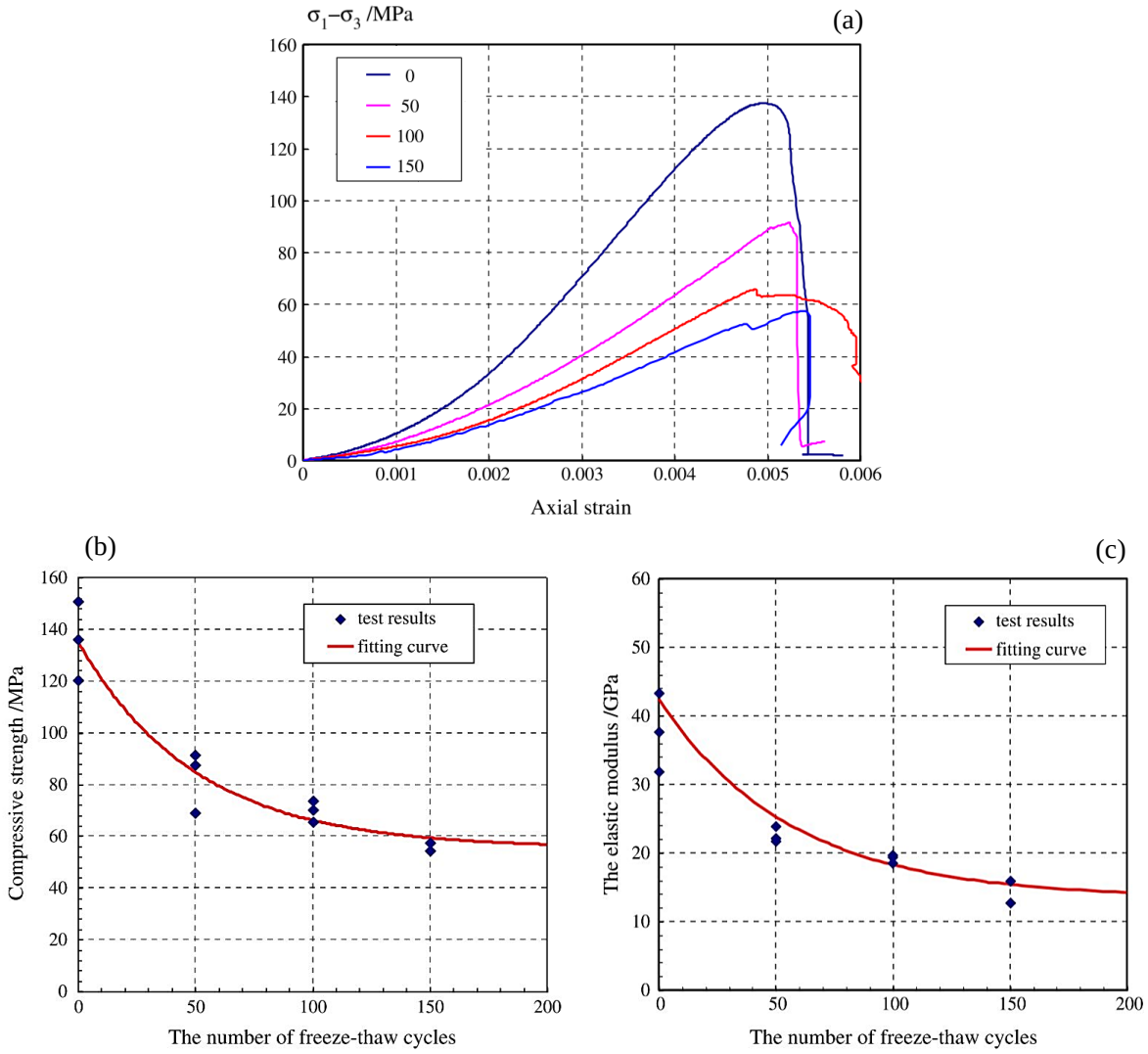


Figure II.2-5 - (a) Courbes contrainte-déformation ; (b) Evolution de la résistance en compression ; (c) Evolution du module d'élasticité statique en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Tan et al., 2011]

L'étude menée par [Al-Omari et al., 2015] tend à définir le degré de saturation critique de deux pierres poreuses, utilisées notamment dans le château de Chambord. Ainsi, de nombreux échantillons pour chaque pierre sont préparés et soumis à 50 cycles de gel-dégel, et ce pour sept différents degrés de saturation, allant de l'état sec jusqu'à une saturation totale 100 %. L'évolution des propriétés physico-mécaniques dont la résistance en traction est déterminée et montre deux phases distinctes concernant l'évolution de la résistance mécanique au cours de 50 cycles, en fonction du degré de saturation (cf. Figure II.2-6). L'évolution de la résistance en traction ne témoigne pas d'une influence significative en dessous de 80 % de saturation. Passé ce seuil, plus le degré de saturation en eau est élevé, et plus la perte de résistance mécanique est importante, allant de 50 % à 75 % après 50 cycles en saturation totale. L'analyse de l'évolution de la porosité totale, et de la vitesse des ondes P mène à la détermination d'une valeur de degré de saturation critique similaire.

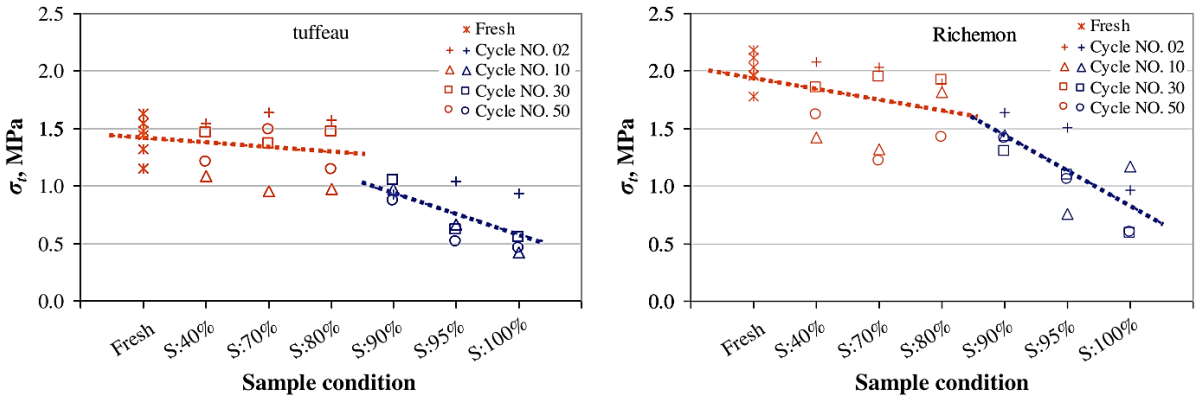


Figure II.2-6 - Influence du degré de saturation en eau sur l'évolution de la résistance en traction de deux pierres soumises à 50 cycles de gel-dégel, d'après [Al-Omari et al., 2015]

Des conclusions similaires sont établis par de nombreux auteurs [Chen et al., 2004; Hale & Shakoor, 2003; Jia et al., 2015; Momeni et al., 2016; Özbek, 2014; Remy, 1993; Yavuz et al., 2010] qui témoignent de la diminution des propriétés mécaniques des pierres après des cycles de gel-dégel. Toutefois, une saturation en eau élevée est nécessaire, généralement au-delà de 80 %, pour amener une réelle chute des performances mécaniques.

II.2.4. Propriétés physiques

Tout comme les propriétés mécaniques, les pierres vont afficher une modification de leurs propriétés physiques témoignant de l'altération et de la modification structurale induite par les différents mécanismes d'endommagement du gel-dégel. L'analyse des résultats issus de la littérature permet d'établir les principales évolutions de quelques paramètres physiques : perte de masse, volume apparent, vitesse des ondes P, module d'élasticité dynamique, porosité totale, absorption d'eau.

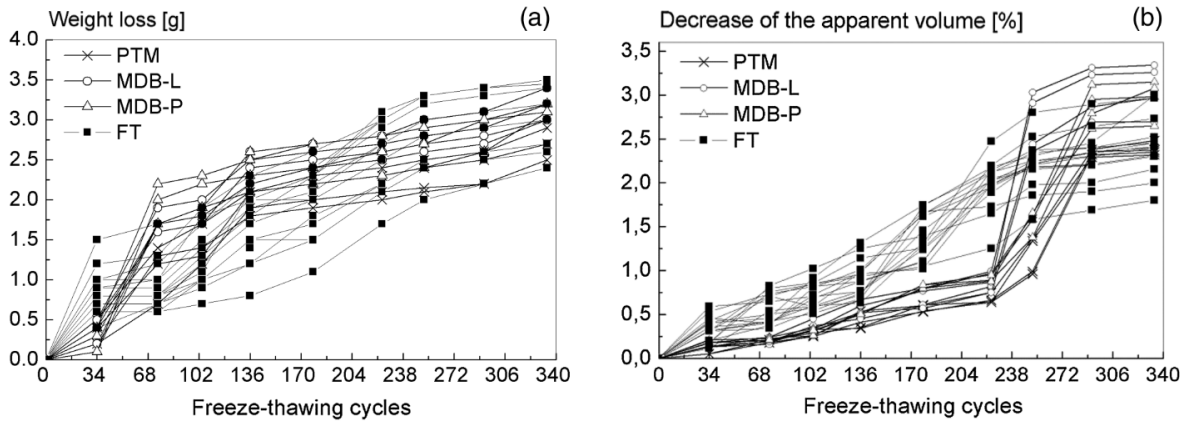


Figure II.2-7 - (a) Evolution de la perte de masse ; (b) Diminution relative du volume apparent après des cycles de gel-dégel, d'après [Martins et al., 2015]

L'évolution de la perte de masse et de la diminution relative du volume apparent de quatre pierres d'études est affichée dans la Figure II.2-7. Ces matériaux ont été exposés jusqu'à 340 cycles de gel-dégel de + 20 °C / - 12 °C à saturation naturelle. La tendance générale est une évolution relative de la perte de masse atteignant 3,5 % à la fin des essais. Cela engendre une diminution du volume apparent comprise entre 3,5 et 2,0 %. [Özbek, 2014] obtient quant à lui des valeurs de perte de masse allant jusqu'à 12 %, accordées à une perte de résistance en compression de 40 %.

La Figure II.2-8 présente l'évolution de trois paramètres physiques d'une des pierres déjà évoquée dans la partie II.2-2. Cette pierre définie comme moyennement sensible au gel par [Ruedrich et al., 2011] affiche tout de même une diminution de plus de 70 % du module d'élasticité dynamique malgré une perte de masse quasi-nulle. Ainsi, la perte de masse liée à l'altération par gel-dégel n'apparaît pas comme un indicateur très révélateur de l'endommagement du matériau. Un état d'endommement avancé, évalué par une perte importante de résistance mécanique, peut ne présenter qu'une très faible perte de masse. En effet, contrairement à des sollicitations thermiques à hautes températures qui font intervenir des modifications minéralogiques, les essais de vieillissement artificiel à basse température reproduisant les cycles de gel-dégel ne témoignent que très rarement de perte de masse significative. Seul un niveau d'endommagement élevé, où les performances mécaniques sont alors quasi-réduites à néant, présente des pertes de matières importantes, liées à une déstructuration complète de la pierre.

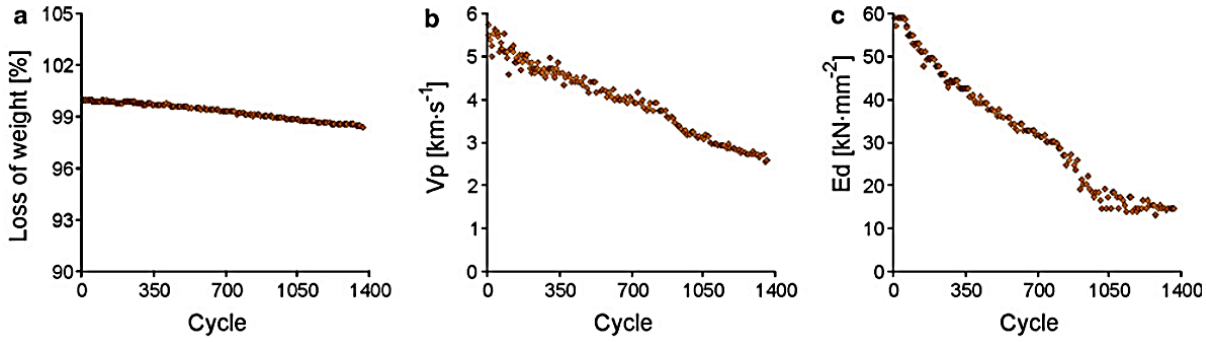


Figure II.2-8 - (a) Evolution de la perte de masse ; (b) Evolution de la vitesse des ondes P ; (c) Evolution du module d'élasticité dynamique en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Ruedrich et al., 2011]

L'alternance de cycles thermiques, mais surtout l'expansion volumique de l'eau lors du passage de l'état liquide à l'état solide amène le matériau à se contracter et se dilater [Jia et al., 2015; Matsuoka, 2001; Prick et al., 1993; Walbert et al., 2015]. Même constat pour [Ruedrich et al., 2011] qui obtiennent expérimentalement des déformations résiduelles dès le premier cycle, et qui vont en augmentant en fonction du nombre de cycles soumis. Ce phénomène qui peut s'accompagner d'une densification de la microfissuration va conduire à modifier la structure porale de la pierre. Ainsi, la porosité totale, tout comme la capacité d'absorption d'eau,

dépendante du premier paramètre, va augmenter en fonction du nombre de cycles de gel-dégel (cf. Figure II.2-9). Ce constat d'augmentation de la porosité des pierres soumises au gel-dégel est observé par d'autres auteurs [Prick, 1996; Walbert et al., 2015; Wessman, 1997].

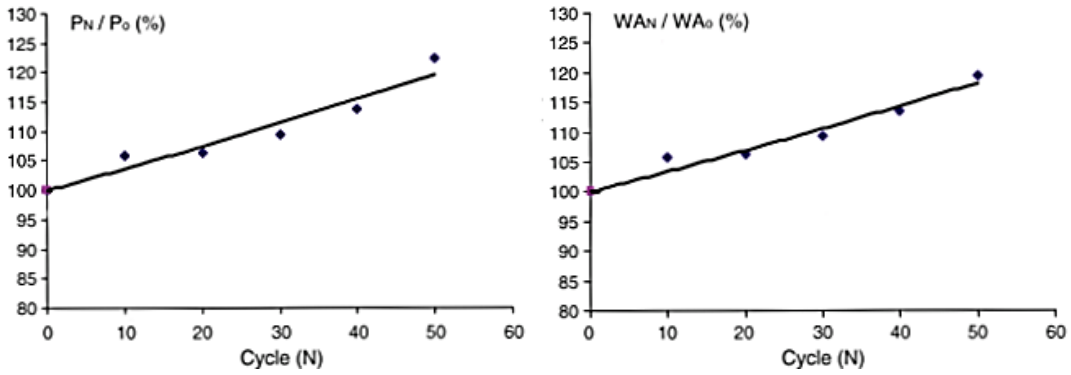


Figure II.2-9 - Evolution relative de la porosité totale (gauche) et de l'absorption d'eau (droite) en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, d'après [Yavuz, 2011]

II.2.5. Propriétés microstructurales

Comme évoqué précédemment, l'augmentation de la porosité des pierres après sollicitations à des cycles de gel-dégel est généralement admise. Néanmoins, les analyses par porosimétrie au mercure permettent de renseigner sur l'évolution du réseau poreux et notamment la modification de la distribution de la taille des pores [Al-Omari, 2014; Bellanger et al., 1993; Chen et al., 2004; Thomachot, 2002; Walbert, 2015].

La conséquence la plus observée expérimentalement sur les pierres correspond à un décalage généralisé de la distribution porale vers des familles de pores de plus grandes dimensions (cf. Figure II.2-10). La proportion relative de pores de faibles dimensions est alors abaissée. De plus, [Remy, 1993] obtient une diminution de la porosité piégée N_P, celle-ci s'étant ouverte suite au développement de microfissures et à la coalescence de fissures pré-existantes.

Dans ses travaux de thèse, [Thomachot, 2002] réalise des analyses de porosimétrie au mercure sur deux types de grès, altérés par des cycles de gel-dégel, et arrive à constat similaire. Tout d'abord, elle note une légère augmentation de la porosité de 2 % après 50 cycles. Puis, elle observe une forte augmentation de la proportion relative de la porosité dont les pores sont inférieurs à 7,5 µm : passage de 36 % à 72 %. L'auteur remarque aussi une diminution progressive de la valeur du coefficient de dispersion C_D, signifiant que la pierre altérée présente un réseau de type unimodal plus prononcé. En effet, l'augmentation de la macroporosité (>7,5 µm) s'accompagne de la diminution relative des pores de faibles dimensions. Ces observations sont retrouvées par l'ensemble des auteurs cités précédemment.

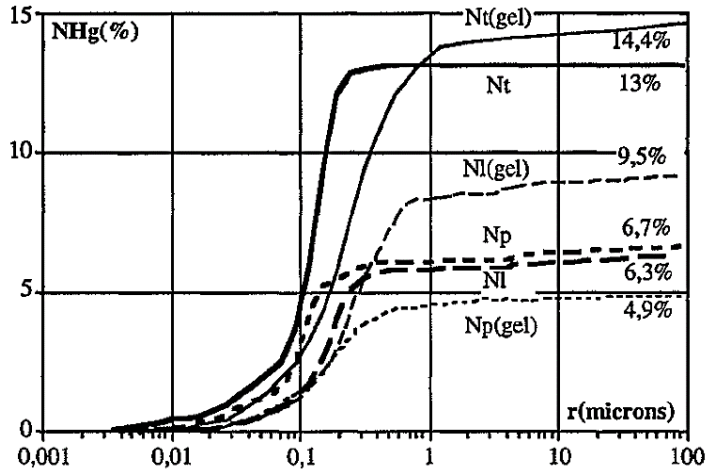


Figure II.2-10 - Evolution de la courbe porosimétrique d'une pierre soumise à des cycles de gel-dégel, d'après [Remy, 1993]

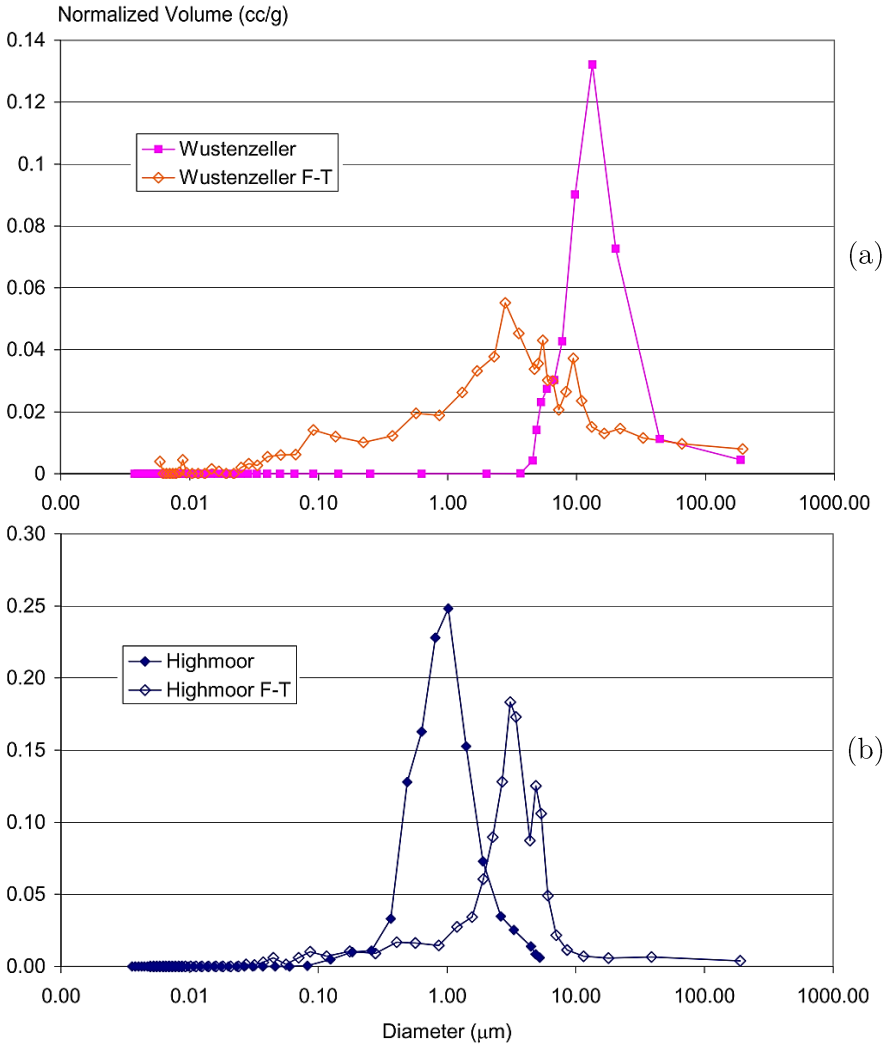


Figure II.2-11 - Evolution de la distribution de la taille des pores : F-T correspondant à l'échantillon altéré par gel-dégel, d'après [Bourgès, 2006]

Cependant, il peut exister quelques cas où cette tendance généralisée n'est pas observée. Si la création d'une famille de pores de dimensions plus larges est bien retrouvée pour la pierre Highmoor altérée (cf. Figure II.2-11-b), [Bourgès, 2006] obtient pour la pierre de Wustenzeller après altération, (cf. Figure II.2-11-a) la formation d'un réseau poreux beaucoup plus homogène et se situant dans des pores plus petits. L'auteur émet l'hypothèse d'une compaction des minéraux argileux, refermant ainsi les pores de grandes dimensions et augmentant de fait la fraction de plus petits pores. Ce phénomène a été aussi observé et expliqué par [Fitzner, 1988].

II.3. Conclusion et objectifs

La revue bibliographique présentée dans ce Chapitre II, a permis de détailler les **aspects théoriques des mécanismes de détérioration** par phénomène de gel-dégel, pouvant affecter les pierres de construction.

Le processus de gel de l'eau dans un milieu poreux, résulte à la fois des propriétés particulières de l'eau et de la glace, et de la complexité du réseaux poreux. Le changement d'état de l'eau liquide vers solide, qui se produit théoriquement à 0 °C à la pression atmosphérique, se situe en réalité, en dessous de 0 °C. L'eau peut ainsi demeurer à l'état liquide à des températures négatives : c'est le phénomène de surfusion.

La **dilatation volumique de l'eau** due à son changement de phase, n'explique pas seule les dégradations liées aux cycles de gel-dégel. Les deux principaux responsables de la progression du gel et des désordres qui en découlent sont les phénomènes capillaires et les pressions hydrauliques/osmotiques.

Le développement de **pressions hydrauliques**, provoqué par l'opposition du réseau poreux à la migration de l'eau en surfusion, sont liées à deux cinétiques de migration d'eau selon les théories avancées : vers le cœur de la pierre, poussée par l'expansion volumique de la glace selon [Powers, 1949], ou bien vers la surface et les macropores, par cryosuccion due à la différence de pressions de vapeur entre l'eau en surfusion et la glace [Litvan, 1978] ou à la différence de pressions osmotiques entre les capillaires non gelés et les macropores en train de geler [Powers & Helmuth, 1953]. Tous les facteurs susceptibles de s'opposer aux déplacements d'eau non gelée favorisent le développement de pressions hydrauliques. Elles sont d'autant plus importantes que la vitesse de gel est élevée, que la quantité d'eau gelable est grande et que la distance pour atteindre un pore libre est grande.

Le développement de **pressions capillaires** se base sur l'initiation, en milieu fermé, de l'extension de la glace depuis les macropores dans les capillaires, et par migration de l'eau non

gelée vers le front de gel, en milieu ouvert [Everett, 1961]. Dans ce cas, l'hétérogénéité du réseau poreux et l'importance de la microporosité seront des facteurs essentiels.

La nature du milieu poreux (structures de porosités, propriétés de transferts et propriétés mécaniques), le mode de saturation (totale, partielle) ainsi que les conditions de gel (température minimale, vitesse de gel, durée du palier) contrôlent la dynamique de prise en glace et donc le développement des contraintes lors du gel [Hirschwald, 1912]. La gélifraction du matériau est alors la conséquence d'un phénomène de fatigue mécanique causé par une alternance de cycles de dilatation-contraction qui mène à la rupture de la pierre.

Enfin, des résultats expérimentaux de nombreux auteurs ont été présentés afin d'appréhender les **conséquences d'une exposition au gel-dégel sur l'évolution des propriétés des pierres** de construction. L'endommagent induit peut se traduire par la variation de propriétés physiques comme la vitesse des ondes P qui affiche une diminution. Les performances mécaniques peuvent elles aussi être affectées et présenter une chute, ceci résultant d'une modification microstructurale et du développement de la fissuration au sein de la pierre.

Ces travaux de recherche interviennent à la suite d'une première thèse doctorale conduite par [Walbert, 2015] et dont les résultats, mis en avant dans cette synthèse bibliographique, ont fait l'objet de publications [Eslami et al., 2018; Walbert et al., 2015].

Ainsi, l'**objectif** de ces travaux est de compléter cette première étude en abordant certains aspects peu discutés jusqu'ici, et d'ainsi contribuer à l'approfondissement de la connaissance scientifique vis-à-vis de l'altération des pierres de construction par phénomène de gel-dégel :

- Deux nouvelles pierres supplémentaires, dont un grès, ont été incorporées à cette étude, amenant à un total de sept pierres. Celles-ci recouvrent ainsi une large variété de propriétés intrinsèques, et sont donc davantage représentatives des diverses pierres de construction utilisées dans le patrimoine bâti. Ces pierres d'étude font l'objet d'une brève présentation dans la partie III.1, puis les résultats de leur caractérisation sont présentés dans le Chapitre IV ;

- L'influence du degré de saturation en eau est approfondie pour les différentes pierres étudiées, en poursuivant les essais de vieillissement accéléré par cycles de gel-dégel à travers de nouveaux états de saturation. Pour rappel, seule la saturation à 48 heures en conditions naturelles avait été investiguée durant la précédente thèse ;

- L'évolution de la résistance en traction va venir compléter l'analyse de la variation des performances mécaniques au cours des cycles de gel-dégel ;

- Une étude de la réponse thermique des éprouvettes des différentes pierres est envisagée sous plusieurs états de saturation dans un but d'identification des principaux paramètres moteurs ;

- L'analyse couplée de la variation de la vitesse des ondes P, apparue comme un indicateur fiable de l'évolution de l'endommagement, aux différentes caractéristiques matériaux et environnementales, pourrait amener à l'établissement d'un modèle statistique, simple d'utilisation, permettant la prédiction de la sensibilité au gel-dégel des pierres de construction ;

- Une sollicitation environnementale plus proche d'évènements climatiques réels est considérée en étudiant la sollicitation thermique concentrée sur une seule face d'une dallette de pierre, et en caractérisant sa propagation au sein du matériau.

La démarche expérimentale suivie pour la conduite des essais permettant de répondre à ces problématiques, est détaillée dans la partie III.4.2. Les résultats issus de cette campagne expérimentale, sont eux, présentés dans le **Chapitre VI**.

Partie B. Demarche experimentale et materiaux d'etude

Sommaire

Chapitre III Méthodes et protocoles expérimentaux ..... - 77 -

III.1. Présentation des pierres de l'étude ..... - 77 -

III.2. Préparation et échantillonage des éprouvettes ..... - 81 -

III.3. Méthodes de caractérisation expérimentale ..... - 83 -

III.4. Equipements, protocoles et paramètres des sollicitations thermiques sévères ..... - 107 -

III.5. Conclusion ..... - 116 -

Chapitre IV Caractérisation des pierres à l'état sain ..... - 119 -

IV.1. Résultats de la caractérisation des propriétés intrinsèques ..... - 119 -

IV.2. Analyses de corrélation entre les différentes propriétés des pierres ..... - 161 -

IV.3. Conclusion ..... - 173 -

Chapitre III

Methodes et protocoles expérimentaux

Ce Chapitre III présente la démarche expérimentale adoptée pour la réalisation des travaux de recherche au sein du Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC) de l'Université de Cergy-Pontoise, et du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) du Ministère de la Culture et de la Communication.

Tout d'abord, une description brève des sept pierres choisies met en avant leur large utilisation dans les monuments historiques Français. Le choix de l'étude de ces pierres de construction est justifié en se rapportant au contexte patrimonial national.

Par la suite, l'étape de préparation et d'échantillonage des éprouvettes de pierre est exposée. Le principe de fonctionnement des différentes techniques utilisées durant cette thèse, permettant la caractérisation expérimentale des propriétés intrinsèques des pierres, est présenté avec les protocoles suivis lors de la conduite des essais. Finalement, les deux campagnes expérimentales visant à reproduire une sollicitation à des conditions thermiques sévères, hautes et basses températures, sont détaillées.

III.1. Présentation des pierres de l'étude

Dans le cadre de ces travaux de thèse, sept pierres de nature diverse ont été sélectionnées, correspondant à six calcaires et un grès. Ces pierres proviennent toutes de carrières françaises en activité, comme le montre la Figure III.1-1. Celles-ci ont largement été employées comme matériau de construction dans les monuments historiques, et sont toujours utilisées dans le cadre de travaux de restauration du patrimoine bâti. Il s'agit seulement ici, de présenter succinctement la provenance et quelques exemples de monuments anciens où ces matériaux ont été mis en oeuvre. Une caractérisation avancée de leurs propriétés intrinsèques à l'état sain sont présentées dans le Chapitre IV.

Figure III.1-1 - Géolocalisation de la provenance des sept pierres d'origine française

Ces sept pierres possèdent des caractéristiques visuelles bien spécifiques qui sont présentées dans la Figure III.1-2 : la pierre calcaire de Massangis jaune (**MA**) est définie par un ton jaune bistre tandis que la pierre calcaire de Lens (**LS**) est dotée d'un fond blanc crème. Une couleur dominante rouge bigarrée et comportant des zones ramagées constitue le grès vosgien (**GR**) issu de la carrière de Rothbach. La pierre calcaire d'Euville (**EUV**) s'apparente à un ton beige soutenu, alors que la pierre calcaire de Migné (**MI**) possède une apparence légèrement veinée et pointillée sur un fond blanc grisâtre. La pierre calcaire de Saint Maximin (**MX**), référencée « franche fine », présente un fond beige uni, alors qu'une couleur gris beige est associée à la pierre calcaire de Savonnières (**SA**).

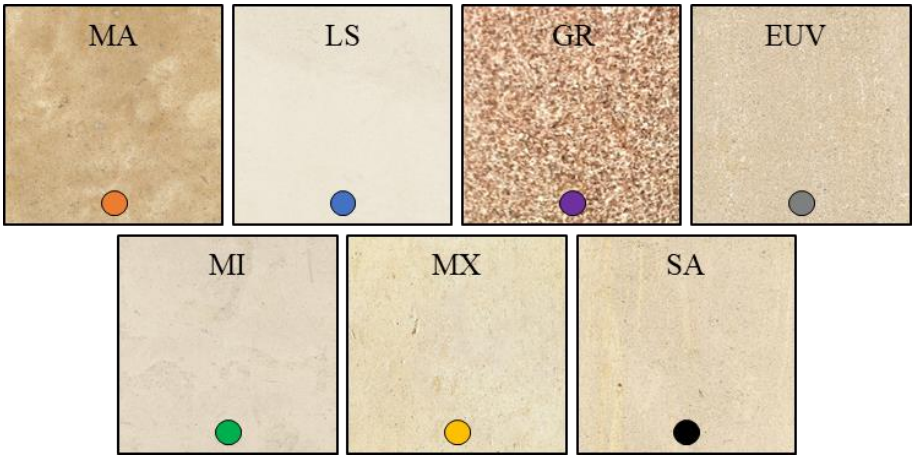


Figure III.1-2 - Aspect surfacique (2 × 2 cm²) des pierres saines

Le choix reposant sur l'étude de pierres majoritairement calcaires dans cette thèse, s'explique par la forte présence de cette nature de pierre dans le paysage Français, et notamment au niveau des monuments historiques. En effet, parmi les exploitations actives de roches ornementales et de construction recensées en France, les carrières de pierres calcaires représentent plus de la moitié des exploitations nationales autorisées, loin devant les carrières d'autres types de roches (cf. Figure III.1-3).

Type de roche extraite	Carrières	
	Nombre	%
Calcaires	296	51%
Granites s.l.	115	21%
Schistes s.l.	48	9%
Marbres s.l.	37	7%
Grès	35	6%
Laves	16	3%
Gneiss s.l.	12	2%
Total	**559**	**100%**

Figure III.1-3 - Répartition par type de roche des 559 carrières fournissant des ROC (roches ornementales et de construction) [Dessandier et al., 2014]

De plus, ces différentes pierres font encore l'objet d'un intérêt certain. Ainsi, [De Kock et al., 2014] se sont intéressés à l'utilisation des pierres calcaires de Massangis, Saint-Maximin, Savonnières et Euville en tant que pierres de remplacement pour des monuments historiques Belges altérés par des attaques sulfatiques. Par ailleurs, la pierre d'Euville fut notamment le sujet d'une étude de [Lopez-Arce et al., 2016] qui portait sur la compatibilité pierre-mortier de réparation, de différents monuments du patrimoine bâti Parisien.

La Figure III.1-4 propose une illustration directe, mais non exhaustive, de l'emploi de ces sept pierres de construction dans des monuments historiques Français. La capitale française regorge de monuments construits en pierres calcaires : le Musée d'Orsay, le Trocadéro, le pont Iéna, le Musée d'art moderne et même les bases de la Tour Eiffel ont eu recours à la pierre calcaire de **Massangis**. Outre une forte utilisation comme matériau de restauration en Belgique, la pierre calcaire d'**Euville** a été utilisée pour le Grand Palais, l'Opéra Garnier, la Gare de l'Est mais aussi le pont Alexandre III. La Cathédrale de Strasbourg, restée longtemps la plus haute avec ses 142 mètres, doit sa couleur rose bien spécifique à l'utilisation du **grès Vosgien**. La pierre calcaire de **Lens**, issue du Gard, fut employée dans de nombreux monuments romains de cette région mais aussi dans la construction du Pont du Gard, ou encore la Cathédrale Sainte-Cécile d'Albi, classée par l'UNESCO. On note l'utilisation de la pierre calcaire de **Migné** au Château d'Azay-le-Ferron, tout comme en Belgique, avec le Palais de justice de Bruxelles. L'Eglise Saint-Eustache de Paris fut édifiée avec la pierre calcaire de **Savonnières**, que l'on retrouve amplement dans les bâtiments anciens de la Meuse.

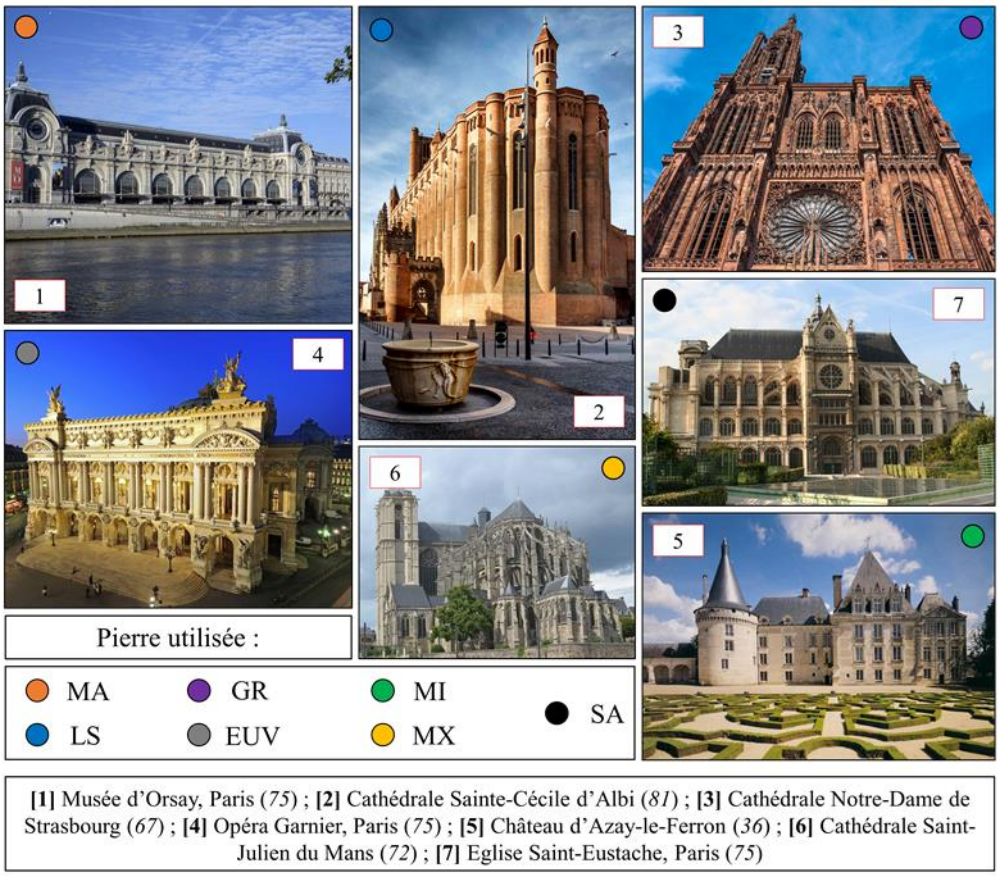


Figure III.1-4 - Exemples de monuments historiques français où les pierres de l'étude ont été utilisées

Enfin, la pierre calcaire de **Saint-Maximin**, comme la majorité des pierres de construction du nord du bassin Parisien, est constitutive de nombreux édifices au sein de la capitale : le Louvre, l'Hôtel des Invalides ou encore le Palais Bourbon. Par ailleurs, cette pierre est aussi grandement utilisée en restauration comme en témoignent les chantiers du Pont Neuf, du Panthéon ou de la Tour Saint-Jacques. La pierre calcaire de Saint-Maximin jouit d'une belle réputation qui traverse les frontières puisque l'on peut retrouver trace de ce matériau pour la construction de bâtiments contemporains ou la restauration de monuments tel que l'Université de Stanford (USA), ou bien le British Museum de Londres.

L'actualité récente, à travers l'incendie qui a ravagé la Cathédrale Notre-Dame de Paris, symbole du patrimoine Français dans le monde entier, n'a fait que rappeler la nécessité absolue d'approfondir la connaissance scientifique du matériau pierre, vis-à-vis de l'endommagement induit par le feu, dans un but de diagnostic devant mener à des opérations de restauration à plus long terme.

III.2. Préparation et échantillonage des éprouvettes

Dans le cadre de cette étude, quatre à cinq blocs cubiques de pierre de 25 cm de côté ont été commandés en provenance de différents fournisseurs : la société *Rocamat* a ainsi fourni les pierres calcaires **MA**, **LS**, **EUV**, **MX** et **SA** ; la pierre calcaire **MI** provient elle de l'entreprise *France Pierre* tandis que le grès Vosgien **GR** a été acheminé à partir des carrières *Loegel Rothbach*. Tout au long de ce projet de recherche, les matériaux sont conservés dans une salle de stockage à température et humidité relative contrôlées (20 °C - 50 %).

Une phase d'échantillonnage est réalisée afin d'obtenir le nombre d'éprouvettes nécessaires à la conduite de ces travaux de recherche. Certaines expériences peuvent nécessiter des échantillons à des dimensions bien spécifiques. Néanmoins, il importe de s'assurer de façon générale que les éprouvettes préparées pour les différentes expérimentations correspondent bien à un Volume Elémentaire Représentatif : la Figure III.2-1 montre l'évolution d'un paramètre physique étudié, en fonction de l'échelle. La valeur mesurée dépend de la quantité de matière étudiée et peut varier très fortement si on se trouve dans une zone plus ou moins dense. La taille du VER dépassée, les variations des mesures s'atténuent car elles peuvent se moyenner. De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'effet d'échelle sur les variations d'une même propriété intrinsèque, afin de déterminer la taille ou volume minimal des échantillons de pierre requis pour qu'ils soient bien représentatifs du matériau. [Beck, 2006] estime expérimentalement sur des mesures de porosité totale, que la valeur moyenne obtenue est significative, avec un écart-type faible, pour un volume d'échantillon supérieur à 100 cm^3. [Karaman et al., 2015], à travers une étude portant sur la détermination de la vitesse des ondes P sur différentes roches, considère qu'une longueur minimale de 80 mm est souhaitée afin d'obtenir des valeurs représentatives du matériau. Enfin, dans une même logique mais s'appuyant cette fois-ci sur des essais mécaniques, [Darlington et al., 2011] conclu qu'il existe bel et bien un effet d'échelle mais que l'influence de celui-ci devient négligeable pour des échantillons de pierre présentant un diamètre supérieur à 50 mm.

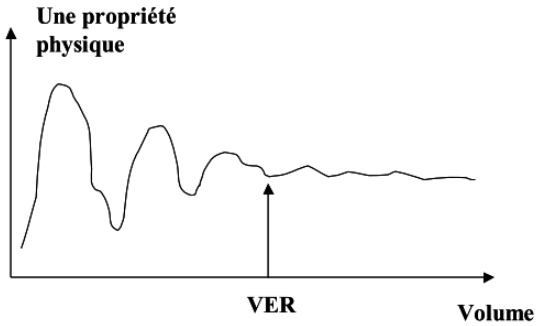


Figure III.2-1 - Définition et représentation du Volume Elementaire Représentatitif, d'après [Beck, 2006]

Les différents types d'échantillons de pierre sont obtenus à l'aide d'une carotteuse permettant l'extraction de carottes cylindriques au diamètre souhaité. Une attention particulière est portée à l'élévation de la température de l'échantillon lors de cette étape. Ainsi, une humidification permanente est assurée afin de limiter les frottements et de réduire les pressions s'exerçant sur le matériau au contact du carottier (cf. Figure III.2-2-a). La seconde étape consiste, par la suite, à scier à la longueur désirée, les carottes à l'aide d'une scie double-face permettant l'obtention de deux faces parfaitement parallèles, et d'ainsi s'affranchir de problèmes de parallélisme des deux faces opposées qui pourrait survenir lors des essais mécaniques (cf. Figure III.2-2-b). Enfin, tous les échantillons sont lavés à l'eau, puis étuvés à 80 °C pendant 72 heures jusqu'à l'obtention d'une masse contante, et placés ensuite dans la salle de stockage aux conditions évoquées précédemment.

Figure III.2-2 - Préparation des échantillons : (a) réalisation de carottes cylindriques au sein de blocs de pierre ; (b) sciage simultané des deux faces de l'échantillon

Le Tableau III.2-1 récapitule le nombre d'échantillons préparés pour chaque type de pierre, en fonction de leurs dimensions. Les échantillons cylindriques de dimensions 5 × ϕ1 cm sont destinés aux mesures de dilatation thermique linéaire présentées dans la partie III.3.5.2. Les essais de perméabilité à l'eau (cf. III.3.4.2.1) sont réalisés sur des éprouvettes de dimensions ϕ5 cm. Les mini-blocs de pierre parallélépipèdes 8 × 8 × 4 cm sont quant à eux employés pour la

détermination des propriétés de transferts thermiques à l'aide du dispositif Hotdisk (cf. III.3.4.1). Tout le reste des échantillons cylindriques de dimensions 8 × ϕ4 cm sont référencés comme éprouvette dite standard, permettant la réalisation de la plupart des essais de caractérisation, décrits dans la partie suivante (cf. III.3).

Tableau III.2-1 - Synthèse du nombre d'échantillons préparés en fonction de leurs dimensions

Code	Dimensions [cm]			
	5 × ϕ1	8 × ϕ4	10 × ϕ5	8 × 8 × 4
MA	14	132	30	4
LS	13	137	31	4
GR	15	134	27	4
EUV	14	129	26	4
MI	13	139	30	4
MX	16	134	29	4
SA	15	131	27	4
Σ =	100	936	200	28

III.3. Méthodes de caractérisation expérimentale

III.3.1. Caractérisation pétrographique

III.3.1.1. Techniques d'observations à l'échelle microscopique

III.3.1.1.1. Microscope optique (MO)

L'examen microscopique, réalisé sur lames minces à l'aide d'un microscope polarisant Leica DM2700M, permet de déterminer précisément les différents éléments constitutifs de la lame, y compris les minéraux accessoires, la texture, les plans de déformation remarquables, les zones d'altération et les conditions de formation. Les photos présentes dans ce manuscrit sont obtenues à l'aide d'une caméra Leica EC3 placée sur le microscope.

De plus, un comptage de points (300 points), réalisé sur chaque échantillon à l'aide d'une platine PetrogLite, permet d'obtenir une proportion relative des différentes phases constitutives de l'échantillon étudié.

III.3.1.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées sur un appareil ZEISS GeminiSEM 300, à une intensité du faisceau d'électrons variable selon le type d'observation et une tension d'accélération de 2 kV.

Les observations sont menées sur des fragments de pierre, préalablement lyophilisés : les échantillons sont placés à - 50 °C pendant 48 heures. Ainsi, l'eau contenue dans l'échantillon sous forme de glace, est évaporée à l'aide d'une pompe sous vide. Le suivi de ce protocole de préparation permet de ne pas altérer la microstructure initiale des échantillons à observer.

III.3.1.2. Identification minéralogique : diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) est une technique non-destructive pour l'identification et l'évaluation qualitative des phases cristallines présentes dans les échantillons testés. Ces essais ont été effectués au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques qui dispose d'un diffractomètre Brucker (cf. Figure III.3-1).

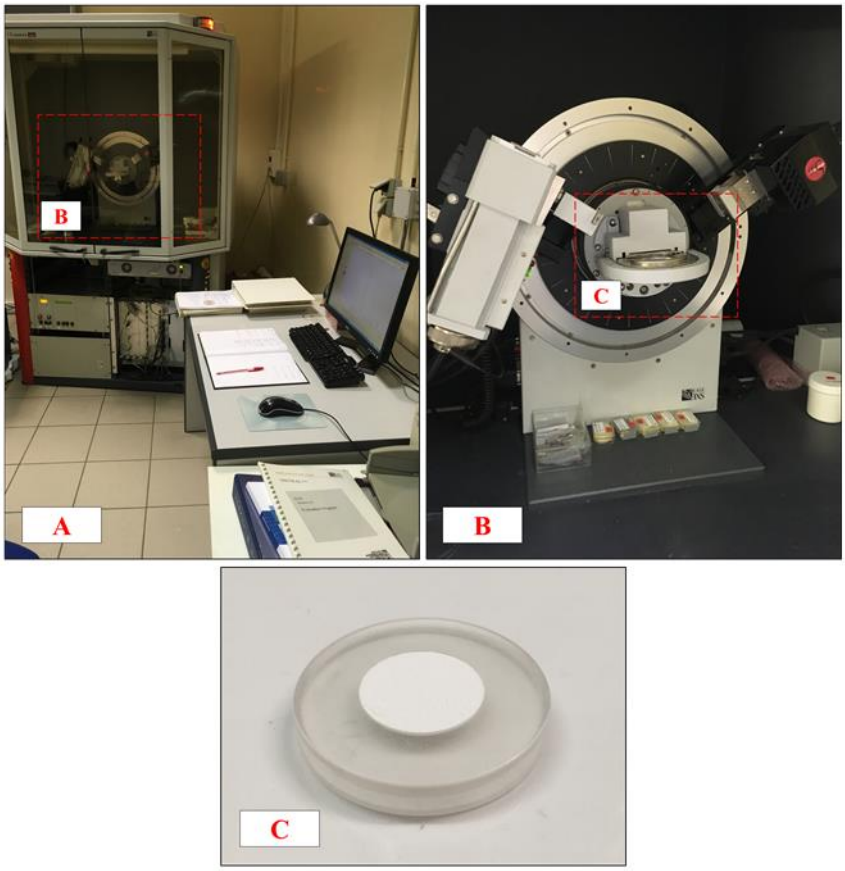


Figure III.3-1 - Dispositif expérimental de la diffraction des rayons X (DRX) : (A) salle d'essai du LRMH où se situe (B) l'appareil Bruker contenant (C) l'échantillon avant l'essai sous forme de poudre broyée

Les analyses sont réalisées sur des fragments de pierres, préalablement séchés à l'étuve (80 °C pendant 72 heures), puis réduits en poudre à l'aide d'un vibro-broyeur. Deux à trois essais sont conduits sur des fragments provenant de différents échantillons, pour chaque type de pierre, afin de s'assurer de l'homogénéité du lot.

Une analyse quantitative de la proportion relative des phases en présence est rendue possible en utilisant la méthode de Rietveld [Rietveld, 1969], technique d'analyse fine des diagrammes de diffraction, présentée dans [Bish & Howard, 1988]. Cette méthode consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles.

III.3.2. Caractérisation des propriétés du réseau poreux

III.3.2.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T

La porosité d'une pierre représente le volume total de vides inclus dans cette pierre. Par définition, la porosité totale N_T est la porosité accessible à l'eau sous vide. Les mesures de ce paramètre sont réalisées selon la norme NF EN 1936 [AFNOR, 2007b].

Les échantillons de pierre analysés correspondent à des cylindres de dimensions 8 × ϕ4 cm. Le nombre d'éprouvettes testées est détaillé dans la partie IV.1.2.1 pour les pierres à l'état sain, tandis qu'une synthèse générale reprenant ces chiffres est présentée dans la partie III.4.1.3 pour les pierres après chauffage-refroidissement, et dans la partie III.4.2.3 pour les pierres après sollicitations à des cycles de gel-dégel.

Les échantillons de pierre sont séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. Ils sont ensuite introduits dans un dessiccateur où une mise sous vide primaire de 15 ± 5 mm Hg est assurée. Ce vide est maintenu durant toute une nuit (16 heures) afin d'éliminer l'air contenu dans les pores. Par la suite, de l'eau est introduite dans une fiole reliée au dessiccateur. Cette eau dégazée grâce à une pompe à membrane, est introduite dans le dessiccateur, en ouvrant l'interconnexion entre ce dernier et l'erlenmeyer. L'imbibition des échantillons se fait depuis la base jusqu'à l'immersion totale, toujours à une pression de 15 ± 5 mm Hg.. Une fois l'imbibition terminée, le vide est cassé et les échantillons sont laissés immergés à pression atmosphérique pendant 24 heures (cf. Figure III.3-2).

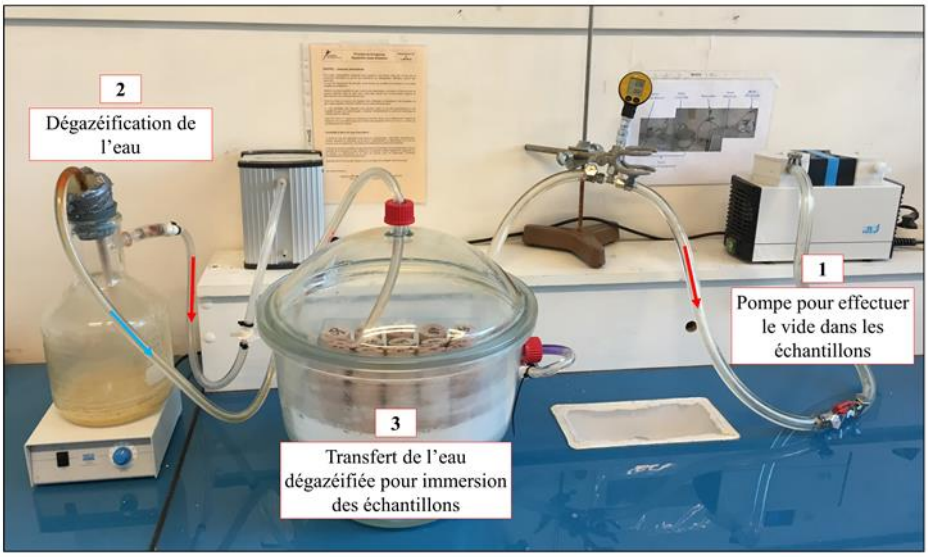


Figure III.3-2 - Dispositif expérimental de la saturation à l'eau sous vide

Une pesée des échantillons tels qu'ils sont définis, à différents stades de l'essai, permet la détermination de la porosité totale accessible à l'eau N_T (cf. équation 3.1). La réalisation de cet essai amène aussi à la détermination de la masse volumique des échantillons (cf. équation 3.2).

$$N_T = \frac{m_{saturée} - m_{sèche}}{m_{saturée} - m_{hydrostatique}} \times 100 = \frac{V_{vides}}{V_{totale}} \times 100 \quad (3.1)$$

Où N_T : porosité totale accessible à l'eau en % ; $m_{saturée}$: masse de l'échantillon saturé surface sèche, en g ; $m_{sèche}$: masse de l'échantillon sec après passage à l'étuve, en g ; $m_{hydrostatique}$: masse hydrostatique en g

$$\rho = \frac{m_{sèche}}{m_{saturée} - m_{hydrostatique}} \times \rho_{eau} \quad (3.2)$$

Où ρ : masse volumique réelle en $kg.m^{-3}$; ρ_{eau} : masse volumique de l'eau (= 1000 $kg.m^{-3}$)

III.3.2.2. Porosité à 48 heures N_{48}, porosité piégée N_P et coefficient de saturation S_{48}

La porosité à 48 heures d'une pierre, d'abréviation N_{48}, correspond à la porosité accessible à l'eau dans des conditions naturelles d'imbibition. La structure du réseau poreux de la pierre conditionne ce transfert associé à un régime biphasique eau-air. Les mesures de ce paramètre sont réalisées selon la norme NF B 10-504.

Les échantillons de pierre analysés correspondent à des cylindres de dimensions 8 × ϕ4 cm, et sont les mêmes que ceux utilisés pour la détermination de la porosité totale accessible à l'eau (cf. III.3.2.1).

Les échantillons de pierre sont séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. Ils sont ensuite positionnés dans une boîte refermable, afin de conserver une humidité relative importante durant toute la durée de l'essai (cf. Figure III.3-2-I). De l'eau est introduite jusqu'à une hauteur égale au quart de celle de l'échantillon H/4, pendant 1 heure. Un second ajout d'eau est ensuite assuré jusqu'à un niveau H/2 pendant 23 heures. Enfin, les échantillons sont laissés totalement immergés à un niveau d'eau supérieur à H pendant 24 heures (cf. Figure III.3-2-II).

La porosité à 48 heures est alors déterminée en utilisant l'équation 3.3 :

$$N_{48} = \frac{m_{48\,heures} - m_{sèche}}{m_{saturée} - m_{hydrostatique}} \times 100 \tag{3.3}$$

Où N_{48} : porosité à 48 heures en % ; $m_{48\,heures}$: masse de l'échantillon saturé naturellement après les 48 heures d'essai, en g ; $m_{saturée}$: masse de l'échantillon saturé surface sèche, en g ; $m_{sèche}$: masse de l'échantillon sec après passage à l'étuve, en g ; $m_{hydrostatique}$: masse hydrostatique en g

La porosité piégée N_P, correspondant à la porosité inaccessible à l'eau en conditions naturelles d'imbibition, peut alors être déduite :

$$N_P = N_T - N_{48} \tag{3.4}$$

Le coefficient de saturation S_{48}, représentant l'état de saturation d'une pierre en conditions naturelles, est introduit par [Hirschwald, 1912] et défini par :

$$S_{48} = \frac{N_{48}}{N_T} \times 100 \tag{3.5}$$

(I)

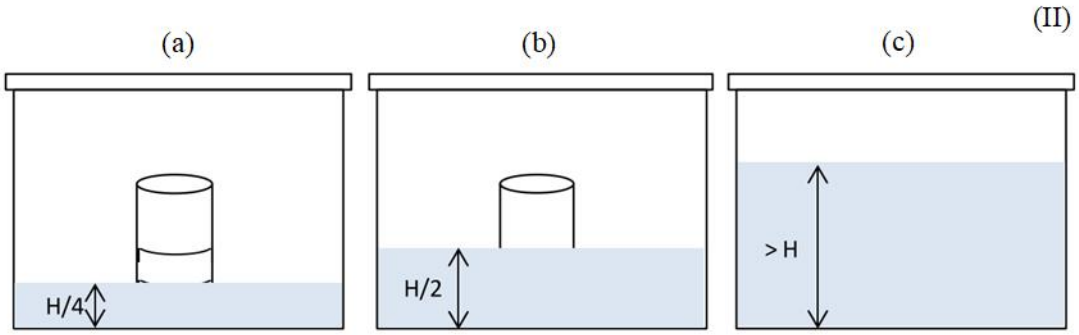


Figure III.3-3 - (I) Disposition des échantillons dans un bac pour la saturation à l'eau ; (II) Mode opératoire pour la mesure de la porosité à 48 heures : (a) niveau d'eau H/4 pendant 1h, (b) niveau d'eau H/2 pendant 23h, (c) niveau d'eau > H pendant 24h (avec H la hauteur de l'échantillon)

III.3.2.3. Porosimétrie au mercure N_{HG} : distribution de la taille des pores

La porosimétrie au mercure est une des méthodes les plus largement utilisées pour mesurer la distribution de la porosité en termes de taille de pore dans un milieu poreux. Cette méthode repose sur les équilibres capillaires entre le mercure et sa phase vapeur dans le réseau poreux.

Le principe de l'essai consiste à une injection de mercure sous pression contrôlée, afin de lui permettre de pénétrer le matériau. L'augmentation par incrément de la pression permet d'accéder à des tailles de pores très fins. L'équation 3.6 relie, en considérant que les pores sont des cylindres, le rayon d'accès des pores remplis par le mercure à la pression appliquée. Ainsi, une pression maximale de 206 MPa obtenue durant l'essai, donne accès aux pores de rayon compris entre 0,003 µm et 200 µm.

$$r = \frac{2\,\sigma_{Hg}\cos\theta}{P} \tag{3.6}$$

Où r : rayon du pore en m ; σ_{Hg} : tension superficielle du mercure (= 0,485 N.m^{-1}) ; θ : angle de contact entre la surface solide et le mercure (= 130 °) ; P : pression appliquée en Pa

Les essais de porosimétrie au mercure ont été réalisés au LRMH, avec un porosimètre Micrometrics Autopore IV série 9500, sur des fragments de pierre d'environ 1 cm^3 (cf. Figure III.3-4). L'échantillon testé est préalablement séché à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. Deux à trois échantillons sont testés pour chaque type de pierre afin de s'assurer de la représentativité du résultat.

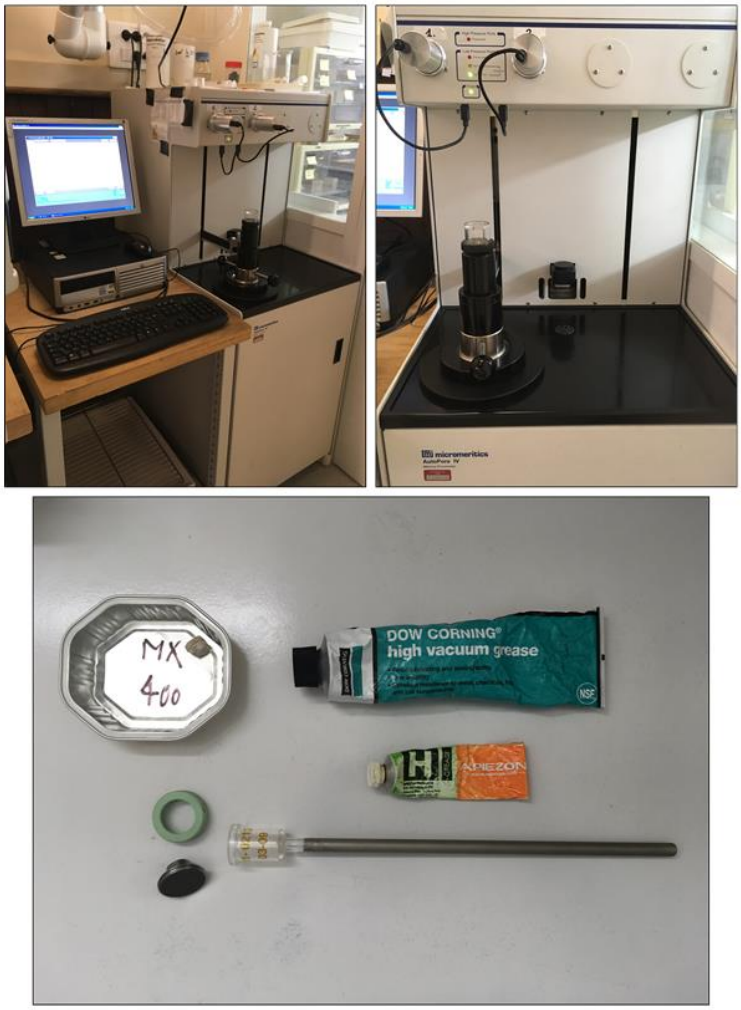


Figure III.3-4 - Dispositif expérimental de la porosimétrie au mercure (MIP)

III.3.3. Caractérisation des propriétés mécaniques

III.3.3.1. Résistance en compression R_C

Les mesures de résistance en compression simple R_C sont réalisées sur des éprouvettes cylindriques de dimensions 8 × ϕ4 cm, en adaptant la norme NF EN 1926 [AFNOR, 2007a]. L'essai se déroule à une vitesse de déplacement constante et contrôlée à 100 µm.min^{-1}. Selon les performances mécaniques de la pierre testée, l'essai est effectué soit à l'aide d'une presse hydraulique Schenck d'une capacité de 3000 kN, soit avec une presse électromécanique Instron dont la capacité n'excède pas 30 kN (cf. Figure III.3-5).

(a) (b)

Figure III.3-5 - (a) Essai de résistance en compression simple ; (b) Faciès de rupture caractéristique d'un échantillon de grès des Vosges GR

Les essais sont réalisés sur des échantillons secs, préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. La valeur de la résistance en compression est une moyenne basée sur 5 essais pour les pierres à l'état sain, tandis qu'une synthèse générale reprenant le nombre d'éprouvettes testées est présentée dans la partie III.4.1.3 pour les pierres après chauffage-refroidissement, et dans la partie III.4.2.3 pour les pierres après sollicitations à des cycles de gel-dégel.

Tableau III.3-1 - Paramètres de l'essai de compression simple

Vitesse de déplacement	100 µm/min
Type d'échantillons	8 × ϕ4 cm

III.3.3.2. Résistance en traction R_T

La résistance en traction R_T est déterminée en réalisant un essai de traction indirect par fendage, appelé communément l'essai brésilien (cf. Figure III.3-6). La presse Instron 30 kN est utilisée pour la conduite de cet essai.

Conformément à la norme NF P 94-422 [AFNOR, 2001] qui préconise l'utilisation d'éprouvettes cylindriques avec un élancement compris entre 0,8 et 1,5, les essais sont réalisés sur des échantillons de dimensions 4 × ϕ4 cm. Cette même norme indique que la vitesse de chargement appliquée doit être adaptée à la résistance de la pierre de telle sorte que la rupture de l'éprouvette ait lieu entre 2 minutes et 10 minutes après le début du chargement. La norme établie par l'ASTM [ASTM, 1995] va dans ce sens en spécifiant une durée d'essai comprise entre 1 et 10 minutes, correspondant plus ou moins à une vitesse de chargement entre 0,05 et 0,35 MPa.s^{-1} selon le type de pierre. Des essais préliminaires nous ont permis de définir une vitesse de chargement constante et égale à 1 kN.min^{-1}.

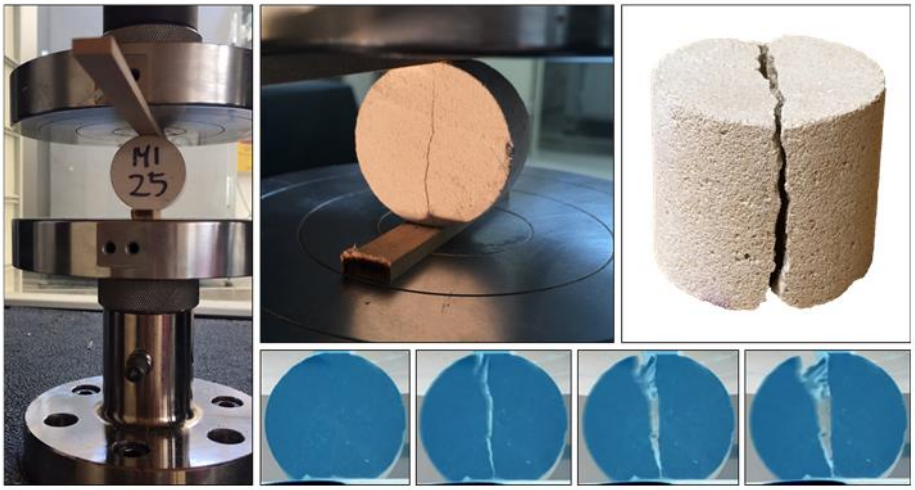


Figure III.3-6 - Essai de résistance en traction par fendage : dispositif expérimental, développement de la fissuration sous chargement, et échantillon après rupture

La résistance en traction par fendage R_T est obtenue par la formule suivante :

$$R_T = \frac{2\,F}{\pi\,L\,\phi} \tag{3.7}$$

Où R_T : résistance en traction en MPa ; F : valeur de la force de compression appliquée à la rupture, en kN ; L : longueur de l'éprouvette en mm ; ϕ : diamètre de l'éprouvette en mm

Tableau III.3-2 - Paramètres de l'essai de traction par fendage

Vitesse de chargement	1 kN/min
Type d'échantillons	4 × ϕ4 cm

III.3.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et coefficient de Poisson ν

Des essais de compression cyclique sont réalisés afin de déterminer le module d'élasticité statique E_{stat} et le coefficient de Poisson ν. Cet essai permet d'analyser le comportement élastique du matériau sous chargement statique, et de suivre l'évolution de son endommagement.

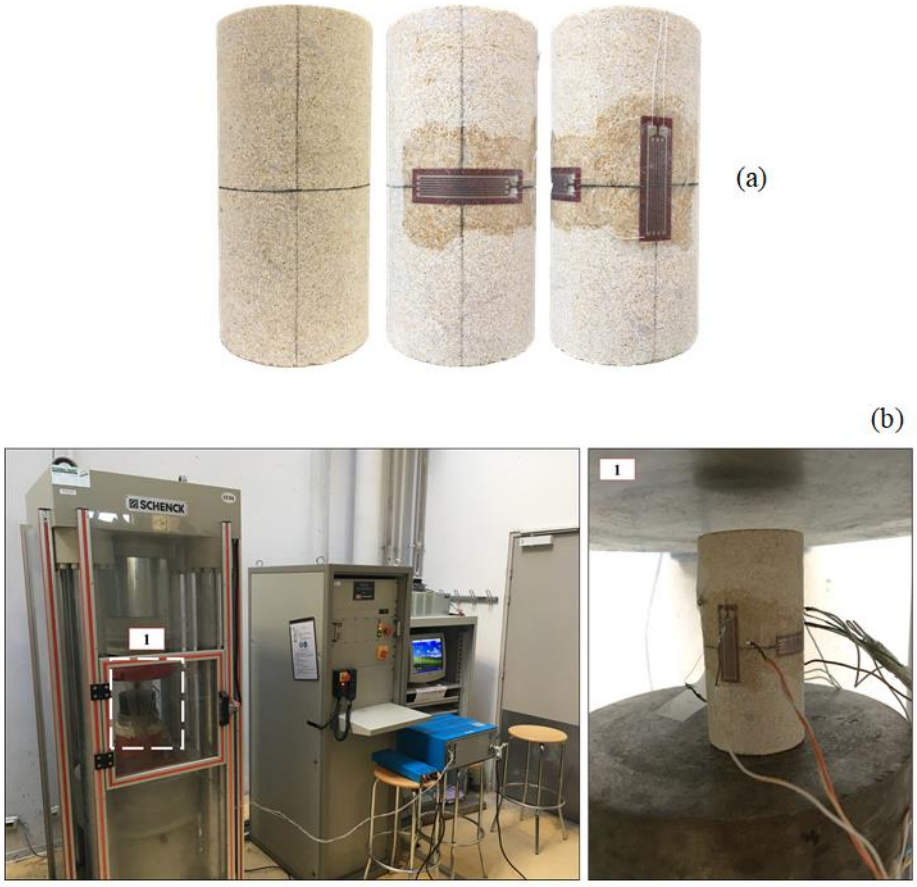


Figure III.3-7 - (a) Echantillon 8 × ϕ4 cm instrumenté avec des jauges de déformation ; (b) Dispositif expérimental de l'essai de résistance en compression cyclique pour la détermination du module d'élasticité statique

Pour se faire, des échantillons sont instrumentés de jauges de déformation de type Kyowa strain gages KFG-10-120-C1-11, d'un facteur de jauge de 2,09 ± 1,0 %. L'échantillon est rigoureusement poncé afin d'obtenir une surface propre et lisse, puis quatre jauges de déformation

sont collées à mi-hauteur de l'éprouvette, et ce de façon diamétralement opposée, deux en position axiale et deux en position latérale (cf. Figure III.3-7-a). Ceci nous permet d'accéder au module d'élasticité statique, mais aussi à la pente de déformation latérale. Ces quatre jauges sont ensuite soudées et reliées aux câbles de connexion du scanner d'acquisition Vishay System 7000 (cf. Figure III.3-7-b).

La presse utilisée dépend des performances mécaniques de la pierre testée, et la vitesse de déplacement est la même que celle utilisée pour l'essai de compression simple (cf. III.3.3.1). Les détails du chargement mécanique appliqué sont présentés dans la Figure III.3-8-a, et correspondent à trois cycles de chargement-déchargement. A chaque cycle, le déchargement correspond à la moitié du chargement, et ce pour trois niveaux de contrainte différents : 25, 50 et 75 % de la résistance en compression. A noter qu'une phase de relaxation de 5 minutes est maintenue avant chaque phase de déchargement pour dissiper les effets visqueux. Une fois ces cycles de chargement-déchargement effectués, la contrainte est augmentée jusqu'à la rupture de l'échantillon.

Le module d'élasticité statique E_{stat} en GPa, est défini selon la loi de Hooke comme la constante reliant la contrainte de compression appliquée σ en MPa, et la déformation élastique engendrée par le matériau ε, en $\mu m.m^{-1}$ ($= 10^{-6}$) ou bien $mm.m^{-1}$ ($= 10^{-3}$) :

$$\sigma = E_{stat} \, . \, \varepsilon \tag{3.8}$$

Le coefficient de Poisson ν caractérise la dilatation du matériau de façon perpendiculaire à la direction de la sollicitation appliquée, et s'obtient par la relation suivante :

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{latérale}}{\varepsilon_{axiale}} \tag{3.9}$$

Le module d'élasticité statique et le coefficient de Poisson sont alors déterminés à partir des courbes contrainte-déformation pour chaque essai (cf. Figure III.3-8-c). Le module d'élasticité statique et le coefficient de Poisson sont déterminés en analysant les parties linéaires au niveau du déchargement de chaque cycle de chargement-déchargement. Le module d'élasticité statique correspond à la moyenne des trois pentes de déchargement des déformations axiales tandis que le coefficient de Poisson correspond à la moyenne des trois rapports entre les pentes de déchargement des déformations latérales et les pentes de déchargement des déformations axiales.

Trois échantillons, pour chaque type de pierre, sont équipés de ces jauges de déformation afin d'évaluer ces deux paramètres mécaniques. Cet essai est effectué sur l'ensemble des pierres à l'état sain, mais aussi après un certain nombre de cycles de gel-dégel.

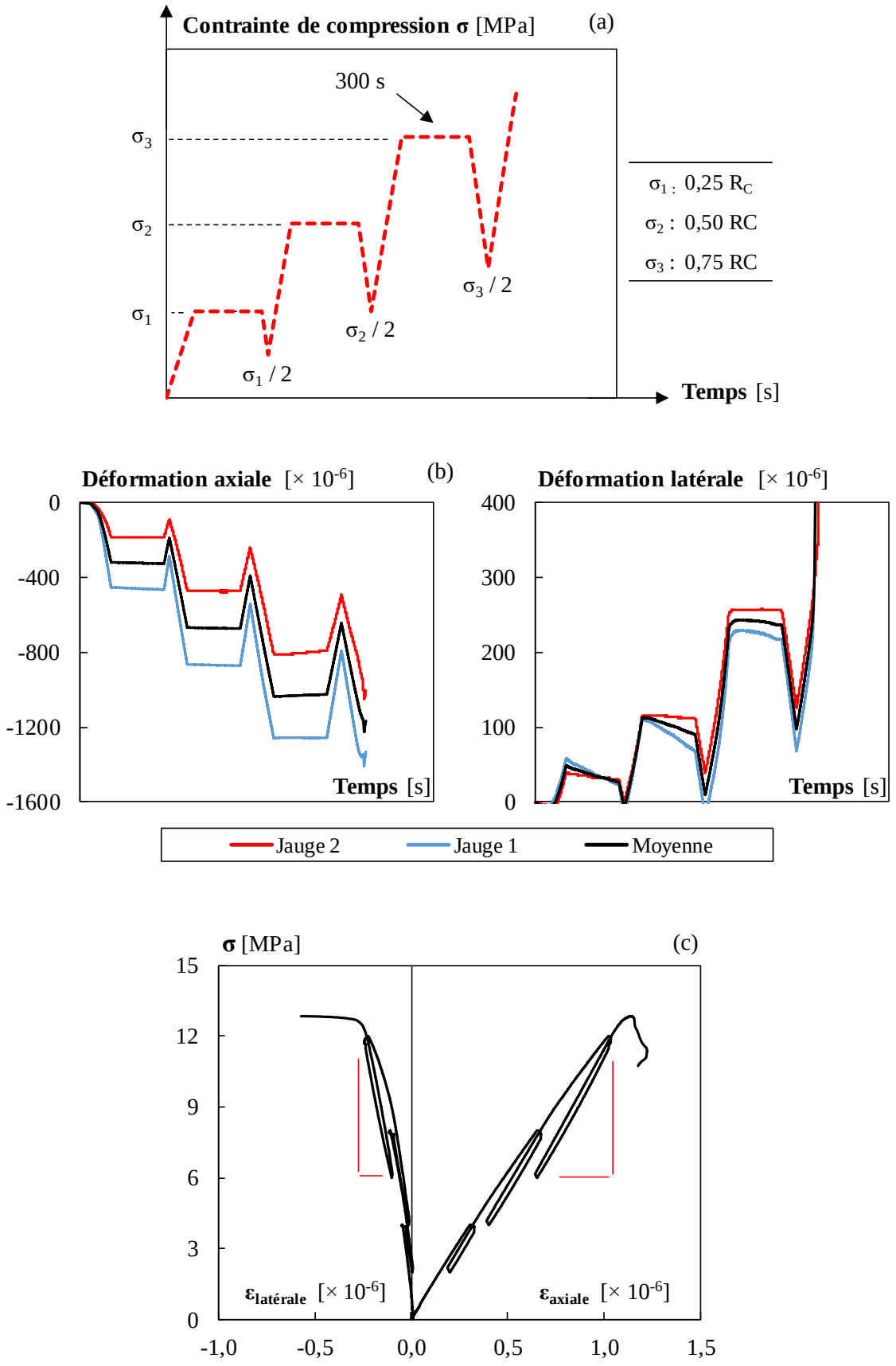


Figure III.3-8 - Paramètres de l'essai de compression cyclique : (a) détail du chargement mécanique appliqué ; (b) exemple de résultats des déformations obtenues ; (c) courbe contrainte-déformation pour la détermination du module d'élasticité statique

III.3.3.4. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn}

La mesure de la vitesse de propagation des ondes primaires V_P, correspondant aux ondes de compression, est une méthode de caractérisation non-destructive, qui renseigne sur la porosité de la pierre et son état de fissuration.

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil de test ultrasonique, le Pundit7 (cf. Figure III.3-9), selon la norme NF EN 14579 [AFNOR, 2005]. L'essai consiste à émettre un signal ultrasonore sous la forme d'une impulsion pour ensuite analyser sa propagation dans l'échantillon à caractériser. On mesure le temps de parcours de l'onde ultrasonore entre deux capteurs piézoélectriques de fréquence 54 kHz, un émetteur et un récepteur, placés au contact de l'échantillon en vis-à-vis. Un produit couplant, de la vaseline, est appliquée aux surfaces capteurs-matériau afin d'améliorer le contact entre ces deux parties et d'ainsi s'assurer d'une bonne transmission des ondes.

Les mesures de vitesse des ondes P sont effectuées sur des échantillons parfaitement secs, préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. En effet, l'état de saturation peut fortement influencer la mesure de propagation des ondes P dans une pierre [Kahraman, 2007; Karakul & Ulusay, 2013; Rahmouni et al., 2017].

Figure III.3-9 - Dispositif expérimental de la mesure de la vitesse des ondes P pour la détermination du module d'élasticité dynamique

Le module d'élasticité dynamique peut alors s'obtenir à l'aide de la relation suivante :

$$E_{dyn} = \frac{V_P^2 \, \rho \, (1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \tag{3.10}$$

Où E_{dyn} : module d'élasticité dynamique en GPa ; V_P : vitesse des ondes P en $m.s^{-1}$; ν : coefficient de Poisson ; ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$

III.3.4. Caractérisation des propriétés de transfert

III.3.4.1. Mesure des propriétés thermiques : λ, C_P, D

Les transferts de chaleur dans les matériaux poreux se font essentiellement par conduction. En régime permanent, la conduction est régie par la conductivité thermique selon la loi de Fourrier. En régime transitoire, la conduction est caractérisée par la diffusivité thermique, qui représente la vitesse de réponse du matériau pour transmettre un signal de température. Elle est reliée à la conductivité thermique et à la capacité thermique par la relation :

$$D(T) = \frac{\lambda(T)}{C_P^V(T)} = \frac{\lambda(T)}{C_P^m(T)\,.\,\rho(T)} \tag{3.11}$$

Où D : diffusivité thermique en $m^2.s^{-1}$; T : température en K ; λ : conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$; C_P^V : capacité thermique volumique en $J.m^{-3}.K^{-1}$; C_P^m : capacité thermique massique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$; ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$

Le dispositif expérimental associant l'appareil Hotdisk TPS 1500 et un mini-four d'une capacité de 4 litres (cf. Figure III.3-10-c), a permis la détermination expérimentale, basée sur la théorie de la source plane transitoire [Gustafsson, 1991], des différentes propriétés thermiques : la conductivité thermique λ, la diffusivité thermique D et la capacité thermique C_P. Des mesures de ces paramètres thermiques ont été réalisés, tout d'abord, à température ambiante puis en fonction de l'élévation de la température jusqu'à 600 °C.

Deux échantillons parallélépipèdes de dimensions 8 × 8 × 4 cm (cf. Figure III.3-10-c) et présentant une surface lisse, sont nécessaires pour la conduite de cet essai. Il faut s'assurer du bon contact entre les deux échantillons pour qu'il n'y ait pas de création de lames d'air entre la sonde et la pierre. Les échantillons sont préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. Une sonde thermique est alors placée entre ces deux échantillons de pierre (cf. Figure III.3-10-a) : une sonde en kapton de rayon 9,868 mm permet la mesure à température ambiante, tandis qu'une sonde en mica de rayon 14,610 mm est employée pour les mesures à hautes températures (cf. Figure III.3-10-b).

Le protocole de mesure et les paramètres de pilotage pour les mesures à hautes températures sont définis dans la Figure III.3-11 et le Tableau III.3-3. Le mini-four assure une vitesse de montée en température fixée à 1 $°C.min^{-1}$, jusqu'aux différents paliers de température où sont mesurés les propriétés thermiques : 150, 200, 250, 300, 450, 500, 550 et 600 °C. Trois à quatre mesures sont enregistrées à chaque palier de température. Le principe de cet essai consiste à une impulsion électrique émise par la sonde qui augmente localement la température de l'échantillon. Suivant l'évolution de cette variation thermique enregistrée par le capteur, on

mesure la conductivité thermique et la diffusivité thermique de la pierre. La capacité thermique volumique est ainsi déduite.

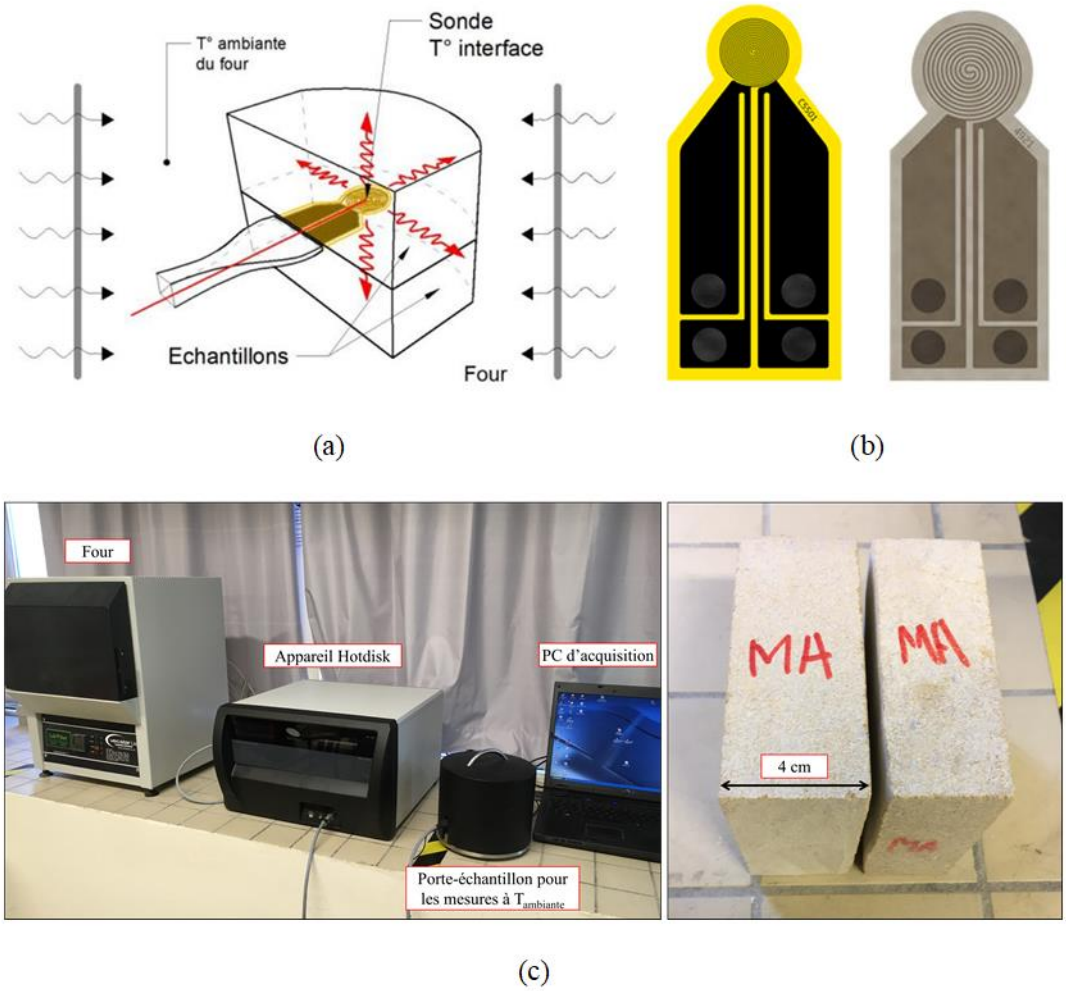


Figure III.3-10 - (a) Principe de la mesure par la méthode Hotdisk ; (b) Sondes thermiques de différentes natures selon l'utilisation : à température ambiante ou à chaud ; (c) Dispositif expérimental et paire d'échantillons pour la réalisation de l'essai

Tableau III.3-3 - Paramètres de l'essai Hotdisk

Vitesse de chauffage	1 °C/min
Impulsion électrique	0,5 à 1 W
Durée de l'impulsion	160 à 320 s
Type d'échantillons	8 × 8 × 4 cm

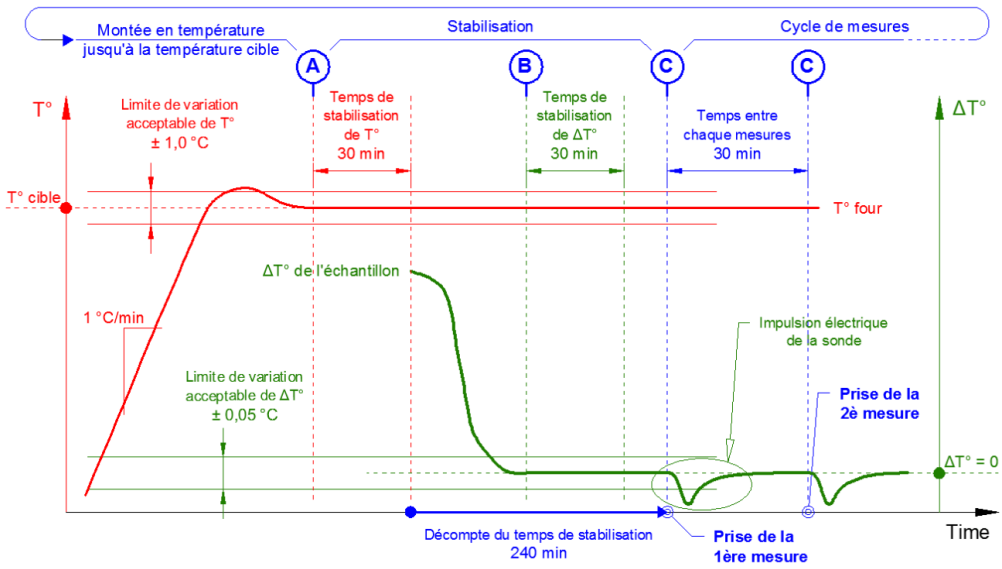


Figure III.3-11 - Paramètres et critères de pilotage des mesures réalisées à chaud, tiré du fascicule d'utilisation Hotdisk ® TPS 1500

Deux paires d'échantillons, pour chaque pierre, sont testés pour les mesures à température ambiante tandis que l'essai à chaud n'est pas répété. La sonde mica peut présenter des dégradations résiduelles après refroidissement, et n'est donc pas réutilisable après avoir atteint de hautes températures.

III.3.4.2. Mesure des propriétés hydriques

III.3.4.2.1. Perméabilité à l'eau K_{eau}

La notion de perméabilité d'un milieu poreux correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Ce paramètre de transfert hydrique renseigne sur les propriétés intrinsèques du réseau poreux de la pierre tels que la porosité totale, porosité piégée et la distribution de la taille des pores.

La perméabilité à l'eau est obtenue à l'aide de la loi de Darcy qui décrit l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux :

$$K_{eau} = \frac{Q}{S} \times \frac{L}{\Delta P} \times \eta \qquad (3.12)$$

Où K_{eau} : perméabilité à l'eau en m^2 ; Q : débit volumique du fluide en $m^3.s^{-1}$; S : section traversée par le fluide en m^2 ; L : longueur de l'échantillon en m ; ΔP : gradient de pression en Pa ; η : viscosité dynamique du fluide en Pa.s

Les échantillons utilisés pour la réalisation de cet essai correspondent à des cylindres de dimensions L × ϕ5 cm, où la longueur L est dépendante du matériau et comprise entre 4 et 8 cm. Tout d'abord, l'échantillon est saturé à l'eau sous vide en suivant le protocole décrit en III.3.2-1. Il est ensuite introduit dans la cellule triaxiale et placé entre deux pierres poreuses permettant la répartition uniforme des pressions au niveau des deux surfaces de l'échantillon testé. De plus, une membrane en latex imperméable et deux joints toriques sont appliqués autour de l'échantillon afin de s'assurer de l'étanchéité entre l'éprouvette et l'eau de la chambre de confinement (cf. Figure III.3-12). Enfin, l'échantillon est soumis à une pression de confinement, et la circulation de l'eau à travers le matériau est rendue possible en appliquant une différence de pression constante entre les deux faces de l'échantillon.

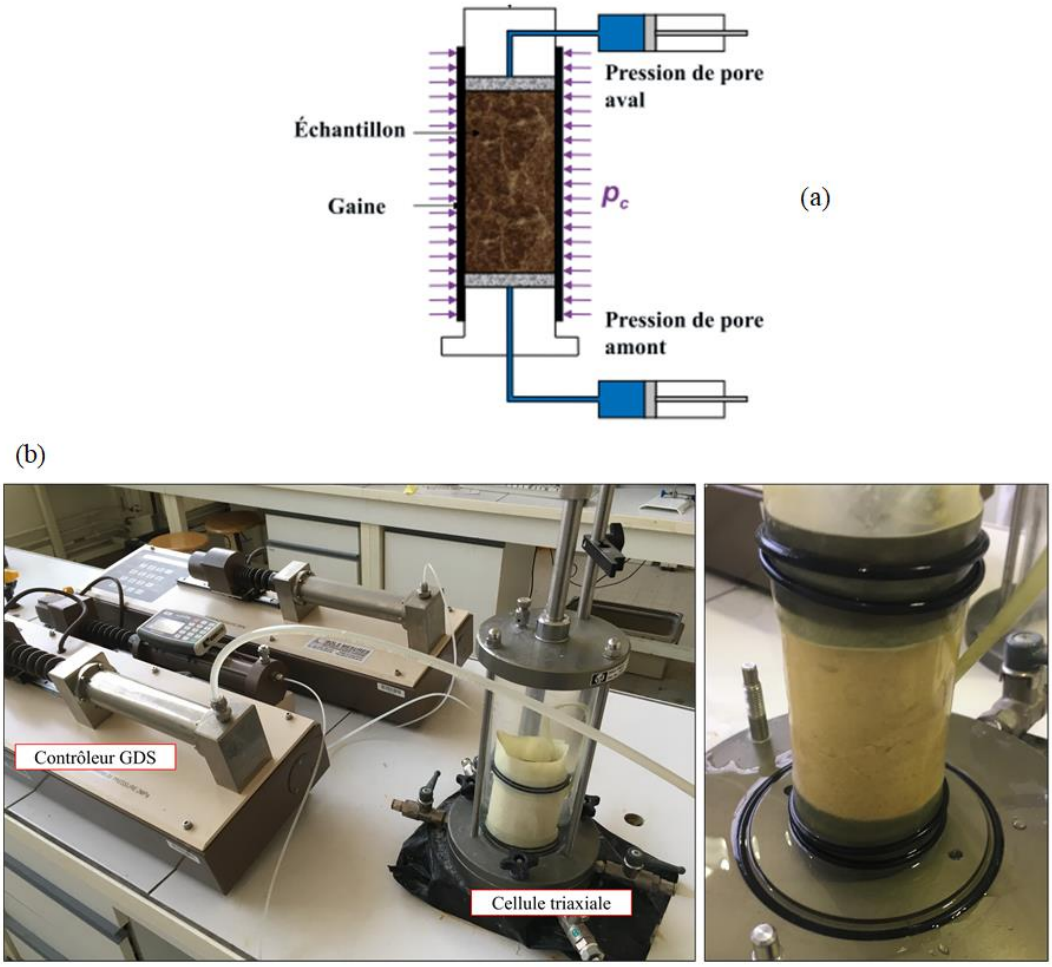


Figure III.3-12 - (a) Schéma de principe de l'essai ; (b) Dispositif expérimental pour la détermination de la perméabilité à l'eau

III.3.4.2.2. Absorption d'eau par capillarité A

La capillarité d'un matériau poreux représente sa capacité à absorber de l'eau sous l'effet de forces capillaires. Le principe repose sur le fait que lorsqu'un matériau poreux est mis en

contact avec de l'eau, le fluide non mouillant (air) qui remplissait les pores est déplacé par le fluide mouillant (eau) sans qu'une pression extérieure ne soit appliquée. Ce phénomène d'imbibition capillaire dépend donc de la taille et de la connectivité des pores dans la pierre, mais aussi des propriétés du fluide considéré.

En considérant l'hypothèse d'un écoulement d'un fluide newtonien en régime permanent à travers un tube cylindrique de rayon R, la résolution de l'équation de Washburn conduit à l'établissement d'une relation liant la quantité d'eau pénétrant à tout instant dans le capillaire et la notion de temps, selon l'équation 3.13 :

$$dW/_S = A \cdot t^{1/2} = \pi R^{5/2} \sqrt{\frac{\sigma_{lv} \cos\theta}{2\eta}} \cdot t^{1/2} \tag{3.13}$$

Où $dW/_S$: prise de poids en eau, rapportée à la surface de la base immergée de l'éprouvette en g.m^{-2} ; A : coefficient de capillarité en g.m^{-2}.s$^{-1/2}$; t : temps en s ; R : rayon du pore en m ; σ_{lv} : tension interfaciale entre le liquide et la vapeur ; θ : angle de contact entre le solide et le liquide en ° ; η : viscosité dynamique du fluide en Pa.s

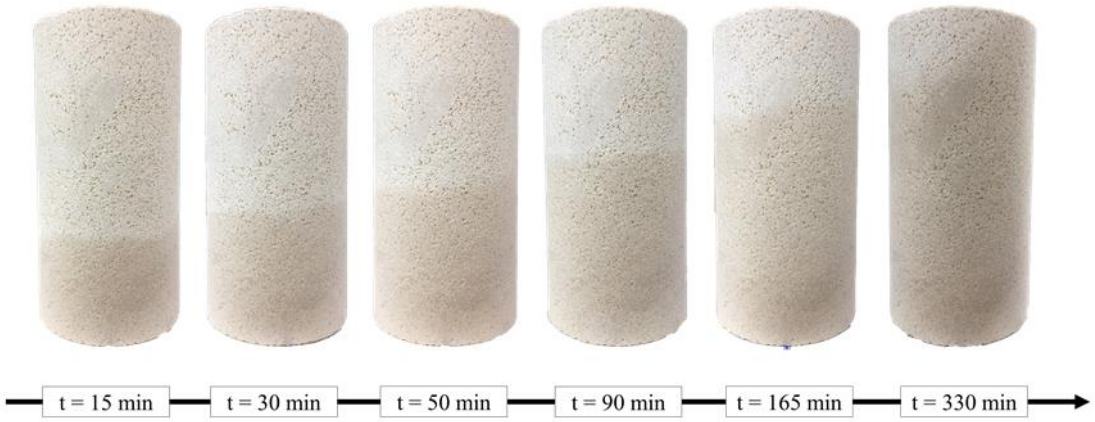


Figure III.3-13 - Suivi photographique au cours du temps d'un échantillon lors d'un essai de capillarité à l'eau

Le but de cet essai consiste à suivre la cinétique d'imbibition capillaire en termes de hauteur d'imbibition (cf. Figure III.3-13) et de quantité d'eau, par unité de surface de l'échantillon en contact avec l'eau, qui pénètre dans l'éprouvette en fonction de la racine carré du temps (cf. Figure III.3-14). Cet essai fait l'objet d'une norme NF EN 1925 [AFNOR, 1999] : les échantillons utilisés sont des éprouvettes cylindriques de dimensions 8 × ϕ4 cm, préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures. Elles sont ensuite placées verticalement dans un bac et reposent sur une grille métallique dans le but d'assurer une bonne alimentation

en eau par la base de l'échantillon. Un niveau d'eau constant d'environ 3 mm par rapport à la base des échantillons est entretenu. Le bac est refermé pendant la réalisation de l'essai pour conserver une atmosphère d'humidité relative proche de 100 % autour des éprouvettes. Ceci est important si l'on veut éviter de superposer un mécanisme d'évaporation à celui de l'ascension capillaire. Enfin, à intervalles croissants de temps au cours de l'expérience, les éprouvettes sont pesées après essuyage de la base avec un chiffon humide et la hauteur de la frange capillaire est mesurée.

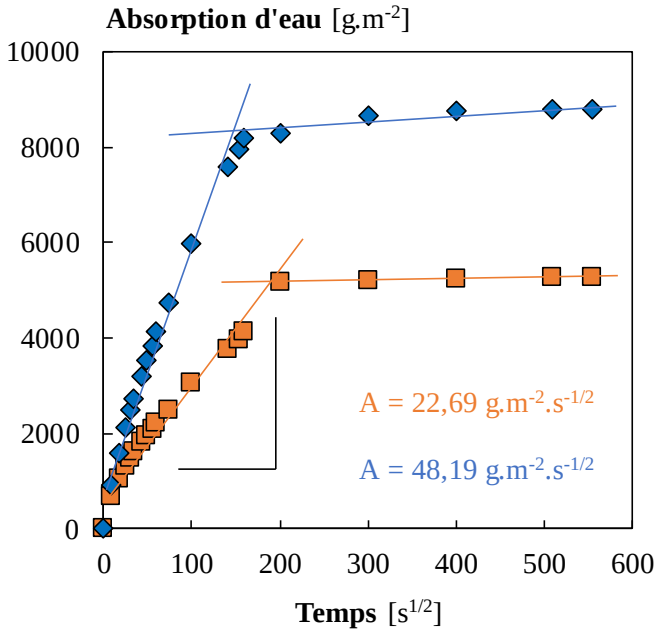


Figure III.3-14 - Exemple d'une courbe d'imbibition capillaire pour deux types de pierres différentes afin de déterminer le coefficient d'absorption d'eau par capillarité

Généralement, il est admis que l'imbibition peut être divisée en deux phases. Durant la première phase, les forces capillaires régissent la montée de l'eau qui envahit progressivement la porosité librement accessible. La deuxième phase commence à la rupture de la pente : l'eau commence alors à remplir la porosité piégée grâce à des mécanismes de diffusion et de dissolution de l'air dans l'eau. Le tracé de l'évolution de la quantité d'eau absorbée par unité de surface, en fonction de la racine carré du temps permet la détermination du coefficient d'absorption d'eau par capillarité A.

Dans notre étude, seuls les résultats du coefficient de capillarité sont présentés et discutés pour les pierres saines (cf. IV.1.4.2.2), mais aussi après sollicitations à des cycles de chauffage-refroidissement (cf. V.2.6.3). La détermination du coefficient B traduisant l'ascension de la frange capillaire n'est pas présentée dans ce manuscrit. Cependant, des figures reprenant des photos d'échantillons à différents instants de l'essai permettent de juger qualitativement ce paramètre.

III.3.4.2.3. Cinétique de séchage F

Afin de compléter la caractérisation des propriétés de transfert hydrique, la cinétique de séchage par évaporation des pierres saines a été établie, et le coefficient de séchage par évaporation F a été déterminé.

Pour se faire, des éprouvettes cylindriques de dimensions 8 × ϕ4 cm ont été saturées en eau selon la procédure d'imbibition à 48 heures (cf. III.3.2.2). Elles sont ensuite pesées, et enveloppées dans du papier alimentaire puis par une double couche de papier aluminium (cf. Figure III.3-15), laissant ainsi libre seulement la face supérieure. Les éprouvettes sont par la suite placées dans une chambre climatique assurant une température et humidité relative constante : 20 ± 2 °C et 33 %. Un suivi de l'évolution de la masse a été effectué pendant 30 jours sur 3 échantillons par type de pierre, afin de déterminer le coefficient de séchage par évaporation F, qui correspond au coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe liant la masse d'eau évaporée, par unité de surface, au temps.

Figure III.3-15 - Préparation d'un échantillon pour la détermination de la cinétique de séchage

III.3.5. Analyses thermiques

III.3.5.1. Identification des phénomènes thermo-chimiques par analyses thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui repose sur le suivi de la variation de masse d'un échantillon au cours de son chauffage. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est quant à elle basée sur des mesures de différence de température et de flux thermique. Une perte de masse associée à un pic en DSC témoigne du départ d'un composé. Au

contraire, un pic en DSC sans perte de masse associé, est témoin de la transformation d'un composé, sans perte de matière.

La conduite de ces deux essais réalisés simultanément, est rendue possible à l'aide d'un appareil STA 449 F1 Jupiter, développé par Netzsch (cf. Figure III.3-16). Trois essais sont effectués pour chaque type de pierre. Des fragments de pierre, préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures, sont réduits en poudre après broyage. Une faible quantité de matière, environ 80 mg, est alors introduit dans le creuset en alumine. Le programme de chauffe consiste à une élévation de la température jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de 10 °C.min^{-1}, sous atmosphère inerte (azote).

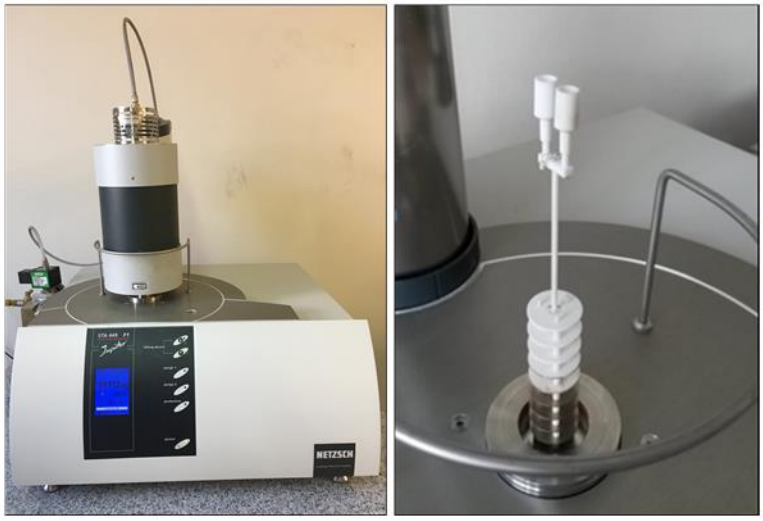


Figure III.3-16 - Dispositif expérimental de l'essai ATG-DSC : appareil Netzsch et son porte-échantillon équipé de deux creusets en alumine

Tableau III.3-4 - Paramètres de l'essai ATG-DSC

Vitesse de chauffage	10 °C/min
Gaz utilisé	azote
Type d'échantillons	poudre broyée

III.3.5.2. Mesure de la déformation thermique linéaire $\Delta L/L_0$ et coefficient de dilatation thermique linéaire α

Une mesure de la déformation thermique linéaire est réalisée à l'aide d'un dilatomètre DIL 402 PC développé par Netzsch. Les essais sont effectués sur des petits échantillons cylindriques de dimensions 5 × ϕ1 cm, préalablement séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou

pendant 72 heures. Il est vérifié que les faces opposées de l'éprouvette soient planes et parfaitement parallèles. A noter que toute nouvelle création de programme thermique doit s'accompagner d'un étalonnage à l'aide d'un échantillon témoin en alumine, de mêmes dimensions que l'échantillon de pierre, fourni par la société Netzsch.

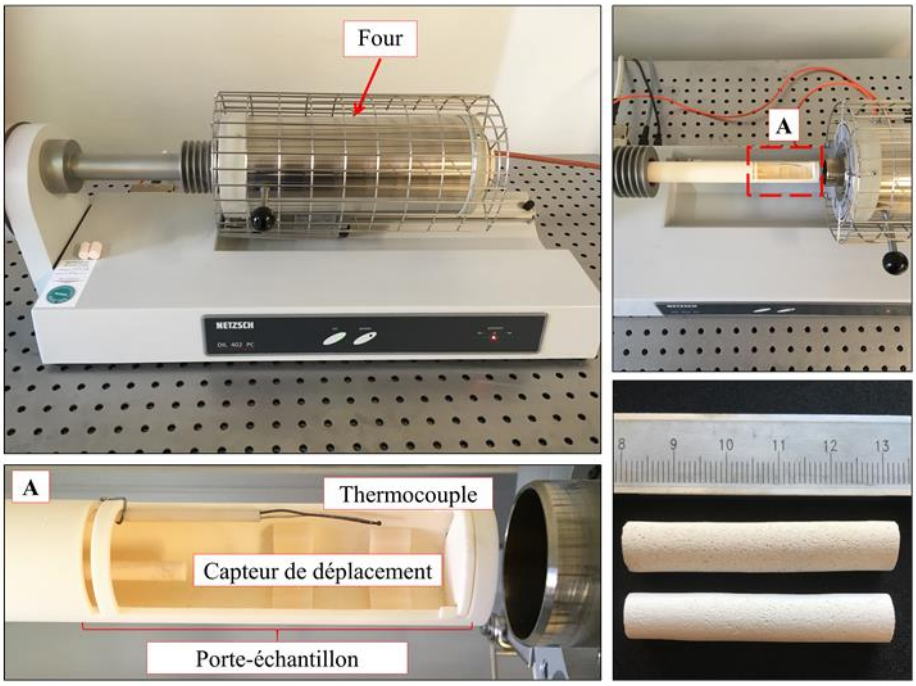


Figure III.3-17 - Dispositif expérimental de l'essai de dilatométrie linéaire thermique et échantillons préparés pour la réalisation de l'essai

L'échantillon de pierre à tester est introduit dans le porte-échantillon à l'intérieur du four (cf. Figure III.3-17). Une force de 25 cN est appliquée au contact de l'échantillon pour le maintenir plaqué contre le support. Un capteur de déplacement permet la mesure de la déformation au cours du chauffage et refroidissement. La température de pilotage de l'essai est associée à un thermocouple que l'on vient positionner en surface de l'échantillon.

Trois échantillons pour chaque type de pierre sont soumis à différents cycles de chauffage-refroidissement, où la température maximale atteint 250, 500, 750 et 1050 °C. La vitesse de montée en température est fixée à 4 °C.min^{-1}, ce qui permet une homogénéisation de la température au sein de l'éprouvette, et d'ainsi ne pas générer de gradient thermique important. Les déformations thermiques linéaires sont enregistrées sur la phase de chauffage mais aussi lors du refroidissement afin d'évaluer les effets de différents niveaux de hautes températures sur les déformations résiduelles engendrées.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire, dépendant de la température, est alors évalué en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{\Delta T} \times \frac{\Delta L}{L_0} \tag{3.14}$$

Où α : coefficient de dilatation thermique linéaire associé à un gradient de température, en °C^{-1} ; ΔT : gradient de température en °C ; ΔL : variation de longueur en m ; L_0 : longueur initiale en m

Tableau III.3-5 - Paramètres de l'essai de dilatométrie

Vitesse de chauffage	4 °C/min
Type d'échantillons	5 × ϕ1 cm

III.3.5.3. Mesure de la réponse thermique sur éprouvettes

La réponse thermique d'un matériau se définit comme l'évolution de la distribution de la température au sein de celui-ci lorsqu'il est soumis à une variation de température. Généralement, le terme de gradient thermique ΔT est évoqué pour traduire la différence de température entre le cœur et la surface de l'échantillon.

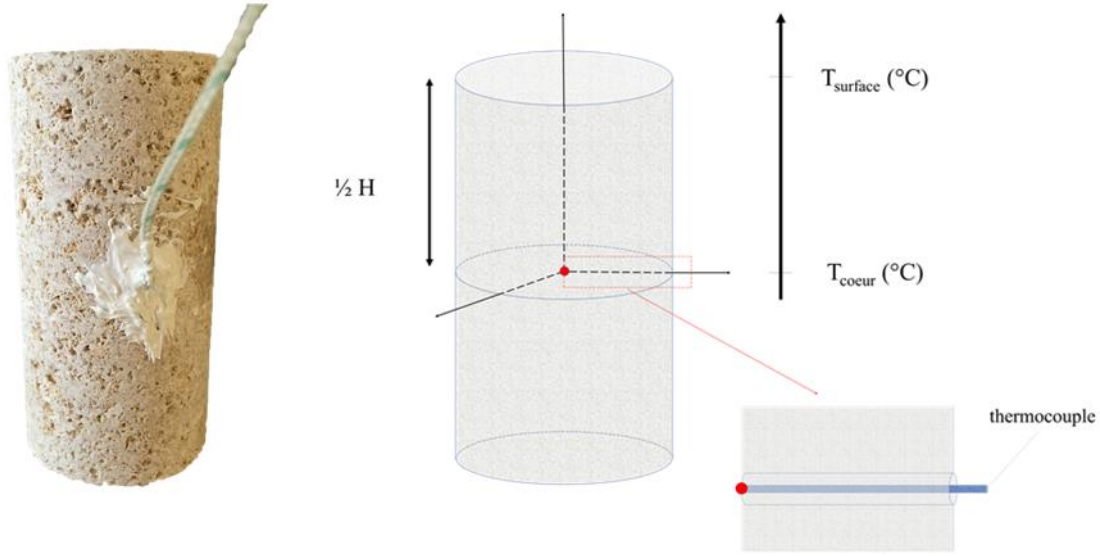


Figure III.3-18 - Principe d'instrumentation d'un échantillon avec des thermocouples au cœur et en surface pour le suivi de la réponse thermique lors d'une sollicitation thermique sévère

Six échantillons de dimensions 8 × ϕ4 cm pour chaque type de pierres sont préparés et instrumentés pour la mesure de ce gradient thermique : un trou de diamètre ϕ3 mm est percé au

centre de l'échantillon, à sa mi-hauteur. Un thermocouple de type K est introduit et sa position est fixée au cœur de l'éprouvette à l'aide d'une colle spéficique. De la pierre sous forme de poudre broyée est utilisée pour remplir le trou contenant le thermocouple (cf. Figure III.3-18).

La mesure de la réponse thermique est vérifiée sur trois échantillons pour chaque type de pierre, et ce pour chaque type de sollicitations thermiques sévères : au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C pour les hautes températures, et au cours de cycles de gel-dégel pour les basses températures.

III.3.6. Caractérisation du changement de couleur par colorimétrie

La technique de caractérisation de la couleur, méthode non-destructive, apparaît comme une solution fiable dans l'étude de l'altération des pierres de constructions soumises à une exposition environnementale sévère. En effet, comme précédemment évoqué dans la partie I.1.1.2, certaines modifications minéralogiques liées à une élévation de température, peuvent s'accompagner d'un changement de couleur d'un minéral, et de la pierre par conséquence directe. Ainsi, l'analyse du changement de couleur du matériau peut se révéler comme étant un bon indicateur de la température maximale atteinte par la pierre.

Les trois paramètres colorimétriques les plus communément étudiés, L*, a* et b* sont associés à l'espace colorimétrique CIELAB (cf. Figure III.3-19-b). Cet espace 3D s'inscrit dans une sphère légèrement aplatie où l'axe vertical L*, correspond à la clarté, suivant une échelle psychométrique allant de 0 à 100. La valeur 100, localisée en haut de l'axe, représente le blanc ou la réflexion totale ; la valeur 0, en bas, le noir ou l'absorption totale. Cet axe correspond donc à l'échelle des neutres (absence de couleurs). Dans chaque plan horizontal de la sphère, qui représente une valeur donnée de clarté L*, deux axes orthonormés servent à positionner les coordonnées de chromaticité : l'axe - a*/+ a* pour le vert et le rouge, et l'axe - b*/+ b* pour le bleu et le jaune (cf. Tableau III.3-6).

Tableau III.3-6 - Coordonnées colorimétriques du système CIELAB 1976

Coordonnée chromatique	Abréviation	Intervalle de valeurs
Clarté	L*	0 → + 100
Vert-rouge	a*	- 100 → + 100
Bleu-jaune	b*	- 100 → + 100

De ce fait, les caractéristiques colorimétriques des pierres de l'étude sont déterminées à l'état sain, et sont comparées à celles des pierres ayant été exposées à de hautes températures.

L'appareil utilisé est un colorimètre Konica Minolta de référence CM-2300d : il dispose d'une sphère d'intégration de ϕ52 mm, et affiche une résolution spectrale de 10 nm (cf. Figure III.3-19-a). Une céramique blanche est fournie et sert de matériau témoin pour la calibration de l'instrument. Les valeurs de ces paramètres consistent en une moyenne basée sur trois éprouvettes par pierre, où quatre mesures par éprouvettes sont réalisées.

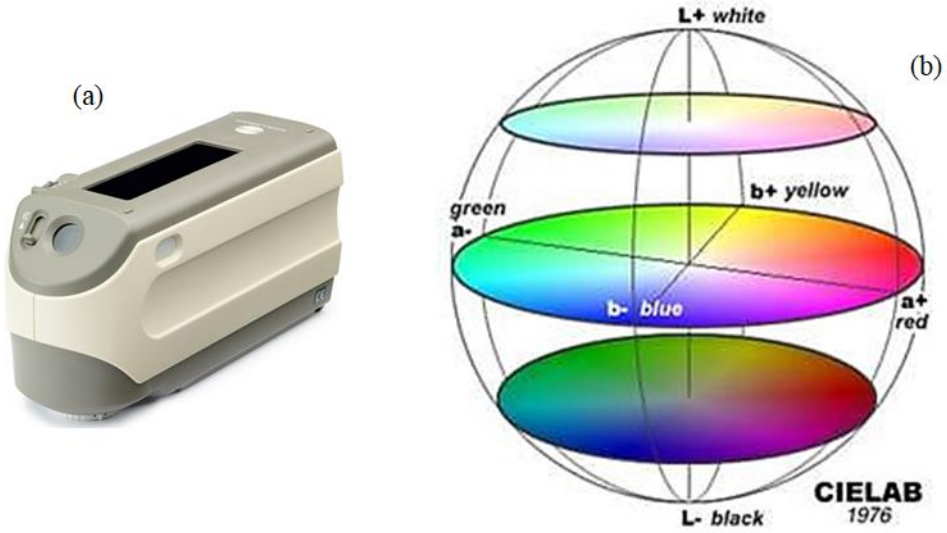


Figure III.3-19 - (a) Colorimètre utilisé pour la détermination des paramètres colorimétriques ; (b) Représentation schématique de l'espace colorimétrique 3D standardisé

Le changement global de couleur, observé visuellement sur des pierres altérées, peut être quantifié par la détermination du paramètre ΔE^*, défini comme l'écart colorimétrique entre deux couleurs et calculé par la formule suivante :

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (3.15)$$

Où ΔE^* : écart colorimétrique ; ΔL^* : différence de clarté ; Δa^* : différence dans les teintes vert-rouge ; Δb^* : différence dans les teintes bleu-jaune

III.4. Equipements, protocoles et paramètres des sollicitations thermiques sévères

III.4.1. Cycles de chauffage-refroidissement

III.4.1.1. Equipements

Les essais à hautes températures ont été effectués au L2MGC qui dispose de deux fours électriques (cf. Figure III.4-1). Le four le plus récent, utilisable depuis 2018 au sein du laboratoire, possède une capacité de chauffe atteignant 900 °C, tandis que le second four CMT, lui, ne permet pas de chauffage au-delà de 750 °C.

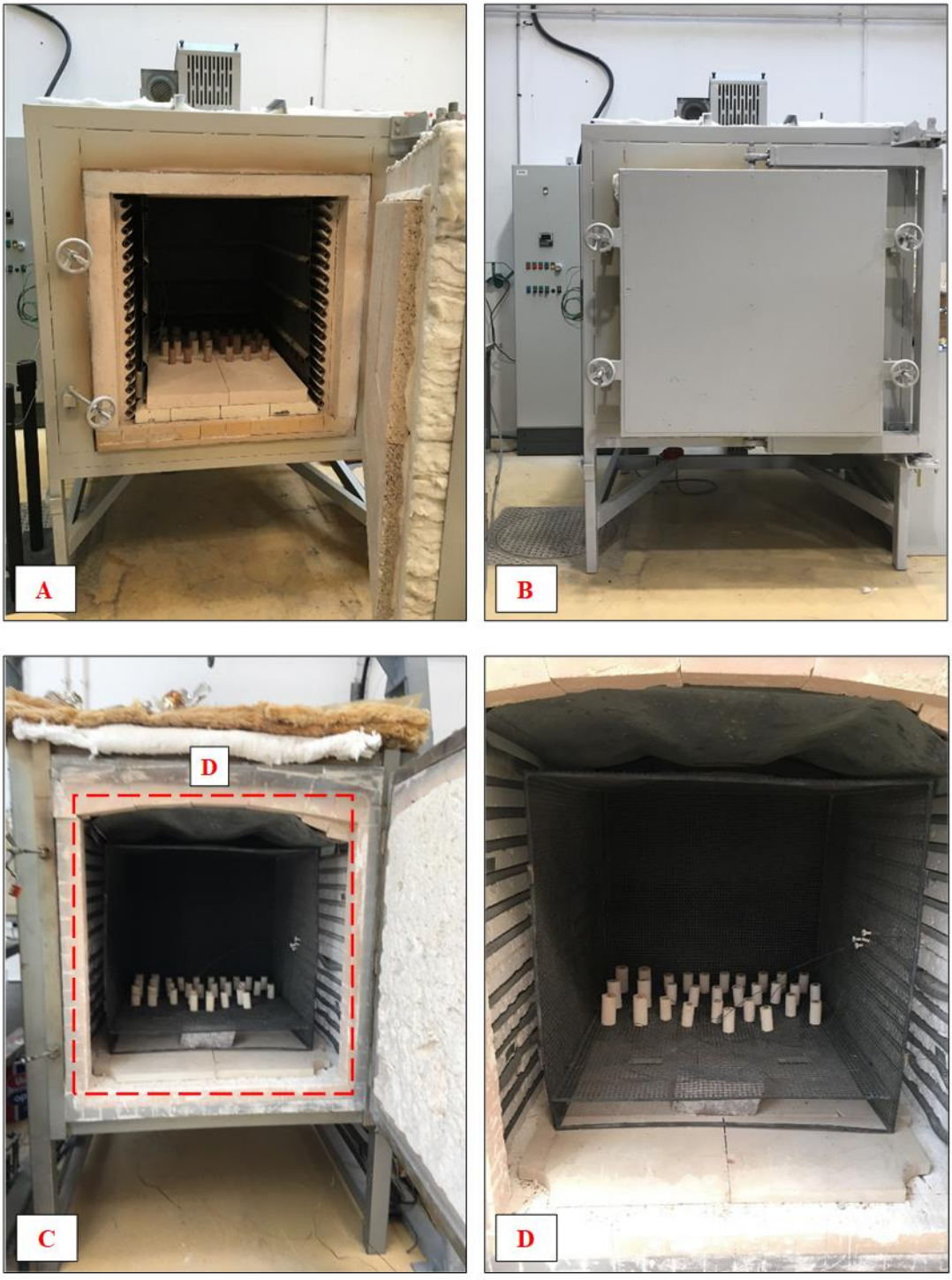


Figure III.4-1 - (A,B) Four Isartel - 900 °C ; (C,D) Four CMT - 750 °C ;

Ces deux fours électriques présentent une capacité volumique supérieure à 1 m^3. Ils sont tous les deux, équipés de résistances chauffantes situées sur les parois latérales. Le fond du four CMT est pourvu d'un ventilateur qui assure ainsi une meilleure homogénéisation de la température. Des essais préliminaires ont permis de mettre en lumière certaines zones du four présentant des hétérogénéités en termes de distribution de la température, notamment, localisées derrière la porte. Une attention particulière est alors prise sur la disposition des échantillons à tester lors des chauffages. Un régulateur-programmateur thermique permet la gestion des paramètres de cycles de chauffage-refroidissement, et contrôle le lancement des essais. Un thermocouple de régulation, positionné sur la surface d'un échantillon, et un second thermocouple de sécurité servent au pilotage du four. De plus, l'utilisation de 10 autres thermocouples de type K sont possibles à l'aide d'une centrale d'acquisition mobile, contrôlé par un ordinateur. Une analyse des multiples températures localisées sur la surface de divers échantillons, mais aussi à différents endroits dans le four, permet de valider ou non, chaque essai à hautes températures. Des divergences de température trop importantes observées au cours d'un essai, peut entraîner la reconduite du test.

Des essais préliminaires ont été réalisés afin de comparer les effets d'un même cycle de chauffage-refroidissement (température maximale de 600 °C, vitesse de montée en température de 4 °C.min^{-1}) sur une pierre identique, mais en utilisant ces deux fours. Les résultats des propriétés résiduelles des pierres chauffées, mais aussi la réponse thermique enregistrée, a permis de conclure que l'utilisation conjointe de ces deux fours électriques est possible, et que les résultats ne sont pas dépendants des caractéristiques de l'un ou de l'autre.

III.4.1.2. Paramètres des cycles de chauffage-refroidissement

Dans le but de déterminer les lois d'évolution des propriétés du matériau en fonction de la température, il est impératif d'appliquer un chauffage à une vitesse suffisamment lente pour s'assurer que la température soit homogène au sein de l'échantillon et d'ainsi éviter de la fissuration en raison d'un gradient thermique trop élevé.

Les paramètres des différents cycles de chauffage-refroidissement reposent sur les recommandations de la [RILEM, 1995], qui, pour empêcher le développement de contraintes thermiques trop importantes, préconisent l'emploi de vitesse d'autant plus faible que les dimensions des échantillons sont importantes.

Ainsi, quatre cycles de chauffage-refroidissement sont programmés : un cycle se compose d'une phase de chauffage pilotée à 4 °C.min^{-1} jusqu'à atteindre la température cible, suivi d'un palier où la température est maintenue constante pendant 1 heure, puis d'une phase de refroidissement à la même vitesse de 4 °C.min^{-1}. Cependant, la vitesse de cette dernière phase n'est pas réellement assurée et est ralentie par l'inertie du four.

Les différents paliers de températures sont 200, 400, 600 et 800 °C. Ce choix permet d'appréhender des températures réalistes obtenues lors d'incendies. Ces températures cibles sont aussi choisies en fonction de certaines températures spécifiques de transformations thermo-chimiques de minéraux présents dans les pierres de l'étude.

Enfin, l'analyse de la réponse thermique mesurée sur des échantillons des sept pierres, ont permis de s'assurer de l'homogénéisation de la température au sein du matériau. Cette vitesse de montée en température et le maintien d'un isotherme d'une durée de 1 heure sont donc conformes aux exigences souhaitées.

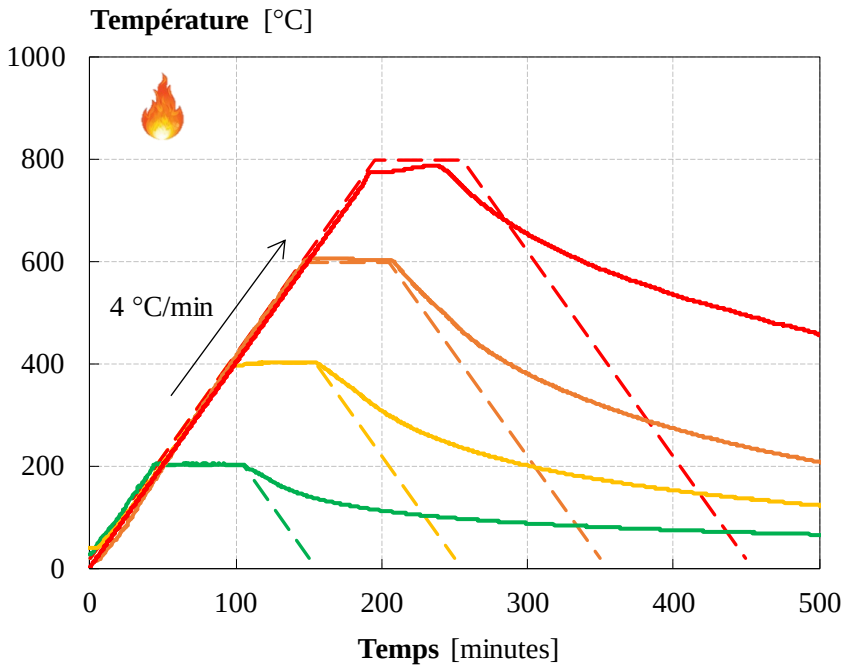


Figure III.4-2 - Paramètres des cycles de chauffage-refroidissement théoriques et expérimentaux

III.4.1.3. Protocole expérimental pour la caractérisation des propriétés à chaud, et après refroidissement

Une synthèse générale du programme expérimental de caractérisation à hautes températures est présentée dans le Tableau III.4-1. Il détaille le nombre d'échantillons utilisés par type d'essais, par palier de température et ce, valable pour l'ensemble des pierres.

Dix échantillons cylindriques de dimensions 8 × ϕ4 cm, pour chaque type de pierre, ont été soumis aux quatre cycles de chauffage-refroidissement. Les éprouvettes sont préalablement séchées à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante et/ou pendant 72 heures, afin de s'affranchir de l'influence de l'aspect hydrique. Les différents essais de caractérisation résiduelle sont réalisés sous deux heures suivant l'ouverture du four, conformément aux protocoles détaillés précédemment (cf. III.3).

Tableau III.4-1 - Synthèse du programme expérimental de caractérisation à hautes températures appliqué à toutes les pierres

	Type d'essai	Paramètres concernés	Nombre d'échantillons testés			
			200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
A chaud	ATG/DSC	masse, $\Phi_{thermique}$	3			
	Dilatométrie	$\Delta L/L_0$, α	3 par cycle de c/r (4)			
	Hotdisk	λ, C_P, D	2			
	Réponse thermique	ΔT	3			
Résiduel	Colorimétrie	a*, b*, L*	3	3	3	3
	Résistance en compression	R_C	3	3	3	3
	Résistance en traction	R_T	4	4	4	4
	Vitesse des ondes ultrasonores	V_P, E_{dyn}	10	10	10	10
	Porosité à l'eau	N_T	5	5	5	-
	Porosimétrie au mercure	N_{HG}	-	3	3	-
	Observations au MEB	-	-	-	2	-
	Perte de masse	masse	10	10	10	10
	Absorption capillaire	A	-	3	3	-
	Etude de la fissuration	η, $L_{fissures}$	-	-	-	3
	Etat d'endommagement	-	-	-	-	3

L'ensemble de la caractérisation à hautes températures des pierres de construction, à travers des essais menés à chaud, ou bien en résiduel, ont nécessité plus de 50 échantillons (toutes dimensions confondues) pour chaque type de pierres, amenant ainsi le nombre total d'éprouvettes à environ 400.

III.4.2. Cycles de gel-dégel

III.4.2.1. Equipements

Les cycles de gel-dégel ont été réalisés à l'intérieur d'une chambre froide d'une capacité de 12 m3. Cette chambre frigorifique est équipée d'un régulateur-programmateur thermique Eurotherm qui permet de gérer les différents paramètres des cycles de froid (vitesse de variation de température, durée de maintien de palier, température maximale et minimale). Quatre thermocouples de type K, reliés à une centrale d'acquisition automatique, sont répartis à différents points de la chambre. L'homogénéité de la température mesurée au sein de cette

enceinte est de ± 0,5 °C avec une stabilité de ± 0,1 °C en pleine charge. La précision de la température est de 0,1 °C.

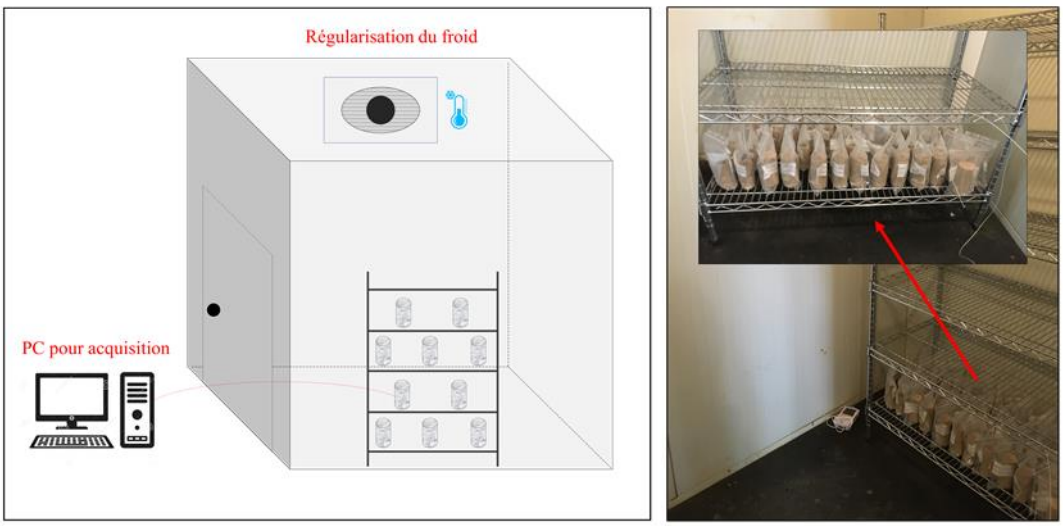


Figure III.4-3 - Chambre froide utilisée pour les sollicitations à des cycles de gel-dégel et positionnement des échantillons au sein de celle-ci

III.4.2.2. Paramètres des cycles de gel-dégel

La signification de la reproduction de conditions environnementales sévères, à travers des cycles artificiels de gel-dégel, dépend fortement des paramètres de cycles imposés.

En effet, dans ses travaux de thèse, [Remy, 1993] s'interroge sur la corrélation entre des résultats d'essais accélérés par cycles de gel-dégel sur éprouvettes, et la durabilité de pierres de construction en situation réelle. Il note que durant l'année 1993, en Lorraine, région réputée froide, la météorologie nationale donne une moyenne de 80 jours par an en température négative, dont 23 à une température inférieure à - 5 °C. Si l'on considère alors un cycle de gel-dégel journalier (gel nocturne, dégel diurne), on a donc au maximum une vingtaine de cycles par an. A la suite de ses travaux, l'auteur affirme que les tests de durabilité au gel, réalisés en laboratoire, sont représentatifs de la durabilité réelle pour des matériaux à porosité relativement importante et présentant des absorptions d'eau suffisantes. Les pierres étudiées dans notre étude se placent globalement dans cette catégorie.

La Figure III.3-4 affiche des données météorologiques de l'hiver 2017 à Paris : températures minimales et maximales, et hauteurs de précipitations. En comparaison des observations faites en région Lorraine, on peut observer que l'occurrence de jours associant températures négatives et présence de pluie est relativement faible. En effet, sur cette période d'hiver, il est enregistré 18 jours présentant des températures négatives, dont seulement 4 présentant des températures inférieures à - 4 °C.

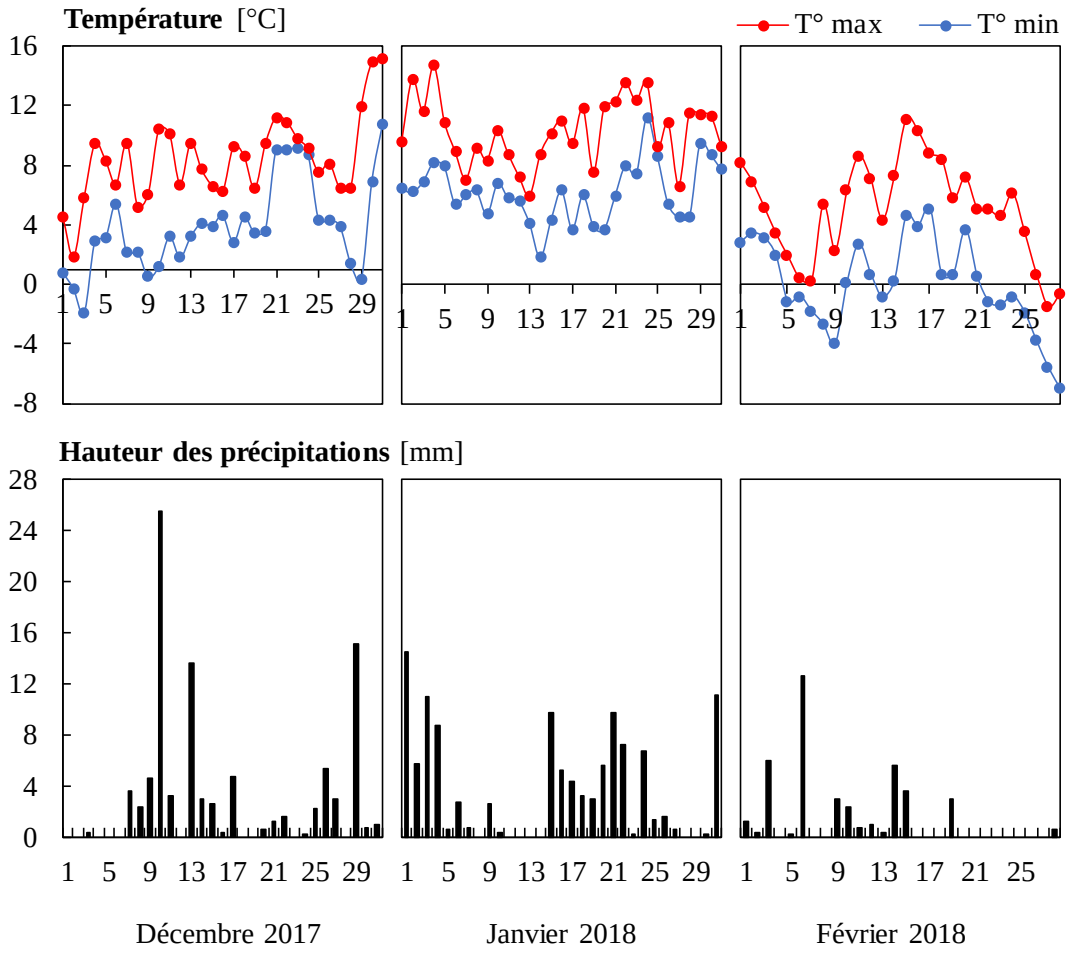


Figure III.4-4 - Données météorologiques de la période d'hiver 2017/2018 à Paris, France : répartition journalière des températures maximales et minimales, et de la hauteur des précipitations, d'après des données Météo-France

Dans cette étude expérimentale, les caractéristiques des cycles de gel-dégel ont été choisies en adéquation avec les bornes supérieure et inférieure de recommandation de la norme française NF EN 12371 [AFNOR, 2010]. Un cycle de gel-dégel dure 12 heures en oscillant entre +10 °C et – 10 °C. La descente, comme la montée en température, se fait en 5 heures, soit à une vitesse de 4 °C.h^{-1}. Un maintien de palier de 1 heure est assuré aux températures cibles +10 °C et - 10 °C (cf. Figure III.4-5). Des essais préliminaires ont été réalisés à l'aide de thermocouples, et ont montré que ces paramètres de cycle permettent le gel de l'échantillon, et n'amènent pas de gradient thermique important.

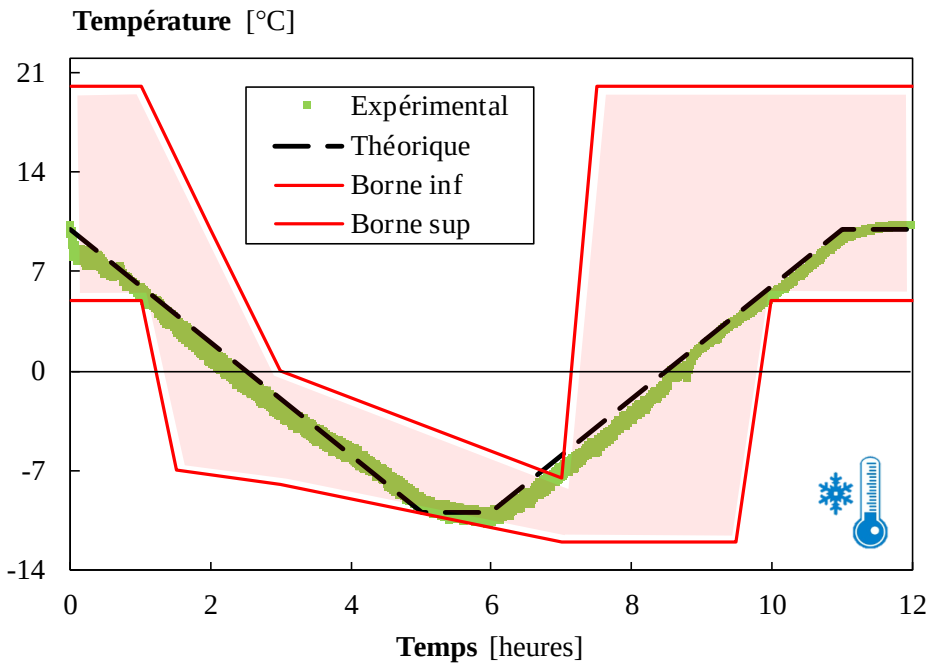


Figure III.4-5 - Paramètres des cycles de gel-dégel

III.4.2.3. Protocole expérimental pour la caractérisation au cours des cycles

Lors de cette campagne expérimentale, des échantillons des pierres étudiées ont été testés à des degrés de saturation différents : principalement en saturation partielle par imbibition à 48 heures S_{48}, représentant la saturation maximale atteinte par une pierre dans des conditions naturelles d'exposition, mais aussi à des degrés voisins (inférieurs ou supérieurs) afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la cinétique d'altération.

Au cours des cycles de gel-dégel, ces saturations sont maintenues constantes en plaçant les éprouvettes dans des sacs étanches et hermétiques. Aucune période de séchage, ni de réalimentation de l'éprouvette n'intervient durant les cycles de gel-dégel. Contrairement à la norme qui préconise un dégel dans l'eau, cette phase s'effectue à température ambiante, à l'air libre. Une vérification au préalable a été réalisée sur quelques échantillons, et a montré que la perte d'eau après 10 cycles était négligeable. Ce protocole est donc fiable et adapté par la suite.

Le Tableau III.4-2 synthétise les différents essais menés pour la caractérisation de la durabilité des pierres de construction vis-à-vis de sollicitations cycliques de gel-dégel. La mesure de la réponse thermique des éprouvettes de l'ensemble des pierres a été réalisée à deux saturations différentes : par imbibition à 48 heures S_{48}, mais aussi en saturation totale sous vide S_{100}. De plus, des essais physico-mécaniques sont effectués après des paliers de cycles de gel-dégel afin de suivre l'évolution des propriétés intrinsèques.

Tableau III.4-2 - Synthèse du programme expérimental de caractérisation au gel-dégel appliqué à toutes les pierres

	Type d'essai	Paramètres concernés	Nombre d'échantillons testés	
Suivi	Réponse thermique	ΔT	6	
	→ $S_R = S_{48}$		3	
	→ $S_R = 100$ %		3	
			à chaque palier	à certains paliers
Résiduel	Résistance en compression	R_C	3	
	Résistance en traction	R_T	4	
	Vitesse des ondes ultrasonores	V_P	8	
	Module d'élasticité dynamique	E_{dyn}	8	
	Porosité à l'eau	N_T	5	
	Porosimétrie au mercure	N_{HG}	-	3
	Perte de masse	masse	8	
	Etat visuel d'endommagement	-	3	

Le Tableau III.4-3 détaille les différents degrés de saturation testés pour l'ensemble des pierres étudiées. Le nombre de paliers de cycles de gel-dégel, mais aussi le nombre d'échantillons par palier est présenté et permet de juger du grand nombre d'éprouvettes qui ont été nécessaires pour la conduite de cette campagne expérimentale.

Tableau III.4-3 - Synthèse du nombre d'échantillons, de paliers et de degrés de saturation pour chaque type de pierre

Code	S_R [%]		Nombre d'échantillons / palier	Nombre de paliers	Nombre total d'échantillons
MA	40	*	-	7	25
	80		8	6	48
LS	90	*	-	7	25
	95		8	6	48
GR	60		8	6	48
EUV	60		8	6	48
MI	80		8	6	48
	90		8	6	48
	95	*	-	6	25
MX	70		8	6	48
	80	*	-	6	25
	90		8	6	48
SA	59	*	-	8	25
	73	*	-	4	25
	80		8	5	40
	90		8	5	40
				Σ =	614

(*) réalisé dans les travaux de thèse de [Walbert, 2015]

III.5. Conclusion

La démarche expérimentale suivie au cours de ces travaux de thèse a été présentée dans ce Chapitre III. Par ailleurs, une introduction brève des différentes pierres de l'étude a montré leur origine mais aussi leur emploi en tant que matériaux de construction ou de restauration dans les monuments historiques.

Une description des différentes méthodes expérimentales a été faite et les protocoles de caractérisation d'un point de vue pétrographique, microstructural, mécanique et physique ont été détaillés.

Ainsi, **l'identification de la nature minéralogique** de ces différentes pierres est menée à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX), et est complétée par des observations à des échelles fines en ayant recours à un microscope optique (MO) et un microscope électronique à balayage (MEB).

La **caractérisation microstructurale** de ces matériaux repose sur des essais divers visant à investiguer des propriétés du réseau poreux : essai de porosité totale à l'eau sous vide, essai de porosité à 48 heures en conditions naturelles de saturation, essai de porosimétrie au mercure. Le principe de fonctionnement et la complémentarité de ces différentes méthodes d'analyse est mise en évidence.

La **caractérisation mécanique** est assurée d'une part, à l'aide d'une presse électromécanique permettant la détermination des principales performances mécaniques : résistance en compression et résistance en traction. De plus, le module d'élasticité statique est obtenu par instrumentation des éprouvettes de pierre avec des jauges de déformation. Ce module est ensuite comparé au module d'élasticité dynamique déterminé en mesurant la vitesse de propagation des ondes P à travers le matériau, en utilisant un appareil de test ultrasonique (Pundit 7).

La **caractérisation des propriétés de transfert** concerne les volets thermique et hydrique. La mesure des principales propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique, diffusivité thermique) est réalisé à l'aide d'un dispositif Hotdisk, reposant sur la théorie de la source plane transitoire. Ces essais de caractérisation des propriétés de transfert thermique sont complétés par des essais de perméabilité à l'eau, capillarité à l'eau et cinétique de séchage afin d'appréhender le transfert de fluide au sein de ces pierres.

Des analyses thermiques réalisés à chaud doivent permettre l'identification des principaux **phénomènes thermo-chimiques** (ATG-DSC) affectant le comportement **thermo-mécanique** de ces pierres de construction. Dans ce sens, des essais de dilatométrie sont effectués jusqu'à 1050 °C sur des échantillons de pierre de petites dimensions. Par ailleurs, la mesure de la réponse thermique d'éprouvettes de pierre sollicitées à 600 °C, est rendue possible à l'aide de thermocouples placés en différents points de l'échantillon.

Une analyse du **changement de couleur** est réalisée à l'aide d'un appareil spécifique, sur des échantillons de pierre chauffés à différentes températures. Ceci doit amener à des indications fiables permettant de juger de la température maximale atteinte par la pierre lors d'un incendie.

Enfin, la méthodologie de reproduction expérimentale de conditions thermiques sévères à travers les hautes et basses températures a été avancée et discutée. Une synthèse du programme expérimental de caractérisation à hautes températures est présentée dans le Tableau III.4-1. De manière analogue, un récapitulatif des différents essais visant à caractériser le comportement au gel-dégel est proposée dans le Tableau III.4-2.

Chapitre IV

Caracterisation des pierres a l'etat sain

Ce Chapitre IV présente l'ensemble des résultats de caractérisation des différentes pierres étudiées à l'état sain. Les propriétés pétrographiques, microstructurales, mécaniques et de transfert sont exposés, puis font l'objet d'une analyse statistique avancée.

IV.1. Résultats de la caractérisation des propriétés intrinsèques

IV.1.1. Propriétés pétrographiques

IV.1.1.1. Description macroscopique

L'examen macroscopique, réalisé à l'œil nu et à la loupe sur l'échantillon brut, permet de déterminer plusieurs caractéristiques de la pierre (structure, cohésion, cassure, texture) et d'obtenir une première idée du type de pierres étudiées (cf. Figure IV.1-1).

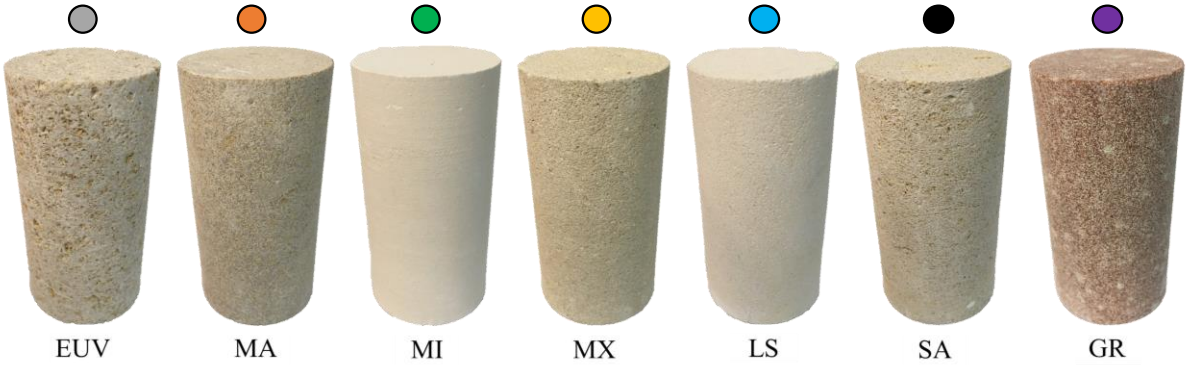


Figure IV.1-1 - Aspect visuel des différentes pierres de l'étude à l'état sain

Les pierres étudiées durant cette thèse comprennent six pierres calcaires (MA, LS, EUV, MI, MX, SA) et une pierre de nature siliceuse, correspondant à un grès des Vosges (GR). Une description macroscopique est proposée, pierre par pierre, en commençant par les pierres carbonatées, de la moins poreuse à la plus poreuse, puis se termine avec le grès.

La pierre **MA** est liée par un mélange de matrice/ciment, de composition calcitique. L'échantillon est composé principalement de péloïdes, dont la taille peut atteindre 1 mm. De rares ooïdes sont identifiables. Plusieurs bioclastes sont aisément observables grâce à leur taille supérieure au millimètre. Ainsi, des fragments de bivalves et de crinoïdes (entroques) sont identifiables. Des amas carbonatés, type intraclaste/extraclaste, sont également présents.

La majorité de l'échantillon **LS** est liée par une matrice micritique de composition calcitique. De rares plages de sparite sont également observables. La pierre est composée en majorité de petits nodules dont la structure interne est entièrement micritisée (péloïdes). Quelques nodules possèdent cependant des laminations concentriques internes bien identifiables (ooïdes). Plusieurs espèces de foraminifères sont identifiables, tout comme des bioclastes, en faible proportion.

La pierre **EUV** est liée par un ciment, dont les cristaux sont observables à la loupe. Le test à l'acide chlorhydrique confirme que le ciment est de composition calcitique. Quelques plages de matrice micritique sont également observables. La majorité des bioclastes observables sont des fragments de crinoïdes (entroques), dans lesquels sont aisément observables notamment leur structure réticulée et leur canal axial. Ces fragments sont, pour la majorité, d'une taille supérieure au millimètre. De plus rares fragments de bivalves sont également présents, ainsi que des fragments d'espèces non identifiables à l'échelle macroscopique.

La phase liante de l'échantillon **MI** est une matrice micritique calcitique. La pierre est isotrope et composée exclusivement, à l'examen macroscopique, de très petits nodules de micrite (péloïdes). Aucun bioclaste n'a été observé.

La pierre **MX** est principalement liée par une matrice micritique calcitique. Quelques cristaux de ciment sont également observables. L'échantillon présente une grande richesse et diversité d'espèces de foraminifères. Une partie de ces foraminifères n'est pas entièrement recristallisés, ce qui laisse apparaître une porosité intragranulaire non négligeable. Des fragments de coquilles sont également présents mais ne permettent pas de déterminer s'ils proviennent de foraminifères ou d'autres espèces. De plus, la pierre possède un grand nombre de grains de micrite (péloïdes) et de grains de quartz. Quelques grains de glauconie sont identifiables.

L'échantillon **SA** est lié par un ciment dont les cristaux peuvent atteindre plusieurs centaines de micromètres. Le test à l'HCl traduit la présence de calcite en tant que ciment. La pierre est constituée exclusivement de grains enrobés. La grande majorité de ces grains sont des

ooïdes, d'une taille d'environ 0,5 mm. Leur forme varie selon leur nucléus. La porosité intragranulaire est très importante. Des péloïdes sont également présents.

A l'échelle macroscopique, il est difficile de déterminer si la pierre **GR** est liée par un ciment/une matrice et d'en déterminer sa proportion. Le test à l'acide chlorhydrique indique l'absence de ciment/matrice calcitique. L'observation macroscopique fait ressortir 3 types de grains, principaux composants de l'échantillon : les quartz ; les feldspaths, probablement potassiques qui expliqueraient la couleur rougeâtre de la pierre ; les lithoclastes, dont l'origine est difficilement identifiable à l'échelle macroscopique.

Le Tableau IV.1-1 synthétise les principaux éléments (structure granulaire, cohésion de l'ensemble, cassure, texture, couleur et taille des grains) qui caractérisent la structure macroscopique de ces sept pierres de construction.

Tableau IV.1-1 – Synthèse de la structure macroscopique des pierres saines

Code	**Structure macroscopique**					
	Structure	Cohésion	Cassure	Texture	Couleur	Taille des grains
MA	anisotrope	consolidée	granuleuse	peu poreuse, hétérogranulaire	beige	micrométrique à millimétrique
LS	anisotrope, noduleuse	friable	granuleuse	poreuse, isogranulaire	blanc	pluri-micrométrique
GR	anisotrope, granulaire	friable	granuleuse	poreuse, hétérogranulaire	rougeâtre	pluri-micrométrique
EUV	anisotrope, granulaire	friable	granuleuse	poreuse, hétérogranulaire	beige, orange	pluri-millimétrique
MI	isotrope	friable	quelconque	peu poreuse, isogranulaire	blanc	micrométrique
MX	anisotrope	friable	granuleuse	poreuse, hétérogranulaire	gris, beige	pluri-micrométrique
SA	anisotrope, noduleuse	friable	granuleuse	très poreuse, hétérogranulaire	gris, beige	millimétrique

IV.1.1.2. Description microscopique

L'étude microscopique des échantillons permet de classer et d'identifier le type de roche auquel ils appartiennent. Les échantillons sont nommés selon différentes classifications : [Dunham, 1962] et [Folk, 1962] pour les roches carbonatées ; [Dott, 1964] pour les roches détritiques siliceuses. Les observations sont réalisées sur lames minces à l'aide d'un microscope polarisant présenté dans la partie III.3.1.1.1.

La Figure IV.1-2 présente, pour les sept pierres étudiées, une photographie d'observations à l'échelle milli/micrométriques permettant de comparer et d'appréhender les différentes structures globales de ces pierres.

L'ensemble des pierres de l'étude sont ensuite décrites individuellement à l'aide d'observations microscopiques réalisées à des échelles plus fines (cf. Figure IV.1-3 jusqu'à Figure IV.1-9). La description des pierres intervient l'une après l'autre, de la moins poreuse à la plus poreuse, dans l'ordre suivant : **MA**, **LS**, **GR**, **EUV**, **MI**, **MX** et **SA**.

Enfin, une synthèse descriptive et comparative de ces sept pierres à l'échelle microscopique est proposée à travers l'analyse statistique de la taille des grains, et des résultats du comptage minéralogique (cf. III.3.1.1.1) qui permet de mettre en avant la proportion relative des différentes phases constitutives de l'échantillon. L'ensemble de ces informations permet alors la classification de ces pierres selon le système de classification adéquat (cf. ci-dessus).

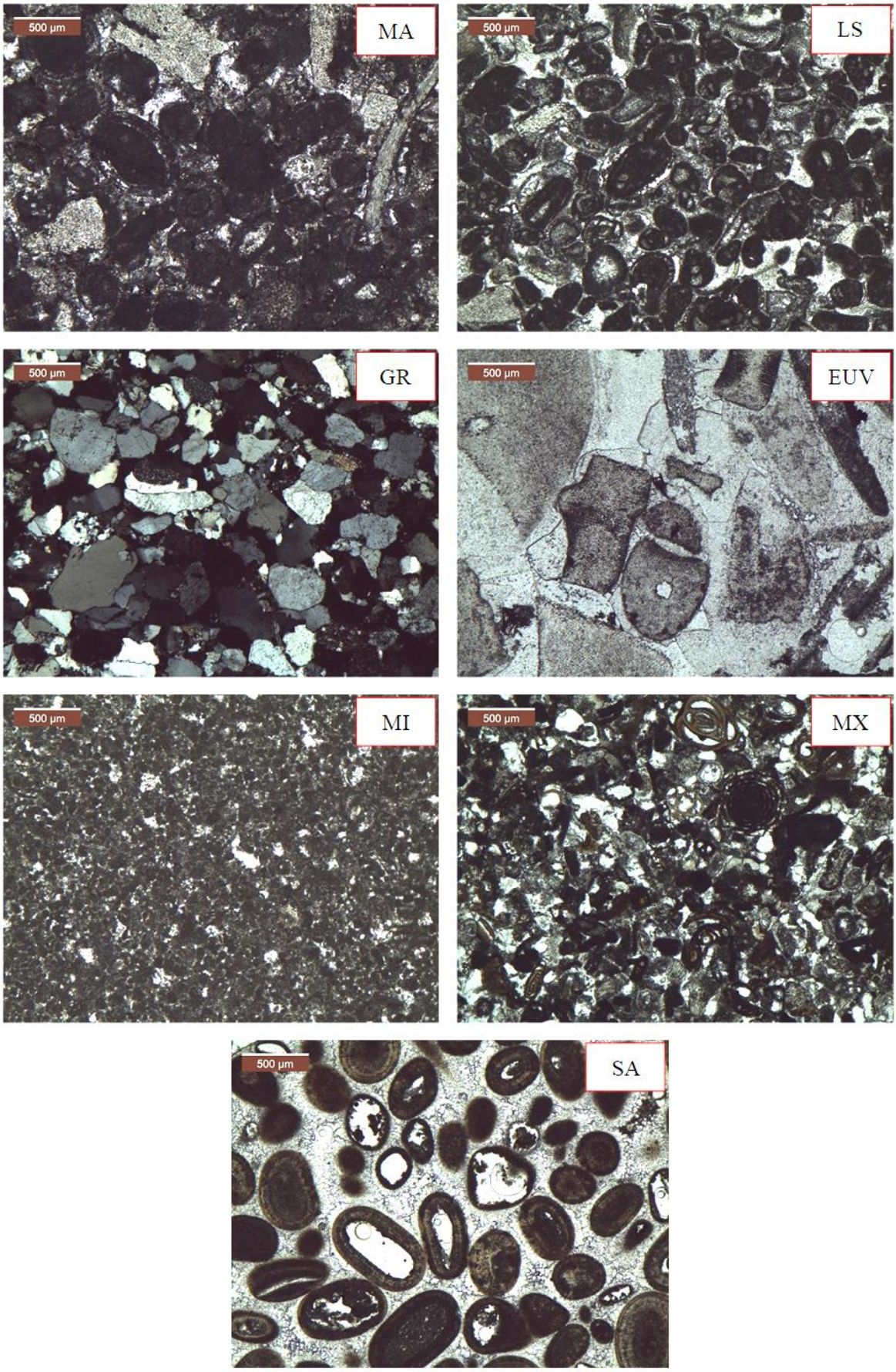


Figure IV.1-2 - Observations au microscope optique des différentes pierres

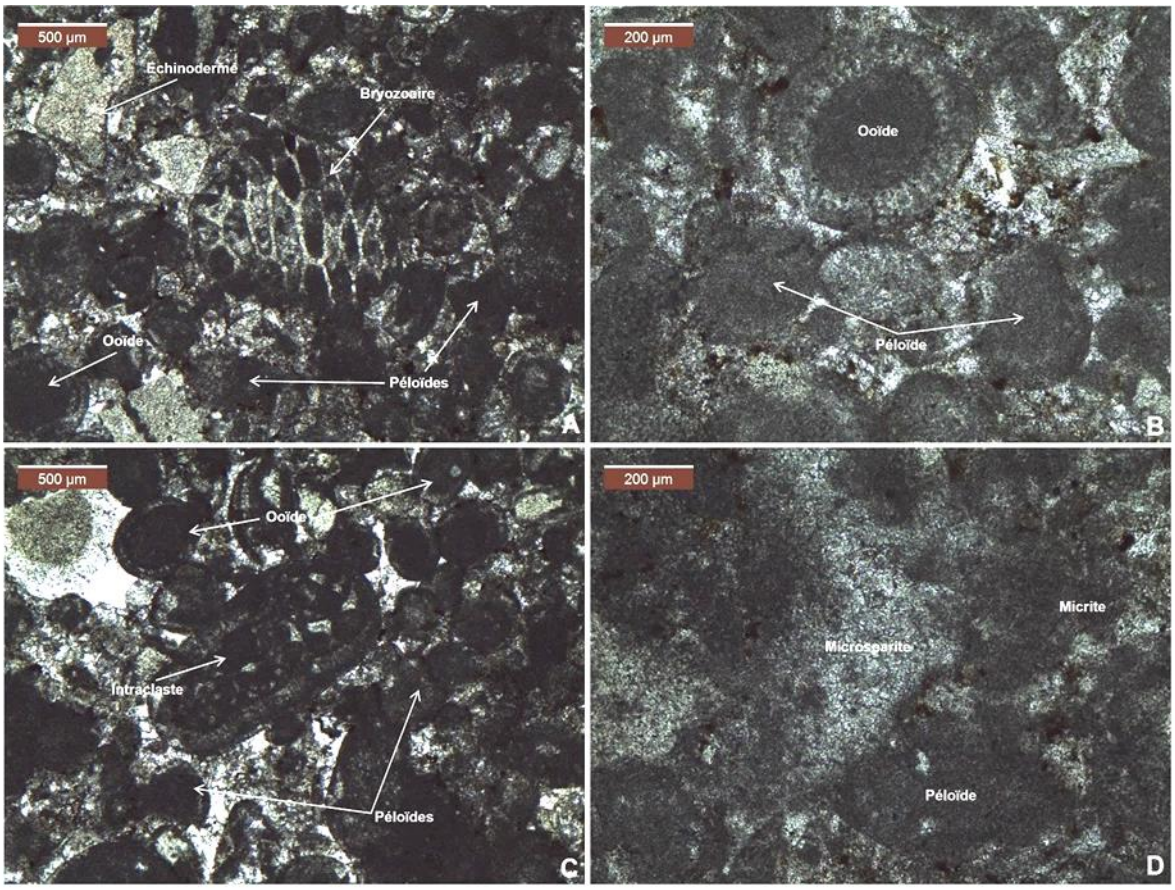


Figure IV.1-3 - Photographies de MA au microscope optique en lumière transmise : (A) Vue générale de l'échantillon et mise en évidence de la diversité des éléments et de la micritisation importante de la roche ; (B) Zoom sur une ooïde et des péloïdes ; (C) Vue d'un intraclaste ; (D) Zoom sur l'assemblage micrite/microsparite

Figure IV.1-3 - La phase liante de l'échantillon MA est représentée en grande majorité par une association micrite/microsparite. Celle-ci représente la grande majorité du liant et également une part très importante de l'ensemble de l'échantillon (cf. Figure IV.1.10-b). Les cristaux de sparite se retrouvent principalement en surcroissance des fragments d'échinodermes ainsi qu'en plus petits cristaux (< 200 µm) en remplissage des pores. La majorité des éléments constitutifs sont des grains enrobés : - les péloïdes, amas de micrite sans organisation interne, sont présents à hauteur de 20 % dans l'échantillon ; - les ooïdes, dissociables des péloïdes grâce à leurs laminations internes plus ou moins bien conservées, représentent également 20 % de l'échantillon ; - les intraclastes (seulement 2 observés), sont des fragments de roche synsédimentaire, contemporains à la sédimentation de l'échantillon.

Les autres éléments de l'échantillon sont des bioclastes, dont la proportion ne dépasse pas 10 %. Parmi ces fragments, les échinodermes sont les plus représentés, devant les bivalves et un fragment de bryozoaire. Dans cet échantillon, la micritisation est très avancée. Il est très probable que les péloïdes présents proviennent de la micritisation d'anciennes ooïdes.

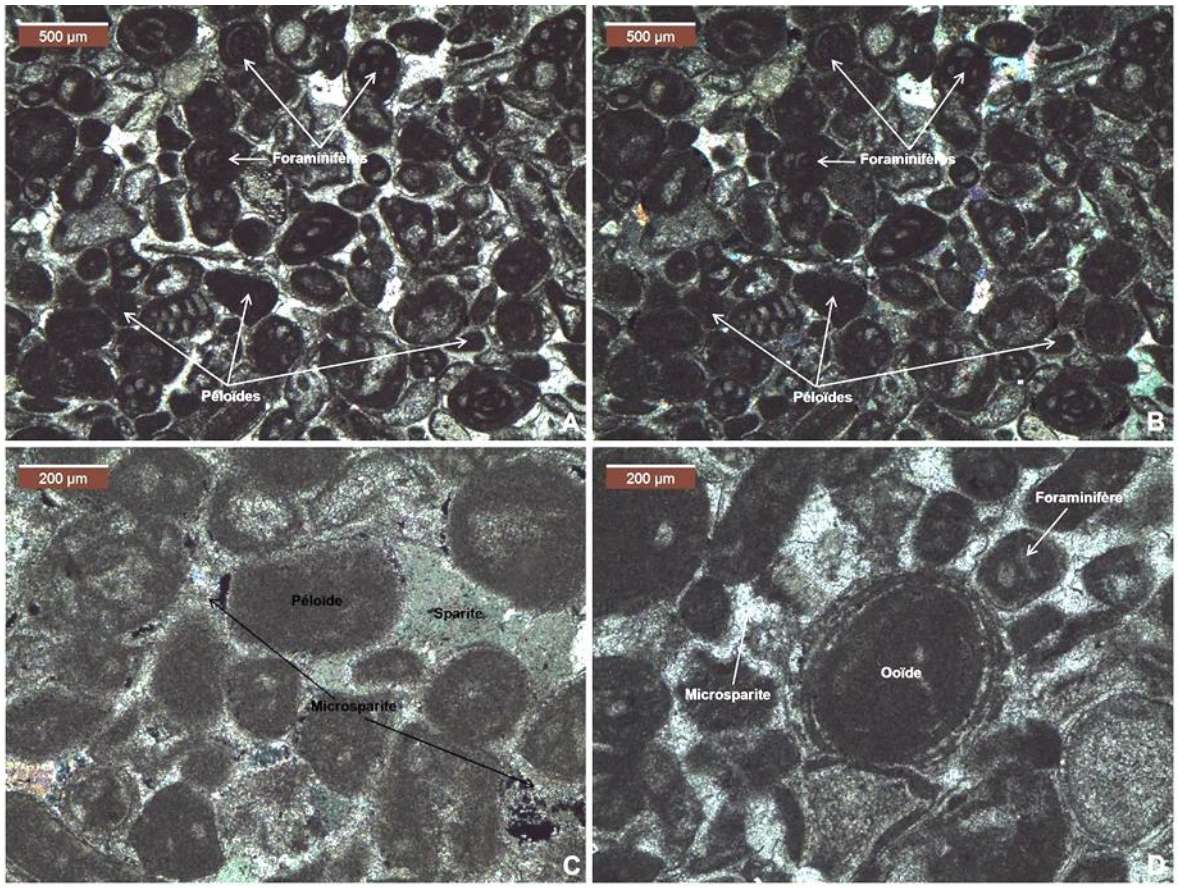


Figure IV.1-4 - Photographies de LS au microscope optique en lumière transmise : Vue générale de l'échantillon en (A) LPNA et (B) LPA montrant la proportion importante de foraminifères et de péloïdes ; (C) Zoom sur la phase liante composée de sparite et microsparite ; (D) Zoom sur une ooïde

Figure IV.1-4 - La phase liante de l'échantillon est composée d'un mélange de sparite et de micrite, les cristaux de sparite étant présents en plus grande proportion (cf. Figure IV.1.10-b). Ces cristaux remplissent la porosité et ne dépassent que rarement 200 µm. Les plages de micrite sont plus localisées et se retrouvent généralement au contact entre plusieurs grains. La présence d'un ciment sparitique entre les grains influe directement sur la faible porosité de l'échantillon.

Les éléments qui constituent cette pierre peuvent être divisés en deux grands ensembles. Premièrement, les bioclastes, dont plusieurs types sont identifiables : les bivalves et les échinodermes, présents en très faible quantité ; les foraminifères, qui représentent une part importante de la pierre, et dont plusieurs espèces sont identifiables (milioles, uni-sérié, bi-sérié). Deuxièmement, les grains enrobés : la majorité des grains sont des péloïdes (amas micritique), alors que quelques rares ooïdes sont également présentes. Les péloïdes proviennent probablement de la micritisation d'anciennes ooïdes et des foraminifères.

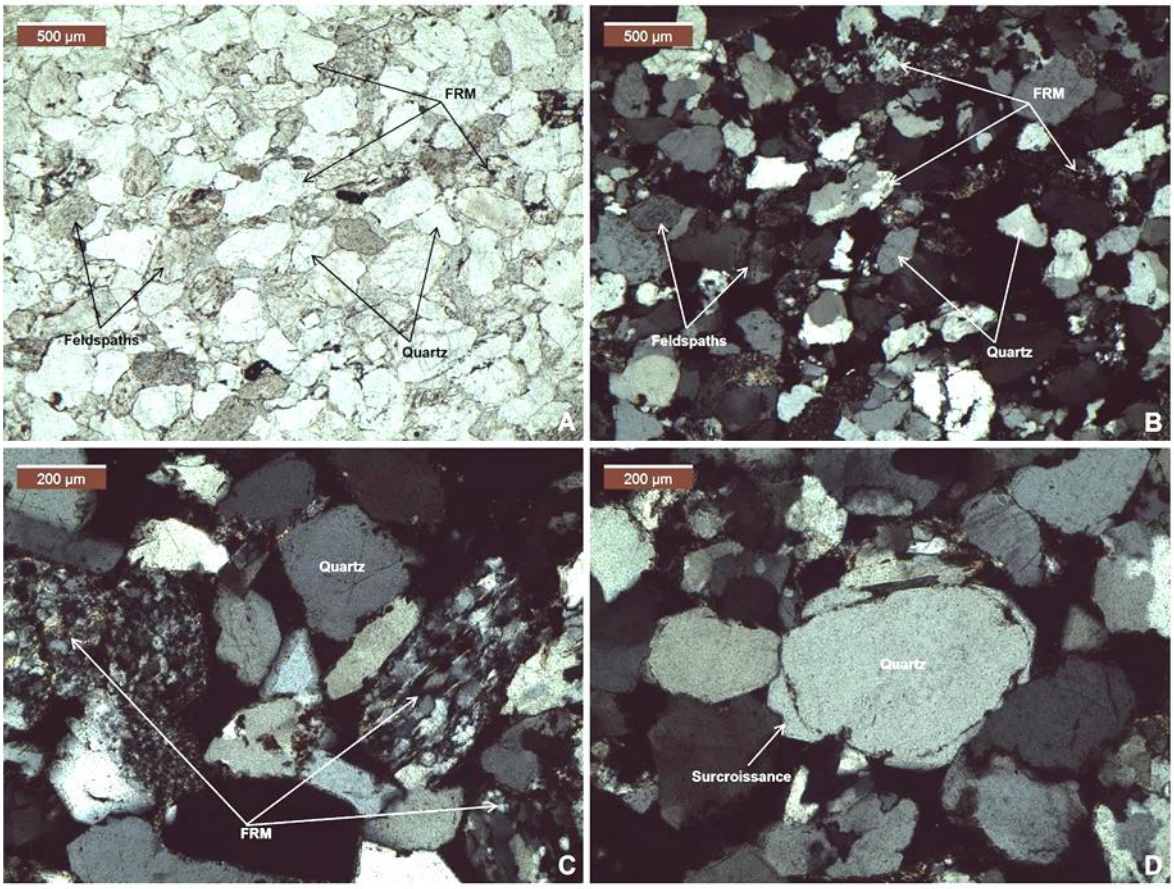


Figure IV.1-5 - Photographies GR au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue globale de l'échantillon en LPNA et LPA montrant la diversité des grains ; (C) Zoom sur des fragments de roches métamorphiques (FRM) d'origines diverses ; (D) Zoom sur un grain de quartz dont la surcroissance est affectée par la compression des autres grains

Figure IV.1-5 - La proportion de matrice dans l'échantillon est très faible (4 %). Celle-ci se compose d'un mélange d'argiles (illite, kaolinite) qu'on retrouve au contact entre certains grains et en très fines couches autour des grains. Le ciment est lui représenté par des surcroissances de quartz, pas toujours observables, qui permettent un remplissage d'une partie de la porosité.

Trois catégories de grains sont observables dans l'échantillon : les grains de quartz, les grains de feldspaths et les lithoclastes. Les quartz sont l'élément principal de la roche, ils se retrouvent sous forme de grains sub-anguleux à sub-arrondis, d'une taille moyenne de 400 µm, et présentent pour certains des surcroissances. On retrouve des grains de quartz monocristallins à extinction ondulante et également quelques poly-cristallins. Les feldspaths, exclusivement des feldspaths potassiques (orthoses et microclines), se présentent sous la même forme que les grains de quartz (sub-arrondis, ~ 300-400 µm). Les lithoclastes représentent une part importante de l'échantillon (27 %) et possèdent plusieurs origines. Ainsi, on retrouve des lithoclastes d'origines sédimentaires (argiles, silex), quelques lithoclastes volcaniques et un très grand nombre de lithoclastes d'origines métamorphiques (gneiss, quartzite, schistes).

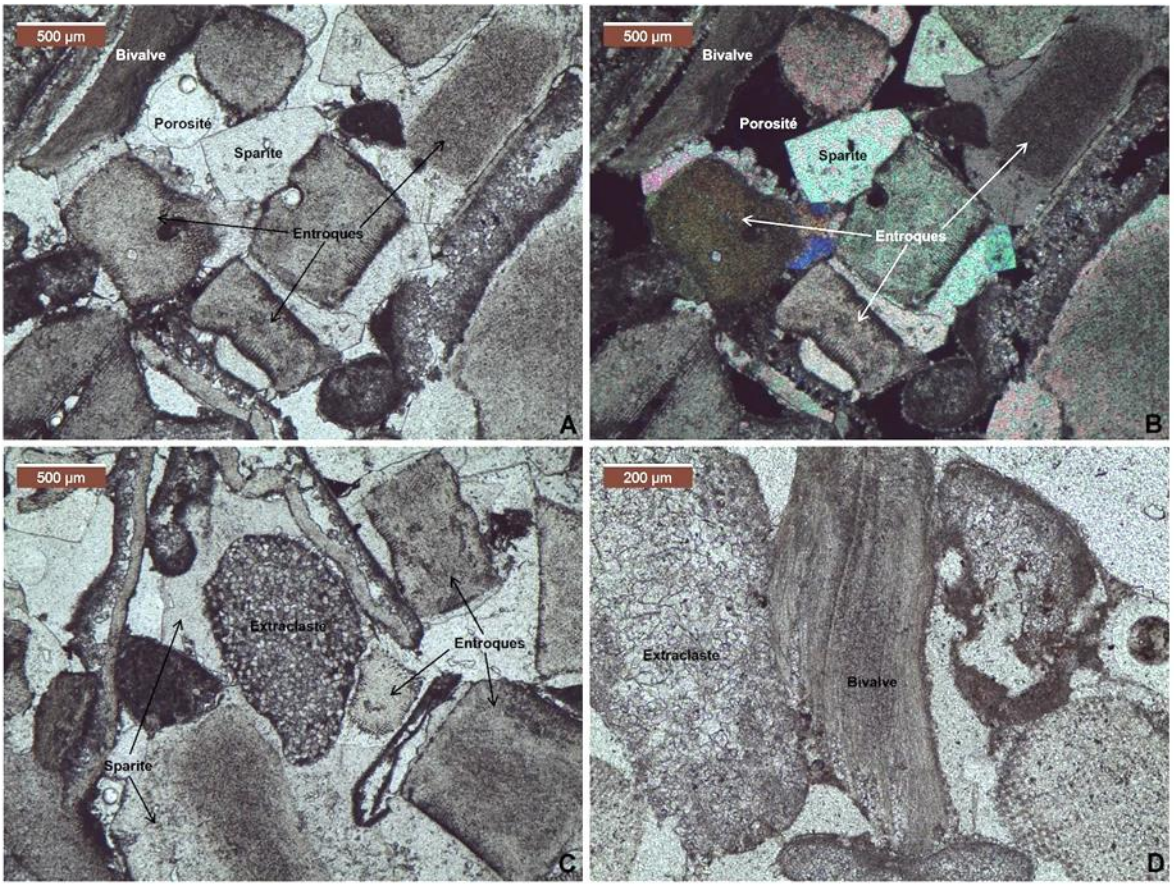


Figure IV.1-6 - Photographies EUV au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue générale en LPNA et LPA montrant la richesse en entroques de l'échantillon ainsi que les surcroissances de calcite autour des fragments ; (C) Photographie d'un extraclaste carbonaté ; (D) Zoom sur un fragment de bivalve dont la structure fibreuse est encore conservée

Figure IV.1-6 - La phase liante est composée principalement de cristaux de calcite « syntaxial » ayant cristallisés en surcroissance des fragments de crinoïdes. Plus localement, des plages de micrite sont aussi observables.

L'échantillon est composé en majorité de bioclastes, dont la famille des échinodermes est la plus représentée. On distingue deux types de fragments d'échinodermes. Le premier, des fragments de crinoïdes (aussi appelés « entroques »), représentent un tiers de l'échantillon. La majorité des fragments a conservé le canal axial et la forme caractéristique des entroques. Le second type correspond à des fragments d'échinoïdes (fragments et radioles) présents en plus faible quantité. Parmi les bioclastes, on retrouve également une part de fragments de bivalves, dont la texture fibreuse de la coquille est généralement bien conservée.

En plus des bioclastes, quelques extraclastes de carbonates (amas de microsparite/sparite) sont présents.

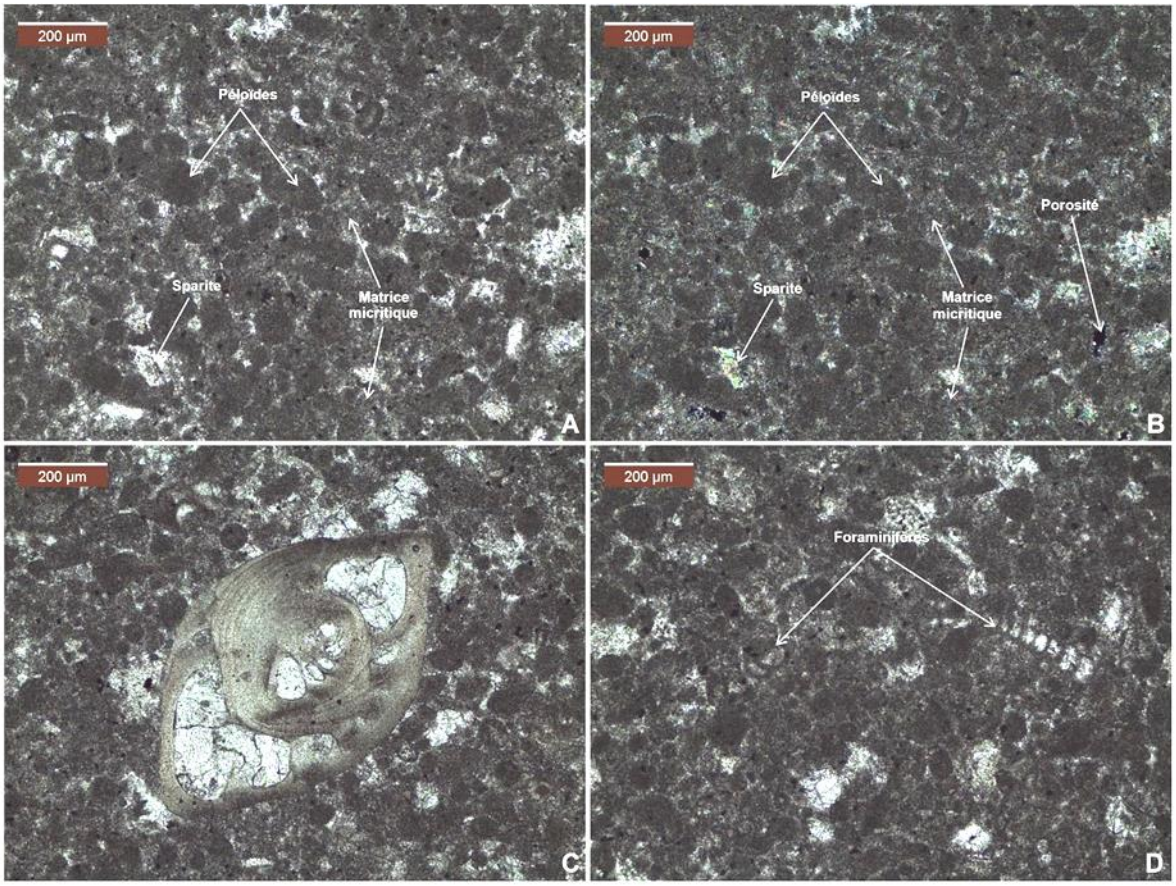


Figure IV.1-7 - Photographies de MI au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Photographies de l'échantillon en LPNA et LPA montrant les péloïdes baignant dans la matrice micritique ; (C) Zoom sur un foraminifère bien conservé ; (D) Photographie de deux espèces de foraminifères dans la matrice micritique

Figure IV.1-7 - Le liant est une matrice micritique présente à hauteur de 55 % de l'échantillon. Cette matrice est accompagnée par de rares cristaux de calcite qui ferment la porosité de la roche.

La pierre est composée presque exclusivement de péloïdes. Ces péloïdes sont des petites boules de micrite dont la taille ne dépasse pas 100 µm, d'une forme plus ou moins régulière et arrondies et sans structure interne.

De rares bioclastes sont observables, dont des fragments de bivalves et des foraminifères. Un gros foraminifère, bien conservé, a été identifié. Les autres foraminifères sont plus petits ($<$ 200 µm) et peuvent être cachés par la matrice micritique. Il est possible que certains de ces foraminifères aient été entièrement micritisés pour être identifié aujourd'hui comme des péloïdes.

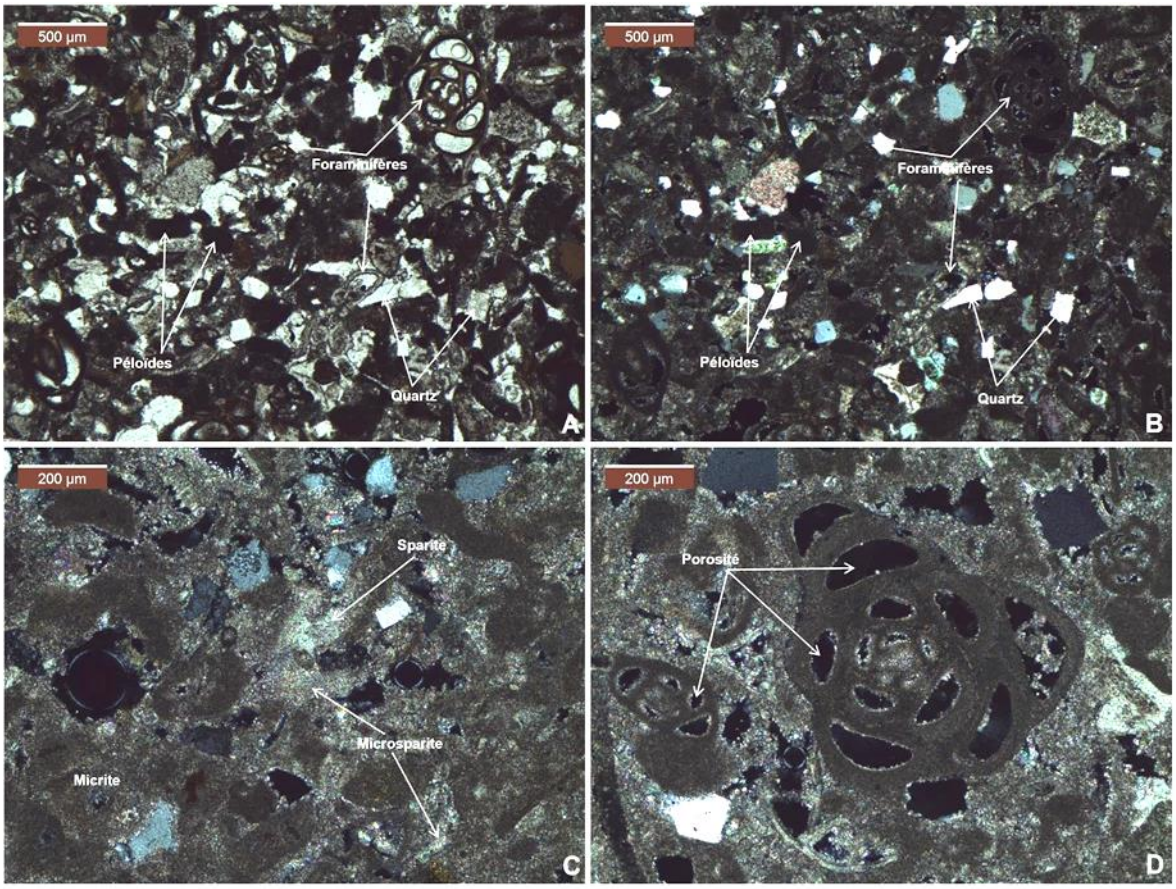


Figure IV.1-8 - Photographies de MX au microscope optique en lumière transmise : (A), (B) Vue globale en LNPA et LPA montrant la diversité des éléments de l'échantillon ; (C) Zoom sur l'assemblage carbonaté composant la phase liante de l'échantillon ; (D) Zoom sur un foraminifère dont les cavités ne sont pas recristallisées

Figure IV.1-8 - La phase liante est composée d'un mélange de cristaux de sparite, microsparite et micrite. L'assemblage micrite/microsparite, parfois difficile à différencier, représente la majeure partie du liant (cf. Figure IV.1.10-b). Le ciment sparitique est lui plus rare, et se compose de cristaux de calcite dont la taille ne dépasse pas 200 µm.

Les éléments constitutifs sont nombreux (~ 50 % de l'échantillon) et se divise en trois groupes. Premièrement, les bioclastes, dont la majorité sont des foraminifères, dont plusieurs espèces sont bien identifiables (en majorité des milioles). De rares fragments de bivalves et d'échinodermes (radioles d'oursin) sont présents. Plusieurs fragments de coquilles ont été observés mais il n'est pas possible de déterminer à quelles espèces ils appartiennent. Deuxièmement, les grains enrobés qui sont représentés par des péloïdes (grains entièrement micritisés). Troisièmement, les minéraux dont on peut distinguer deux sous catégories, les minéraux détritiques terrigènes (quartz et feldspaths) et les minéraux argileux (glauconie, kaolinite). La majorité des minéraux sont des grains de quartz anguleux à sub-anguleux (100 à 150 µm). Les feldspaths, les amas de kaolinite et les glauconies sont beaucoup plus rares.

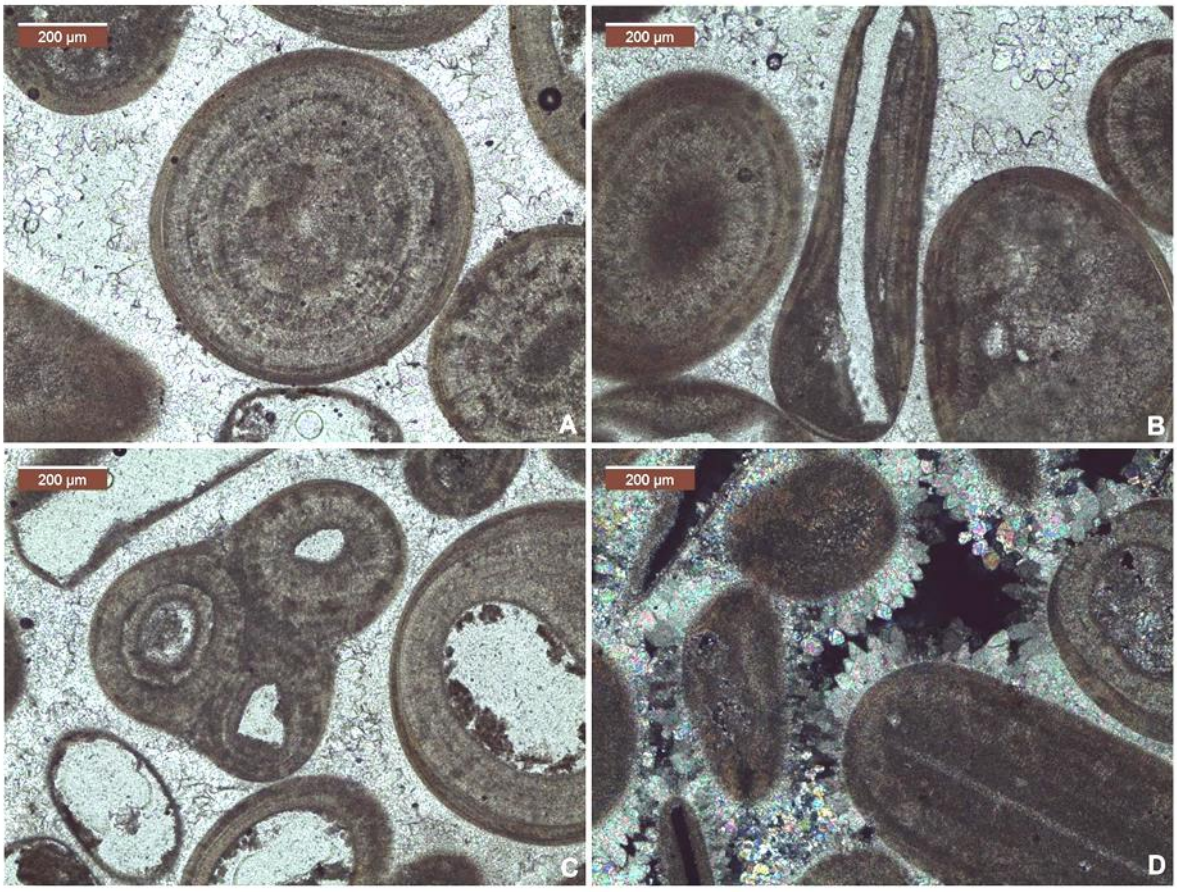


Figure IV.1-9 - Photographies de SA au microscope optique en lumière transmise : (A) Zoom sur une ooïde α ; (B) Zoom sur une ooïde β dont les laminations internes ont conservé la morphologie du nucléus ; (C) Zoom sur un agrégat d'ooïdes et mise en évidence de la forte porosité intragranulaire ; (D) Mise en évidence des cristaux drusiques de calcite

Figure IV.1-9 - La phase liante est composée de cristaux de calcite répartis en frange plus ou moins isopaque de cristaux drusiques autour des grains. Les premiers cristaux sont petits et grandissent au cours du temps vers le centre de la porosité. Une fois au centre, les cristaux rétrécissent et comblent la porosité. Les franges autour des grains sont donc composées de cristaux de calcite drusiques alors que l'espace intergranulaire est lui comblé par un mélange sparite/microsparite.

La pierre est une oosparite (cf. Tableau IV.1-3) composée exclusivement de grains enrobés, en majorité des ooïdes. On distingue deux types d'ooïdes : les ooïdes de type α, dont les laminations internes régularisent la morphologie du nucléus, sont les plus fréquentes, et les ooïdes de type β, dont les laminations internes conservent la morphologie du nucléus.

A côté des ooïdes, plusieurs péloïdes sont observables (amas de micrite sans structure interne), ainsi que quelques agrégats d'ooïdes liées ensemble par de la micrite.

La Figure IV.1-10-a présente la distribution de la taille des grains des sept pierres de l'étude à l'état sain. Les valeurs moyennes et écart-types sont repris en détails dans le Tableau IV.1-2 et mettent en avant des caractéristiques différentes d'une pierre à l'autre.

D'un côté, la pierre calcaire **EUV** possède une distribution très hétérogène avec une moyenne de taille des grains élevée, à l'échelle millimétrique. A l'opposé, la pierre calcaire **MI** qui correspond à une pelmicrite (cf. Tableau IV.1-3) présente une moyenne de taille des grains centrée en valeur très faible, moins de 100 µm. Le reste des pierres étudiées peut se décomposer en deux sous-catégories : celle ayant une moyenne voisine des 300 µm (**LS**, **GR**, **MX**), et l'autre comprenant les pierres calcaires **MA** et **SA**, avec une distribution de taille des grains moins homogène, et de plus grande valeur ~ 600 µm.

Tableau IV.1-2 - Dimensions des grains des différentes pierres à l'état sain

	$\mathbf{d}_{\text{grains}}$ [µm]	
Code	Moyenne ± écart-type	Nombre de points
MA	**625** ± 392	65
LS	**300** ± 89	65
GR	**391** ± 94	65
EUV	**1337** ± 610	65
MI	**68** ± 17	65
MX	**309** ± 131	65
SA	**526** ± 180	65

Le comptage minéralogique de 300 points, réalisé sur lames minces pour chaque échantillon à l'aide d'une platine PetrogLite, a permis d'obtenir une proportion relative des différentes phases constitutives (cf. Figure IV.1-10-b), et d'ainsi pouvoir nommer à quel type de roche appartiennent ces pierres, selon la classification adéquate (cf. Tableau IV.1-3).

La pierre **EUV**, composée à quasi 50 % de bioclastes, se définit comme une pierre biosparite à entroques. La pierre **LS** se classe aussi dans la même catégorie, mais comporte une proportion autant importante de péloïdes, qui la place alors entre biosparite et pelsparite. La pierre calcaire **MI**, avec sa structure très homogène, est une pelmicrite associant exclusivement des péloïdes à une matrice micrite. La pierre **SA** est définie comme une oosparite mêlant oolithes et matrice majoritairement sparite. La pierre calcaire **MX**, contenant des grains de quartz, possède une phase liante diversifiée mais essentiellement microsparite, avec une proportion quasi-similaire de bioclastes et péloïdes, d'où sa classification de biomicrosparite. Enfin, la pierre **MA** qui témoigne

d'une bonne consolidation, se classe entre une oomicrosparite et pelmicrosparite, dû à sa proportion équivalente (20 %) de bioclastes et ooïdes.

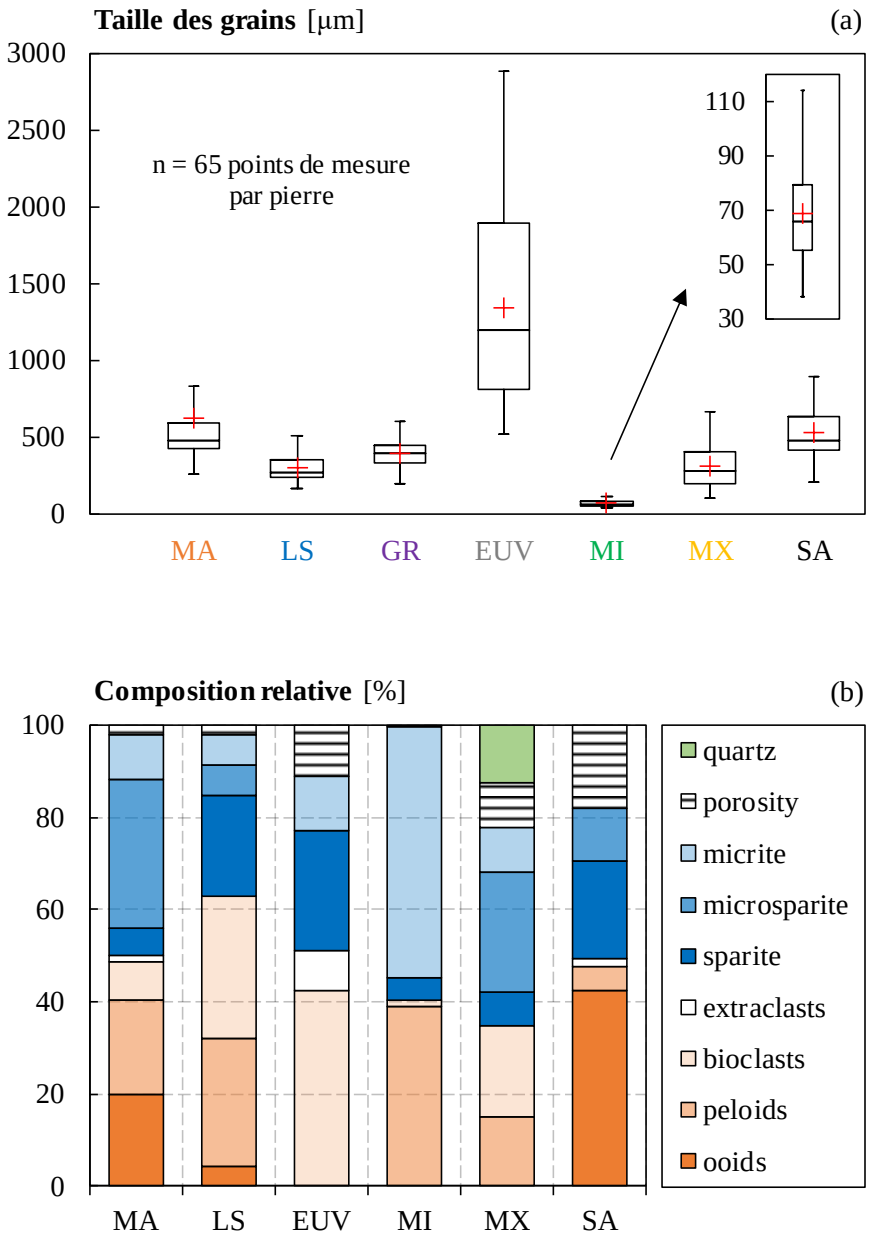


Figure IV.1-10 - (a) Distribution de la taille des grains des différentes pierres ; (b) Composition relative des différentes phases constitutives pour les pierres carbonatées

Tableau IV.1-3 - Synthèse de la classification des pierres calcaires à l'état sain

Code	Classification	
	Dunham [1962]	Folk [1962]
MA	oolitic / peloidal grainstone	oomicrosparite / pelmicrosparite
LS	bioclastic grainstone	biosparite / pelsparite
EUV	bioclastic (crinoidal) grainstone	biosparite
MI	peloïdal packstone	pelmicrite
MX	bioclastic packstone	biomicrosparite
SA	oolistic grainstone	oosparite

IV.1.1.3. Description minéralogique

Les analyses des essais de diffraction de rayon X permettent l'identification minéralogique des pierres de l'étude. Une analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld est ensuite réalisée afin d'obtenir les proportions relatives de chaque minéraux constitutifs identifiés (cf. Figure IV.1-11).

Parmi les six pierres calcaires étudiées, quatre d'entre-elles (**LS**, **EUV**, **MI**, **SA**) apparaissent comme monophasique et constituées purement de calcite. La pierre calcaire **MX** comprend une faible proportion de quartz (~ 15 %) en plus de la calcite, minéral prédominant. Ce minéral secondaire est aussi observé microscopiquement sur lames minces (cf. IV.1.1.2). La pierre calcaire **MA** est définie minéralogiquement comme une association mêlant majoritairement de la calcite et dolomite, mais aussi une faible quantité de quartz. Le grès des Vosges **GR** est essentiellement constitué de quartz, mais des traces d'oxyde de fer et de la périclase sont aussi observés en plus faible proportion. De plus, les observations microscopiques réalisées sur lames minces (cf. Figure IV.1-5) avaient révélé la présence de feldspath potassique (microcline), qui n'apparaît pas sur les diffractogrammes DRX.

Ces pierres présentent donc une diversité minéralogique relative, où plusieurs minéraux ont été identifiés : calcite, dolomite, quartz, oxydes de fer, périclase. Le comportement à hautes températures de ces différents minéraux (transformations thermo-chimiques, pertes de masse associées, changement de couleur, dilatation thermique) sont discutés dans l'étude bibliographique (cf. I.1).

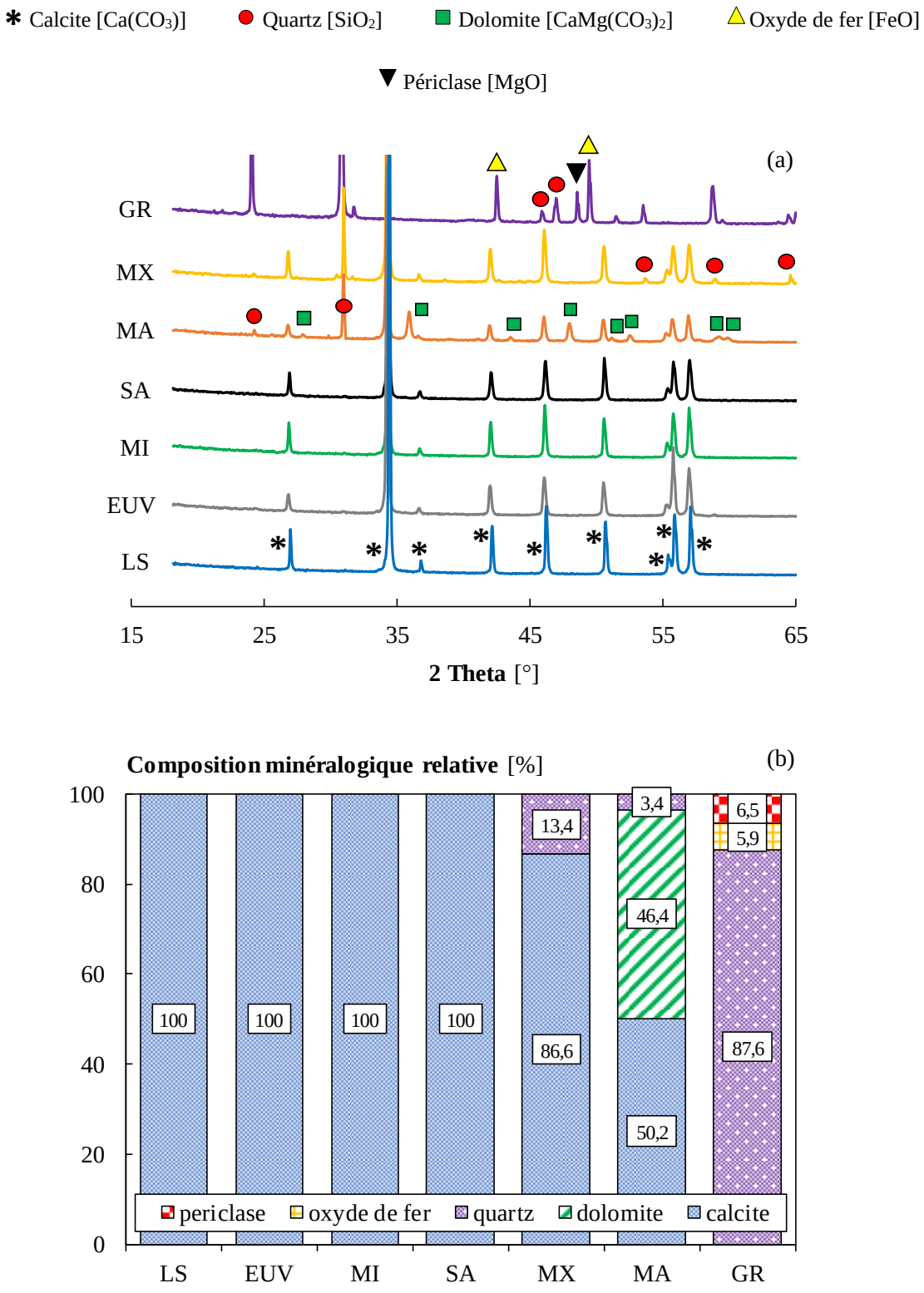


Figure IV.1-11 - (a) Diffractogramme des rayons X ; (b) Analyse quantitative de la composition minéralogique basée sur la méthode de Rietveld

IV.1.2. Propriétés du réseau poreux

IV.1.2.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T

Les valeurs de porosité totale accessible à l'eau et de masse volumique apparente sèche sont regroupées dans le Tableau IV.1-4. La Figure IV.1-12 détaille la distribution des valeurs de porosité des sept pierres saines.

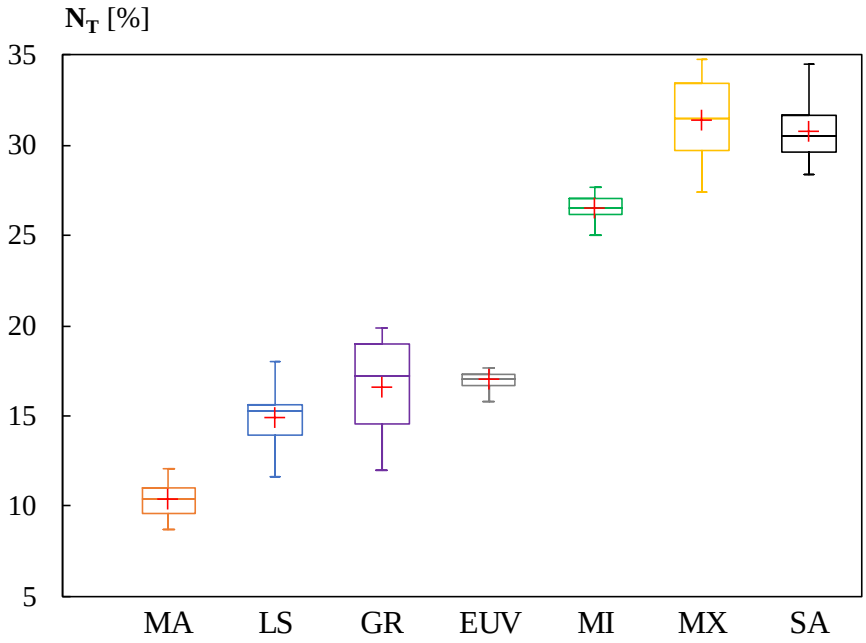


Figure IV.1-12 - Distribution de la porosité totale des pierres à l'état sain

Tableau IV.1-4 - Valeurs moyennes de la porosité totale et masse volumique des pierres saines

	N_T [%]	ρ [kg.m^{-3}]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**11,2** ± 0,5	**2391** ± 12	38
LS	**15,4** ± 0,8	**2252** ± 23	40
GR	**15,7** ± 2,2	**2220** ± 58	40
EUV	**17,2** ± 0,4	**2209** ± 15	40
MI	**26,8** ± 0,8	**1949** ± 22	40
MX	**29,7** ± 1,2	**1791** ± 23	40
SA	**30,7** ± 1,3	**1786** ± 25	40

Ces différentes pierres étudiées montrent une large gamme de porosité variant de ~ 10 % à plus de 30 %. La pierre la plus dense, **MA**, témoigne d'une porosité totale légèrement supérieure à 10 %. Les pierres **LS**, **GR** et **EUV** constituent une deuxième catégorie de pierres moyennement poreuses avec des valeurs proches de 15 %. Les trois dernières pierres possèdent des masses volumiques inférieures à 2000 kg.m^{-3}. La pierre **MI** est cependant légèrement moins poreuse, avec une moyenne de porosité de 26,8 %, que les deux pierres calcaires **MX** et **SA** affichant des valeurs voisines de 30 %.

IV.1.2.2. Porosité à 48 heures N_{48}, porosité piégée N_P et coefficient de saturation S_{48}

La porosité à 48 heures et la porosité piégée, déterminées expérimentalement selon le protocole défini en III.3.2.2, sont présentées dans le Tableau IV.1-5. Le coefficient de saturation à 48 heures [Hirschwald, 1912], déduit des deux premiers paramètres, y figure aussi et est affiché dans la Figure IV.1-13, qui permet une meilleure comparaison visuelle de ces trois paramètres intrinsèques.

La pierre **MA**, pierre la moins poreuse, voit sa porosité totale se décomposer en une grande part de porosité accessible à l'eau naturellement, et d'une faible proportion de porosité piégée. Cela lui confère un degré de saturation légèrement supérieur à 80 %.

La pierre **LS**, présente une porosité piégée semblable à MA, d'une valeur moyenne de ~ 2 %. Cependant, sa plus grande valeur de porosité à 48 heures lui attribue un degré de saturation supérieur, proche de 90 %. Son réseau poreux lui permet le remplissage de quasiment l'ensemble de ses pores.

La pierre calcaire **EUV**, et le grès des Vosges **GR** possèdent des caractéristiques similaires, à savoir une porosité totale de ~ 15 %, repartie de façon quasi-équitable entre porosité à 48 heures et porosité piégée. Cela se traduit par des degrés de saturation relativement faibles ~ 60 %, les plus bas parmi les sept pierres étudiées.

La pierre calcaire **MI** se distingue avec un degré de saturation très élevé, atteignant ~ 97 %. En effet, la quasi-totalité de sa porosité accessible en conditions naturelles, correspond à sa porosité totale accessible à l'eau sous vide. Sa porosité piégée, très faible, ne représente que 1 %.

La pierre **MX** possède une porosité à 48 heures relativement proche de celle de MI ~ 25 %. Néanmoins, sa valeur de porosité piégée ~ 6 % résulte en un degré de saturation nettement moins élevé ~ 80 %, proche de la valeur affichée par MA. En effet, les observations microscopiques sur lames minces présentées dans IV.1.1.2, laissaient apparaître une forte dominance de la porosité intragranulaire dans l'échantillon, due à la présence d'une partie de bioclastes pas entièrement recristallisés.

La pierre **SA**, présentant la plus grande porosité totale, dispose d'une porosité à 48 heures plus faible que les pierres MI et MX. Son degré de saturation se situe au même niveau que les pierres GR et EUV, avec une valeur légèrement supérieure à 60 %.

Les valeurs de porosité piégée des pierres MX et SA sont à relier à la forte présence d'une porosité intragranulaire détectée par les observations microscopiques (cf. IV.1.1.2). Cette porosité intragranulaire se situe dans les bioclastes fortement identifiés pour MX, et dans les ooïdes qui représentent 40 % de l'échantillon, pour SA.

Tableau IV.1-5 - Valeurs moyennes de la porosité à 48 heures, porosité piégée et degré de saturation des pierres saines

	$\mathbf{N_{48}}$ [%]	$\mathbf{N_P}$ [%]	$\mathbf{S_{48}}$ [%]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**9,3** ± 0,4	**1,9** ± 0,1	**83,4** ± 1,2	38
LS	**13,7** ± 0,9	**1,7** ± 0,1	**89,1** ± 1,1	40
GR	**9,7** ± 1,3	**6,0** ± 0,9	**61,6** ± 1,5	40
EUV	**10,0** ± 0,4	**7,2** ± 0,2	**58,3** ± 1,3	40
MI	**25,9** ± 0,8	**0,8** ± 0,3	**96,9** ± 1,0	40
MX	**23,9** ± 0,9	**5,7** ± 0,5	**80,7** ± 1,2	40
SA	**19,2** ± 0,8	**11,5** ± 0,6	**62,6** ± 1,1	40

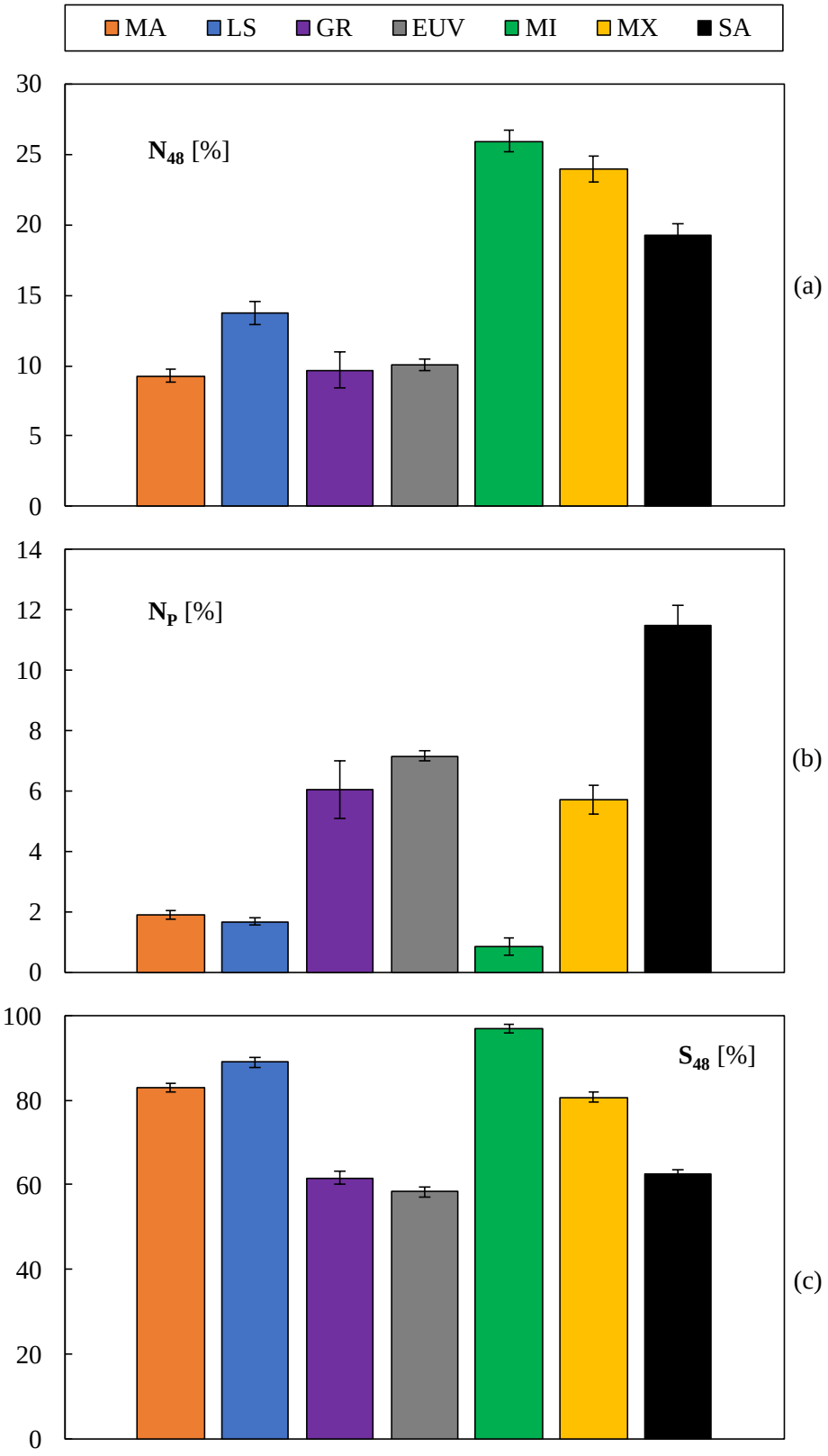


Figure IV.1-13 - (a) Porosité à 48 heures ; (b) Porosité piégée ; (c) Degré de saturation à 48 heures des pierres à l'état sain

IV.1.2.3. Distribution de la taille des pores N_{HG}

La Figure IV.1-14 présente la distribution des rayons d'accès aux pores en fonction de la quantité de mercure injecté. Ainsi, les sept pierres étudiées affichent des réseaux poreux bien différents. Une analyse plus approfondie de ces spectres est réalisée grâce à la détermination de divers paramètres du réseau poreux qui sont définis par la suite : coefficient de dispersion C_D, les diamètres critiques d_{peak} et d_{10}, mais aussi une répartition relative des pores selon trois catégories. L'ensemble des valeurs de ces paramètres est synthétisé dans le Tableau IV.1-6, qui présente aussi les valeurs moyennes de porosité N_{HG}.

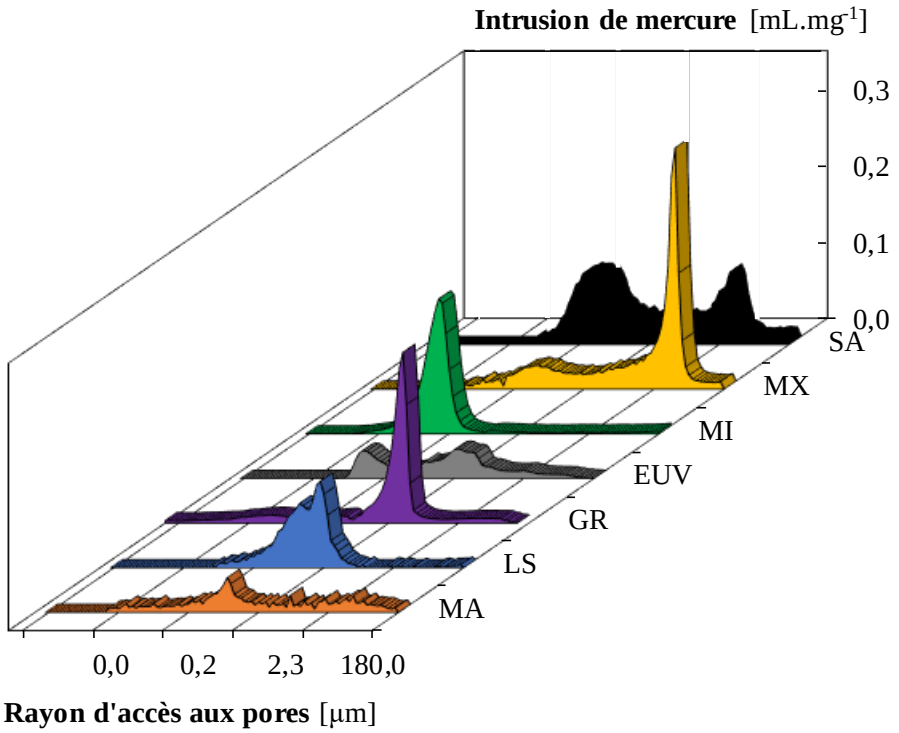


Figure IV.1-14 - Distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain

L'étalement du spectre porosimétrique (cf. Figure IV.1-15) est mesuré par un coefficient de dispersion, $\mathbf{C_D}$, calculé à partir d'un rapport de pressions d'injection, selon la relation :

$$C_D = \frac{P_{80} - P_{20}}{P_{50}} = \frac{r_{80} - r_{20}}{r_{50}} \qquad (4.1)$$

Où C_D : coefficient de dispersion (sans unités) ; P_{80}, P_{50}, P_{20} : pressions d'injection correspondant respectivement à l'envahissement de 80, 50 et 20 % du milieu poreux ; ceci peut être ramené au rapport des rayons d'accès aux pores r_{80}, r_{50}, r_{20} correspondants

Pour des valeurs de $C_D < 1$, la distribution est unimodale : les rayons d'accès sont resserrés autour d'une valeur ; pour des valeurs de $C_D > 1$, la distribution est étalée, les accès aux pores sont moyennement à mal triés. Cette catégorie regroupe les réseaux multimodaux et bimodaux, ou bien les réseaux à dominante unimodale mais à distribution étalée [Remy, 1993].

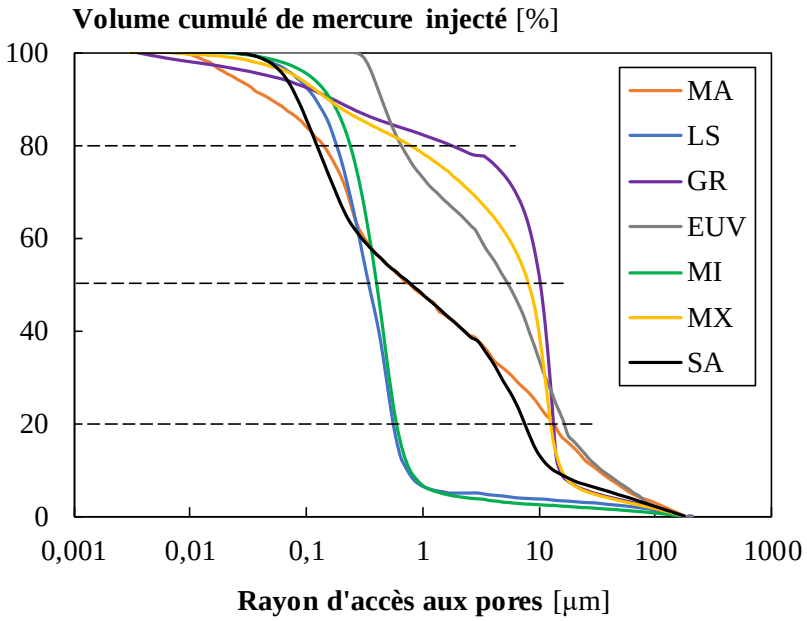


Figure IV.1-15 - Détermination du coefficient de dispersion C_D sur les courbes porosimétriques des pierres à l'état sain

Le paramètre $\mathbf{d_{peak}}$ correspond au diamètre d'accès aux pores associé à la plus importante quantité de mercure injectée. Il est aussi souvent évoqué sous le terme de diamètre ou bien rayon caractéristique.

[Gerard, 1969] définit un paramètre relativement intéressant vis-à-vis de la définition d'une pierre par rapport à sa sensibilité au gel-dégel : le diamètre critique $\mathbf{d_{10}}$ correspondant au $1/10^{ème}$ de la porosité envahie par le mercure (équivalant à la taille des pores associé à 10 % de volume cumulé de mercure injecté sur la Figure IV.1-15). Ce paramètre a déjà été discuté dans II.1.3.2.1.

Le réseau poreux d'une pierre peut être divisé en trois sous-catégories de famille de pores $\mathbf{r_1}$, $\mathbf{r_2}$ et $\mathbf{r_3}$ [Bourgès, 2006; Nieminen & Uusinoka, 1988]. La première famille de pores $r_1 < 0{,}1$ µm correspond généralement aux pores où la condensation capillaire a lieu, tandis que les pores capillaires régissant l'imbibition capillaire se situent davantage dans un intervalle $0{,}1$ µm $< r_2 <$ 10 µm. Enfin, la famille de pores $r_3 > 10$ µm, est associée majoritairement aux pores où le transport de fluide suit la loi de Darcy.

Comme déjà affiché dans des travaux antérieurs [Walbert, 2015], les valeurs de porosité déterminées par porosimétrie au mercure N_{HG} sont inférieures de façon systématique aux porosités totales obtenues par saturation à l'eau sous vide N_T. Néanmoins, les valeurs de porosité N_{HG}

restent dans le même ordre de grandeur pour toutes les pierres, et se classent de la même manière que la hiérarchisation établie par les valeurs de porosité N_T.

Tableau IV.1-6 - Valeurs de différents paramètres du réseau poreux

	N_{HG} [%]	C_D [-]	d_{peak} [µm]	d_{10} [µm]	% pores *			
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne			r_1	r_2	r_3	Nombre d'échantillons
MA	**9,8** ± 0,7	**17,8**	**0,5**	**64,0**	18	59	23	3
LS	**14,5** ± 0,9	**1,1**	**0,5-1,0**	**1,5**	8	89	4	3
GR	**14,7** ± 1,7	**1,1**	**25,7**	**30,0**	8	36	57	3
EUV	**16,9** ± 0,6	**3,0**	**0,9-18,6**	**70,0**	0	67	33	3
MI	**25,9** ± 1,0	**0,9**	**0,8**	**1,5**	6	92	2	3
MX	**27,6** ± 1,3	**1,5**	**22,4**	**31,5**	8	50	43	3
SA	**28,9** ± 0,9	**9,4**	**0,3-12,7**	**26,4**	17	69	14	3

(*) famille de pores : $r_1 < 0{,}1$ µm ; $0{,}1$ µm $< r_2 < 10$ µm ; 10 µm $< r_3$

La pierre calcaire **MA** possède un réseau poreux très hétérogène, avec un coefficient de dispersion le plus élevé parmi l'ensemble des pierres étudiées. Néanmoins, un très léger pic est observable à d = 0,5 µm sur la Figure IV.1-14. Les pores de cette pierre sont concernés par l'ensemble des trois familles de pores : une grande proportion, 59 %, est associée aux pores capillaires r_2, et les 40 % restants répartis quasi-équitablement entre r_1 (18 %) et r_3 (23 %).

La pierre **LS** affiche une distribution bimodale de taille d'accès de pores, avec deux familles de pores capillaires très proches, centrées en 0,5 et 1,0 µm. Ainsi, la quasi-totalité des pores (89 %) se situent dans la famille des pores capillaires r_2.

Le grès des Vosges **GR** présente un réseau poreux unimodal centré en 25,7 µm. Cette distribution de pores largement répartie (57 %) dans la troisième catégorie $r_3 > 10$ µm, lui confère une valeur de d_{10} relativement élevé (30 µm).

La pierre calcaire **EUV** témoigne d'un réseau poreux totalement bimodal, centré en d = 0,9 et 18,6 µm. Cette distribution distinctement séparée se retrouve dans la répartition relative de l'ensemble des pores : seules les sous-catégories r_2 et r_3 sont représentées, 67 % et 33 % respectivement. La valeur du paramètre d_{10} (70,0 µm) est très largement supérieure à celles des autres pierres étudiées, à l'exception de MA (64,0 µm).

La pierre **MI** dispose d'une distribution unimodale fortement homogène (C_D = 0,9) centrée en 0,8 µm. Les pores capillaires r_2 représentent ainsi la quasi-intégralité de la porosité de cette pierre. Celle-ci affiche une valeur de d_{10} la plus faible (1,5 µm) avec la pierre LS.

La pierre calcaire **MX** possède un réseau poreux unimodal, centré en d = 22,4 µm. Cependant, elle affiche une distribution plus répartie (C_D = 1,5) que les pierres LS, GR ou encore MI. Il en résulte une répartition de pores à travers les trois familles, mais plus fortement sous r_2 (50 %) et r_3 (43 %). La valeur du diamètre critique d_{10} est similaire à celle affichée par GR.

La pierre **SA** présente une distribution bimodale très dispersée (C_D = 9,4). Les deux valeurs pics se situent dans des familles de pores assez éloignées : d = 0,3 et 12,7 µm. Malgré une forte présence dans les pores capillaires r_2 (69 %), les deux autres familles de pores r_1 et r_3 demeurent toutefois présentes avec une valeur proche de 15 %.

IV.1.3. Propriétés mécaniques

IV.1.3.1. Résistance en compression R_C

Les valeurs de résistance en compression affichées dans le Tableau IV.1-7, et présentées dans la Figure IV.1-16 correspondent à une moyenne de cinq essais réalisés par pierre, selon le protocole décrit dans le Chapitre III (cf. III.3.3.1).

Tableau IV.1-7 - Valeurs moyennes de la résistance en compression des pierres saines

	R_C [MPa]	
Code	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**74,5** ± 1,5	5
LS	**27,5** ± 1,5	5
GR	**46,8** ± 1,6	5
EUV	**20,0** ± 0,5	5
MI	**20,1** ± 3,1	5
MX	**15,5** ± 1,2	5
SA	**9,4** ± 0,6	5

La pierre calcaire **MA**, qui présente la plus faible porosité totale (N_T ~ 10 %) (cf. IV.1.2.1) dispose d'une résistance en compression de l'ordre de 75 MPa. Cette valeur moyenne est nettement supérieure aux valeurs affichées par les autres pierres étudiées. La seconde pierre la

plus résistante en compression est **GR** avec 47 MPa. Les cinq pierres calcaires restantes possèdent des valeurs de résistance en compression inférieures à 30 MPa. La pierre **LS** se situe à 28 MPa, tandis que **EUV** et **MI**, malgré des porosités totales différentes (N_T ~ 17 et 27 % respectivement), ont la même moyenne de résistance en compression de 20 MPa. Les pierres calcaires **MX** et **SA**, fortement poreuses (N_T ~ 30 %), se classent comme les deux pierres les moins résistantes en compression avec des valeurs respectives de 16 et 10 MPa.

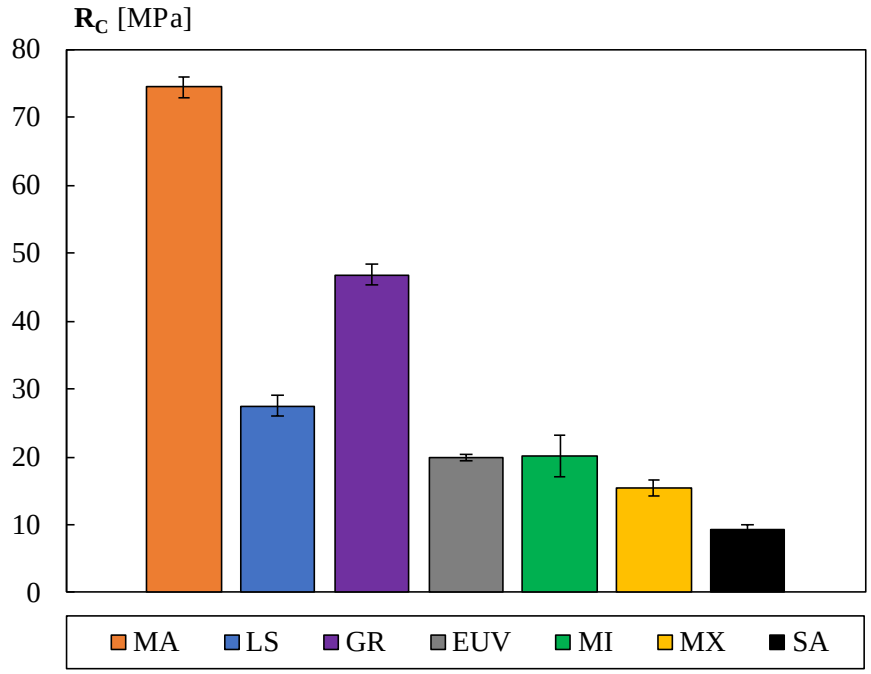


Figure IV.1-16 - Résistance en compression des pierres à l'état sain

IV.1.3.2. Résistance en traction R_T

Les valeurs moyennes de résistance en traction, regroupées dans le Tableau IV.1-8, sont déterminées expérimentalement selon la méthode définie dans III.3.3.2, et sont basées sur la réalisation de six essais par pierre. Une comparaison visuelle des valeurs de ces différentes pierres est proposée à travers la Figure IV.1-17.

La classification des pierres étudiées selon leur résistance en traction est assez proche de celle établie concernant la résistance en compression. La pierre affichant la plus grande résistance en traction est **MA** avec une valeur moyenne de 8,70 MPa. La pierre calcaire **LS** et le grès des Vosges **GR**, présentent des valeurs similaires, de l'ordre de 5 MPa. Il est bon de noter que cette similarité de résistance en traction n'est pas retrouvée pour la résistance en compression. Les pierres calcaires **EUV**, **MI**, **MX** et **SA** se classent dans cet ordre-ci avec des valeurs de résistance en traction allant de 3,52 MPa pour EUV, jusqu'à 1,63 MPa pour la pierre SA. Les pierres MI et MX, elles, possèdent respectivement des résistances en traction égales à 2,67 et 1,99 MPa.

Tableau IV.1-8 - Valeurs moyennes de la résistance en traction des pierres saines

	R_T [MPa]	
Code	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**8,70** ± 0,70	6
LS	**5,28** ± 0,37	6
GR	**5,23** ± 0,64	6
EUV	**3,52** ± 0,19	6
MI	**2,67** ± 0,43	6
MX	**1,99** ± 0,10	6
SA	**1,63** ± 0,13	6

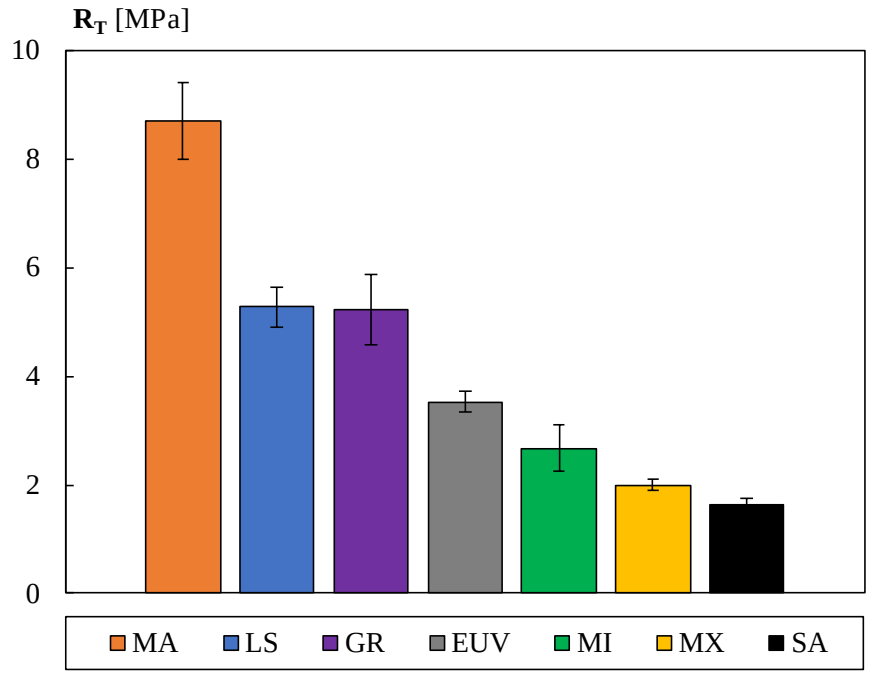


Figure IV.1-17 - Résistance en traction des pierres à l'état sain

IV.1.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et coefficient de Poisson ν

Les essais de compression uniaxiale cyclique menés sur les pierres saines, selon la méthode décrite dans III.3.3.3, permettent d'obtenir les courbes contrainte-déformation (cf. Figure IV.1-18) et ainsi déterminer les valeurs du module d'élasticité statique, et du coefficient de Poisson. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau IV.1-9 et correspondent à la répétition de quatre essais par pierre.

L'allure générale des courbes contrainte-déformation des **pierres calcaires** (cf. Figure IV.1-18-a,c,d,e,f) correspond à la succession de différentes étapes communément observables sur ce type de matériaux. Tout d'abord, pour de faibles niveaux de contrainte appliqués, les pierres qui sont généralement microfissurées présente une première phase dite de serrage, correspondant à la fermeture des fissures sous l'application d'une charge. Cette première étape qui se traduit visuellement par une concavité n'est que très peu observable dans notre cas. Les pierres affichent un comportement linéaire et élastique jusqu'à atteindre un certain seuil, à partir duquel une perte de linéarité est observée. Ce seuil se situe, dans notre cas, à un niveau de contrainte de l'ordre de 60 à 80 % de la contrainte maximale de rupture de ces pierres. Cette perte du comportement linéaire est liée à l'ouverture et à la propagation des fissures préexistantes ou à l'amorçage de nouvelles fissures. L'ouverture des fissures se traduit visuellement par une évolution de la déformation volumique qui diminue moins vite que dans la phase élastique. A mesure que la contrainte augmente, le phénomène de dilatance transversale prend de l'ampleur jusqu'à un niveau de contrainte à partir duquel la variation de volume change de sens.

L'allure des courbes du grès des Vosges **GR** (cf. Figure IV.1-18-b) présente des déformations axiales non linéaires en début de chargement, et un comportement fortement non linéaire pour les déformations transversales. La courbe volumique est entièrement non linéaire, et présente deux phases : une phase contractante et une autre dilatante, avec un seuil de dilatance très bas. Les pentes des cycles déchargement-rechargement sont quasi-identiques et les déformations permanentes sont importantes. Ces courbes contrainte-déformation sont typiques de certains grès peu cimentés [Fortin et al., 2018; Jalbout, 2005] et diffèrent de celles présentées par les pierres carbonatées. La Figure III.3-5-b affichée dans la partie III.3.3.1 illustre le faciès de rupture d'un échantillon de GR lors d'un essai de compression simple uniaxial. La rupture observée se caractérise par une bande de cisaillement localisée séparant deux blocs quasi-rigides, glissant l'un sur l'autre, le long d'une surface plane inclinée (45 °). Ce phénomène uniquement spécifique à GR, concernant notre étude, est retrouvé expérimentalement pour des grès par d'autres auteurs [Ferfera, 2001; Santarelli & Brown, 1989].

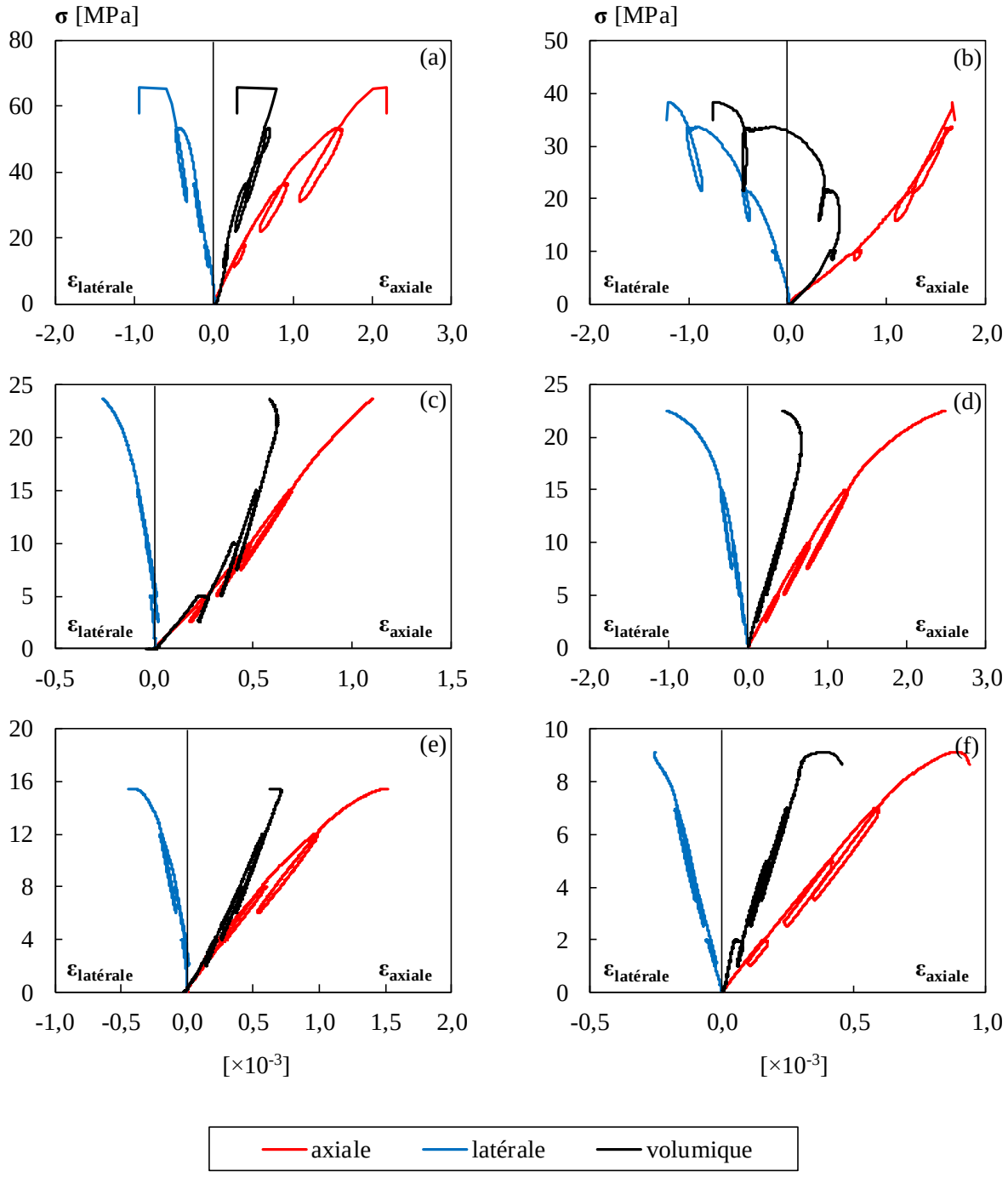


Figure IV.1-18 - Courbes contrainte-déformation des pierres à l'état sain

(a) MA ; (b) GR ; (c) EUV ; (d) MI ; (e) MX ; (f) SA

Les valeurs moyennes du module d'élasticité statique des différentes pierres saines sont comparées à l'aide de la Figure IV.1-19.

La pierre **MA** apparaît comme la pierre ayant la plus grande valeur du module d'élasticité statique avec une moyenne supérieure à 45 GPa, malgré un écart-type relativement important. La pierre calcaire **LS** possède un module d'élasticité de 37,5 GPa tandis que le grès **GR** affiche une valeur inférieure à celle-ci, égale à 25,9 GPa. Le reste des pierres étudiées, toutes calcaires, se situent à des valeurs égales (**EUV** avec 20,4 GPa), ou inférieures à 20 GPa. En effet, les pierres **MI**, **MX** et **SA**, plus poreuses, ont des modules d'élasticité statique situés entre 13 et 15 GPa.

Concernant les coefficients de Poisson, hormis GR qui possède une valeur élevée et égale à 0,37, confirmée par certains auteurs [Crain, 2019; Martin, 2007], l'ensemble des pierres calcaires sont regroupées autour d'une moyenne variant entre 0,24 et 0,29, valeurs généralement admises pour ce type de pierre, constituée principalement de calcite ($\nu_{calcite} = 0{,}28$ d'après [Belikov, 1967]).

Tableau IV.1-9 - Valeurs moyennes du module d'élasticité statique et du coefficient de Poisson des pierres saines

	$\mathbf{E_{stat}}$ [GPa]	$\boldsymbol{\nu}$ [-]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**47,6** ± 5,2	**0,28** ± 0,03	4
LS	**37,5** ± 1,8	**0,28** ± 0,03	4
GR	**25,9** ± 4,7	**0,37** ± 0,04	4
EUV	**20,4** ± 1,0	**0,26** ± 0,03	4
MI	**15,4** ± 1,1	**0,24** ± 0,02	4
MX	**13,6** ± 0,6	**0,28** ± 0,03	4
SA	**14,6** ± 1,2	**0,29** ± 0,03	4

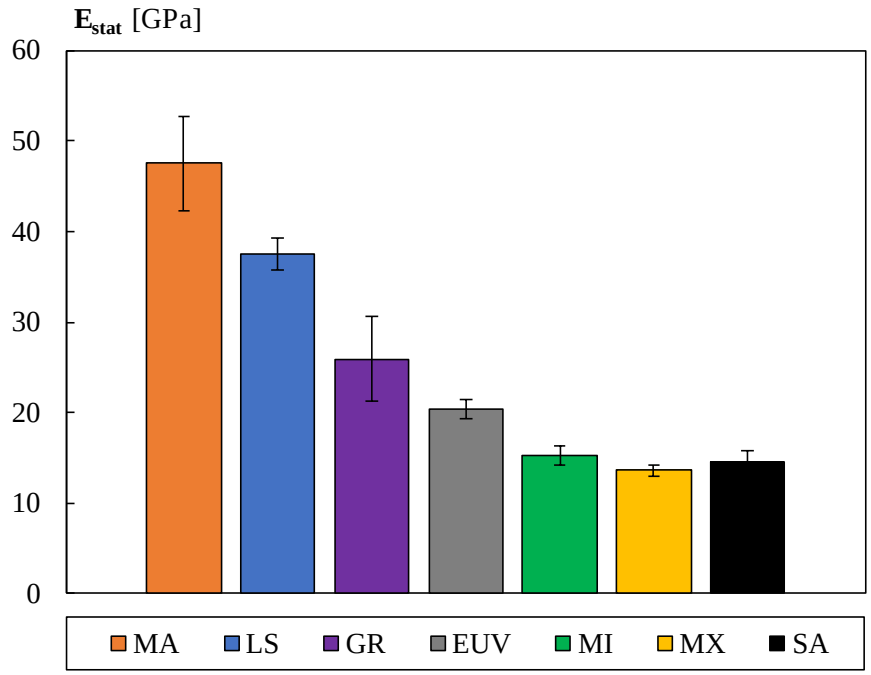


Figure IV.1-19 - Module d'élasticité statique des pierres à l'état sain

IV.1.3.4. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn}

Les valeurs de vitesse des ondes P, et l'évaluation des valeurs du module d'élasticité dynamique, établie par la relation décrite dans III.3.3.4, sont présentées dans le Tableau IV.1-10. Cette technique étant non-destructive, elle permet la détermination de ces deux paramètres sur un grand nombre d'échantillons.

La vitesse des ondes P au sein d'un milieu continu, est influencée par la porosité (porosité de pores, porosité de fissures, densité de fissuration, contenu des pores) et la composition minéralogique de la pierre. En effet, les valeurs de vitesse des ondes primaires sont différentes d'un minéral à un autre : 6320 $m.s^{-1}$ pour la calcite, 6050 $m.s^{-1}$ pour le quartz et 7900 $m.s^{-1}$ pour la dolomite [Belikov, 1967].

La pierre **MA**, étant la pierre la moins poreuse, affiche la moyenne de vitesse des ondes P la plus élevée parmi l'ensemble des pierres étudiées. Cette valeur importante peut aussi s'expliquer par la présence importante de dolomite (cf. IV.1.1.3) qui rentre dans sa composition minéralogique. La pierre **GR**, composée essentiellement de quartz, présente une moyenne de vitesse des ondes P nettement inférieure à celles de pierres de porosité similaires : 3067 $m.s^{-1}$ contre 3665-4380 $m.s^{-1}$ pour respectivement **EUV** et **LS**. La différence de valeur entre ces deux dernières pierres carbonatées peut résider dans une porosité de fissures, et donc une densité de fissuration plus importante pour EUV (cf. IV.1.1.2). Par ailleurs, la différence de V_P pour une même porosité entre les pierres calcaires et GR, pierre siliceuse, peut s'expliquer par des valeurs différentes de vitesse des ondes P associées aux minéraux calcite et quartz. Les trois pierres

calcaires **MI**, **MX** et **SA**, à porosité similaire et à composition minéralogique semblable (calcite et une faible proportion de quartz identifiée pour MX), présentent des valeurs de l'ordre de 3000 $m.s^{-1}$.

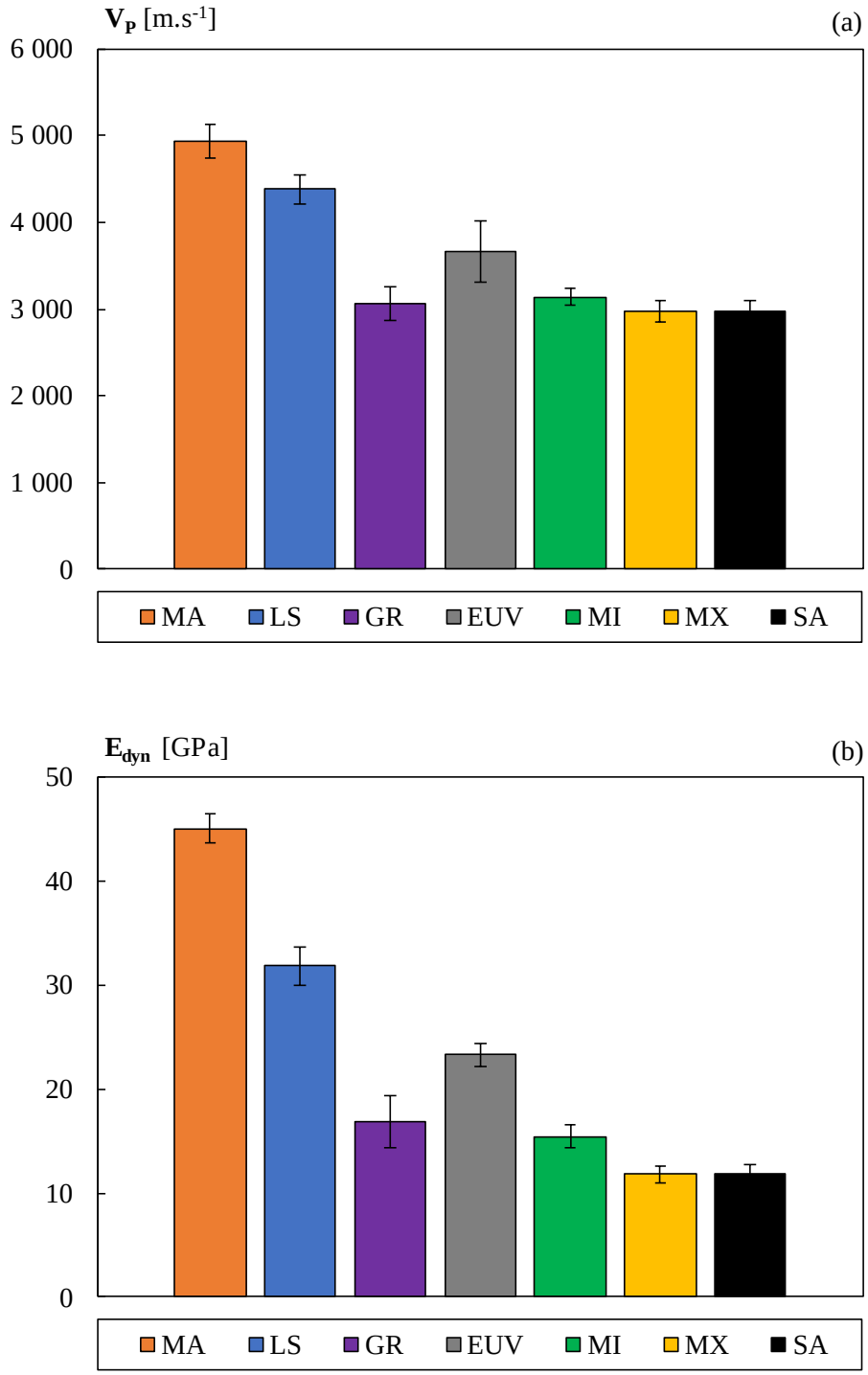


Figure IV.1-20 - (a) Vitesse des ondes P ; (b) Module d'élasticité dynamique des pierres à l'état sain

Tableau IV.1-10 - Valeurs moyennes de la vitesse des ondes P et du module d'élasticité dynamique des pierres saines

	$\mathbf{V_P}$ [MPa]	$\mathbf{E_{dyn}}$ [GPa]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**4941** ± 192	**45,0** ± 1,4	97
LS	**4380** ± 172	**31,8** ± 1,9	82
GR	**3067** ± 195	**16,9** ± 2,5	97
EUV	**3665** ± 359	**23,3** ± 1,1	97
MI	**3138** ± 95	**15,4** ± 1,1	88
MX	**2971** ± 124	**11,8** ± 0,8	88
SA	**2984** ± 119	**11,8** ± 0,9	88

Le Tableau IV.1-11 permet la comparaison entre les valeurs de module d'élasticité statique, obtenu expérimentalement par des essais de compression cyclique sur des éprouvettes équipées de jauges de déformation (cf. IV.1.3.3), et du module d'élasticité dynamique, basé sur une relation utilisant la vitesse des ondes primaires, la masse volumique et le coefficient de Poisson (cf. III.3.3.4).

Plusieurs auteurs [Brotóns et al., 2016; Christaras et al., 1994] s'accordent à dire que, de façon générale, les valeurs du module d'élasticité statique sont inférieures à celles du module d'élasticité dynamique. Les auteurs avancent l'hypothèse que la présence de vides, associée à de la préfissuration, a une influence moins importante sur la perturbation de la propagation des ondes, que sur la déformabilité du matériau sous chargement statique : en effet, les fissures peuvent se refermer sous l'effet de la compression et donc engendrer une évaluation fausée de la rigidité de la pierre. Ce constat n'est pas retrouvé dans notre cas, où les modules d'élasticité statique se positionnent légèrement au-dessus des modules d'élasticité dynamique, excepté pour la pierre calcaire EUV. Cependant, en tenant compte de l'écart-type parfois important pour les valeurs de module d'élasticité statique (MA, GR), les ordres de grandeur de ces deux modules d'élasticité sont similaires et cohérents entre eux.

De manière générale, et ce pour l'ensemble des propriétés mécaniques présentées (résistance en compression, résistance en traction, modules d'élasticité statique et dynamique), les sept pierres étudiées peuvent se présenter sous trois sous-groupes de classification : **MA**, pierre calcaire dure, avec les plus importantes valeurs, suivie des pierres **LS**, **GR**, **EUV** qui présentent des propriétés mécaniques de valeurs moyennes, en dessous de celles de MA. Enfin, la dernière catégorie correspond aux pierres calcaires définies comme ferme (**MI**) et tendre (**MX** et **SA**), qui possèdent des performances mécaniques relativement faibles.

Tableau IV.1-11 - Comparaison des modules d'élasticité statique et dynamique des pierres saines

	$\mathbf{E}_{stat}$ [GPa]	$\mathbf{E}_{dyn}$ [GPa]
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type
MA	**47,6** ± 5,2	**45,0** ± 1,4
LS	**37,5** ± 1,8	**31,8** ± 1,9
GR	**25,9** ± 4,7	**16,9** ± 2,5
EUV	**20,4** ± 1,0	**23,3** ± 1,1
MI	**15,4** ± 1,1	**15,4** ± 1,1
MX	**13,6** ± 0,6	**11,8** ± 0,8
SA	**14,6** ± 1,2	**11,8** ± 0,9

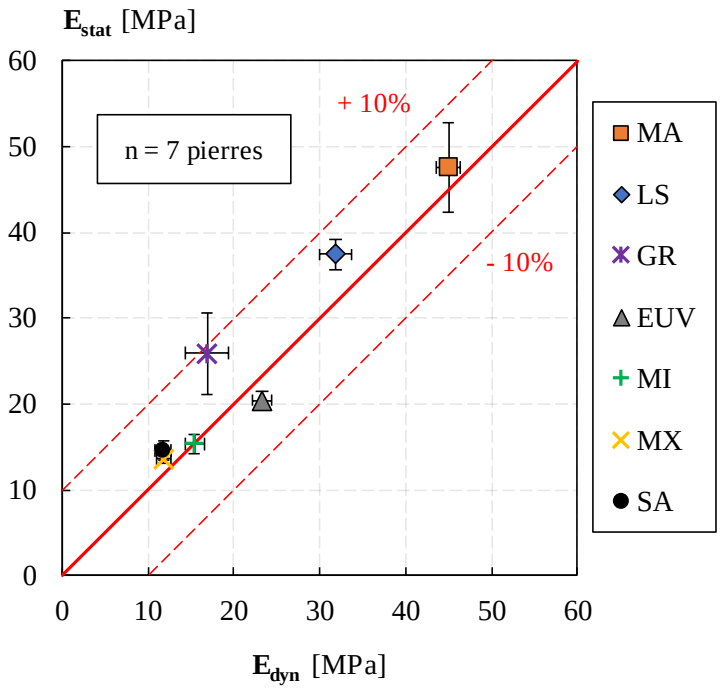


Figure IV.1-21 - Comparaison des modules d'élasticité statique et dynamique des pierres à l'état sain

IV.1.4. Propriétés de transfert

IV.1.4.1. Propriétés thermiques : λ, C_P, D

Le Tableau IV.1-12 synthétise les valeurs moyennes des propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité thermique massique, diffusivité thermique) des pierres saines, déterminées expérimentalement à l'aide du dispositif Hotdisk, détaillé dans III.3.4.1.

Tableau IV.1-12 - Valeurs moyennes des propriétés thermiques des pierres saines

	λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	**C_P** [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	**D** [$mm^2.s^{-1}$]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**2,21** ± 0,01	**705** ± 15	**1,17** ± 0,03	6
LS	**1,89** ± 0,01	**838** ± 11	**1,00** ± 0,02	6
GR	**2,19** ± 0,00	**978** ± 11	**1,30** ± 0,02	6
EUV	**1,75** ± 0,01	**832** ± 8	**0,95** ± 0,01	6
MI	**1,20** ± 0,00	**836** ± 6	**0,74** ± 0,01	6
MX	**1,09** ± 0,01	**910** ± 3	**0,67** ± 0,01	6
SA	**1,02** ± 0,01	**887** ± 10	**0,78** ± 0,05	6

Là encore, la composition minéralogique et la porosité semble être les facteurs prépondérants sur les valeurs de conductivité thermique. A même valeur de porosité, une pierre siliceuse riche en quartz présentera une conductivité thermique plus importante qu'une pierre calcaire composée de calcite ; ceci étant lié aux propriétés thermiques de ces différents minéraux : $\lambda_{quartz} = 7,7$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ contre $\lambda_{calcite} = 3,6$ $W.m^{-1}.K^{-1}$. On retrouve bien cette spécificité pour le grès des Vosges **GR** et les pierres calcaires **LS** et **EUV**, à porosité totale similaire ($N_T \sim 15$ %) : 2,19 $W.m^{-1}.K^{-1}$ contre 1,90-1,75 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les conductivités thermiques des pierres calcaires **MI**, **MX** et **SA** varient de 1,20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1,02 $W.m^{-1}.K^{-1}$, pour des valeurs de porosité totale allant de 26 à 31 % (cf. IV.1.2.1). L'analyse de nos résultats sur les six pierres calcaires, témoigne qu'une augmentation de la porosité totale de 1 % amène une réduction de la conductivité thermique de 0,06 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

La capacité thermique massique des six calcaires se situe entre 705 et 910 $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Cette valeur semble afficher une légère augmentation lors d'une élévation de la porosité, mais est relativement proche de la valeur usuelle de la calcite $C_{Pcalcite} = 840$ $J.kg^{-1}.K^{-1}$. La valeur de capacité thermique la plus importante parmi l'ensemble des pierres, est attribuée au grès des Vosges GR, avec 978 $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Ce résultat est plutôt surprenant, dans la mesure où il était plutôt attendu

une valeur proche de celle du quartz se situant à 770 $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Cette différence peut être liée à l'influence de minéraux secondaires, comme des oxides de fer ou de la périclase (détectés en DRX cf. IV.1.1.3). En effet, la capacité thermique de la périclase MgO se situe à des valeurs plus élevées autour de 880-1030 $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

La diffusivité thermique, étant liée à la conductivité thermique et à la capacité thermique volumique (cf. Equation 3.11), affiche des valeurs fortement corrélées à ces deux paramètres thermiques. Sa valeur varie de 1,17 à 0,67 $mm^2.s^{-1}$ pour les pierres calcaires, et diminue progressivement en fonction d'une élévation de la porosité. La pierre GR, quant à elle, possède la plus grande diffusivité thermique avec une moyenne de 1,30 $mm^2.s^{-1}$.

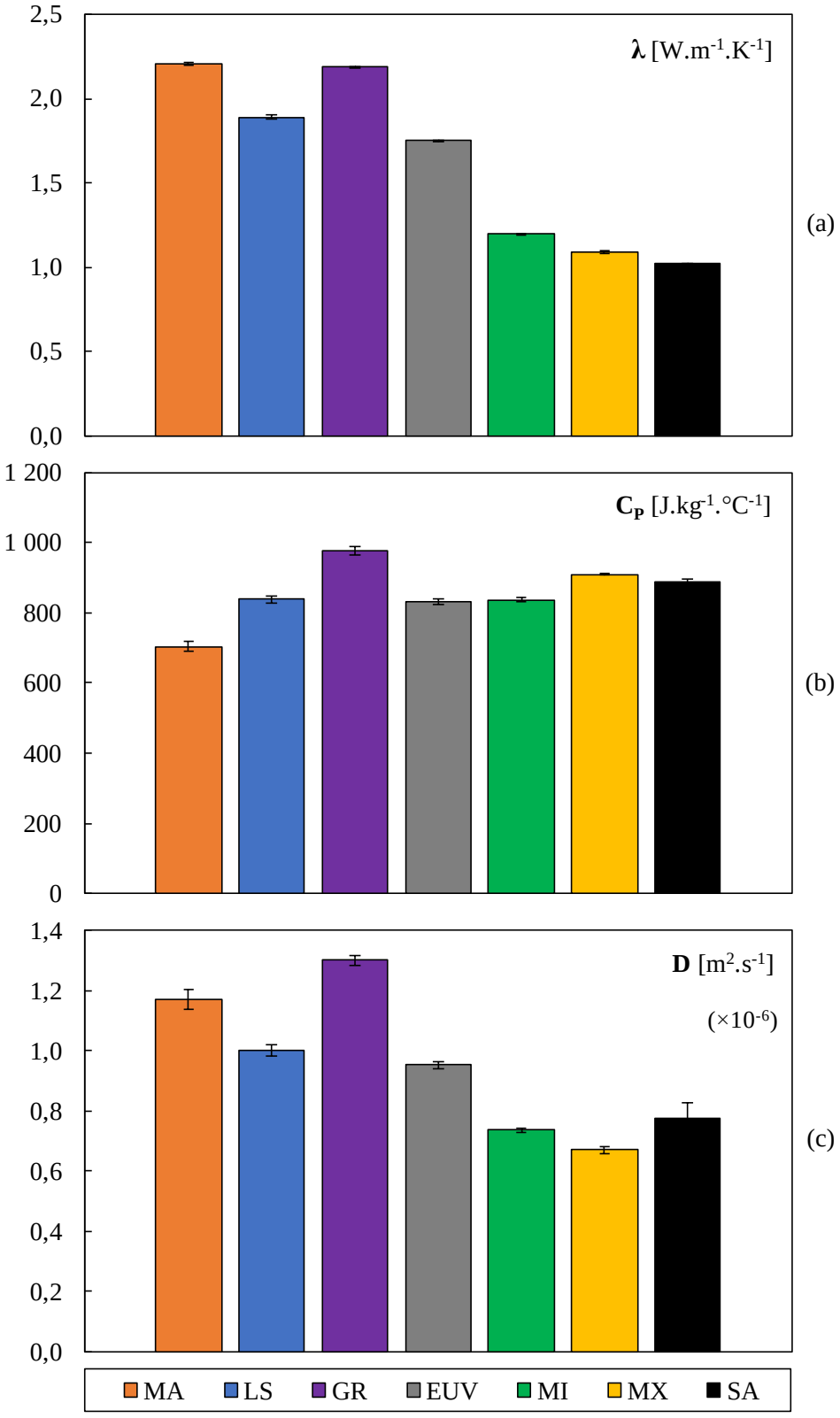


Figure IV.1-22 - Propriétés thermiques des pierres à l'état sain : (a) Conductivité thermique ; (b) Capacité thermique massique ; (c) Diffusivité thermique

IV.1.4.2. Propriétés hydriques

IV.1.4.2.1. Perméabilité à l'eau K_{eau}

Des mesures de perméabilité à l'eau ont été réalisées sur cinq échantillons pour chaque type de pierre, selon le protocole exposé dans la partie III.3.4.2.1. Les résultats de ces essais sont affichés dans le Tableau IV.1-13.

La perméabilité à l'eau d'une pierre est étroitement liée aux différents paramètres du réseau poreux : porosité totale accessible à l'eau N_T ; coefficient de dispersion C_D associé à un réseau unimodal, bimodal ou hétérogène ; mode de répartition des pores à différentes échelles ; diamètre pic d_{peak} (cf. IV.1.2).

Tout d'abord, la perméabilité à l'eau est d'autant plus grande que la porosité de la pierre est élevée : ainsi, cinq pierres parmi les sept étudiées, **MA**, **LS**, **EUV**, **MI** et **SA**, respectent cette logique et affichent une relation directe croissante. Néanmoins, on peut remarquer que les deux pierres **GR** et **MX** présentent des valeurs de perméabilité à l'eau élevées, respectivement de l'ordre de 10^{-14} et 10^{-13} m^2, et ne répondent pas favorablement à la tendance précédemment évoquée. Cependant, leurs différences s'expliquent en grande partie par des paramètres secondaires du réseau poreux. En effet, les cinq pierres mises en avant au-dessus, possèdent une grande proportion de leurs pores située dans des familles de pores ayant un rayon d'accès relativement faibles (r_1 et $r_2 < 10$ µm). Au contraire, GR et MX voient leur répartition de pores fortement axée sur des rayons $r_3 > 10$ µm, avec respectivement 57 et 43 %. De plus, les valeurs du diamètre pic de ces deux dernières pierres sont les plus élevées (25,7 et 22,4 µm) et sont nettement supérieures à celles des autres pierres : 0,5 µm pour MA ; 0,5-1,0 µm pour la distribution bimodale de LS ; 0,9-18,6 pour EUV ; 0,8 µm pour MI, 0,3-12,7 µm pour SA.

Tableau IV.1-13 - Valeurs moyennes de la perméabilité à l'eau des pierres saines

	$\mathbf{K}_{eau}$ [m^2]	
Code	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**8,9E-18** ± 2,6E-18	5
LS	**5,0E-16** ± 1,1E-16	5
GR	**4,1E-14** ± 2,9E-14	5
EUV	**1,3E-15** ± 1,5E-15	5
MI	**5,4E-15** ± 2,2E-15	5
MX	**5,5E-13** ± 1,2E-13	5
SA	**1,4E-14** ± 3,6E-15	5

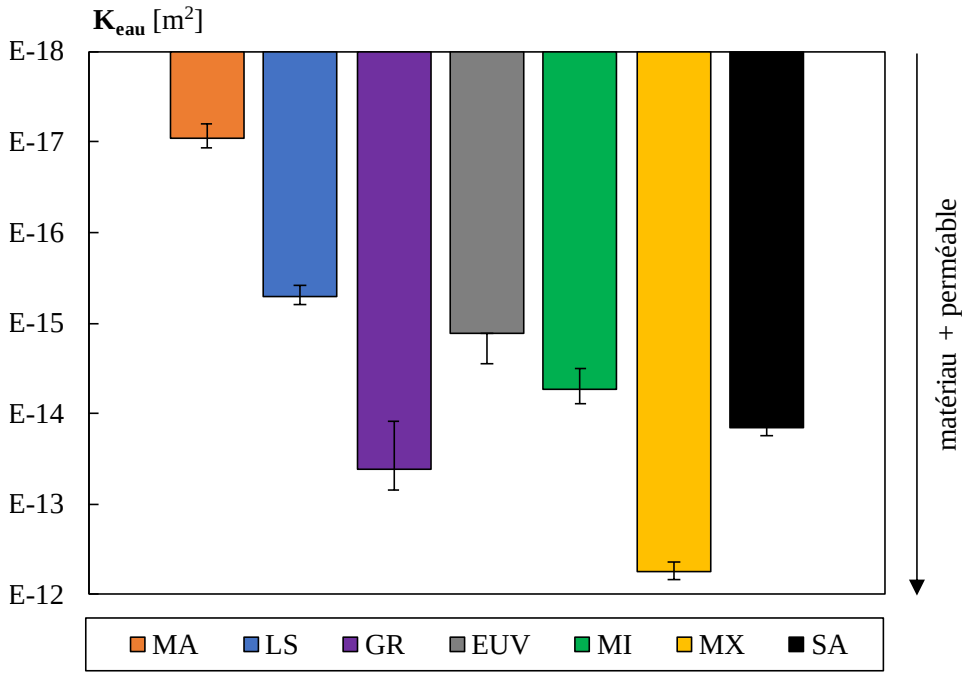


Figure IV.1-23 - Perméabilité à l'eau des pierres à l'état sain

IV.1.4.2.2. Absorption d'eau par capillarité A

Des essais de capillarité par absorption d'eau ont été menés sur six échantillons pour chaque type de pierre, afin de déterminer leur capacité à absorber de l'eau sous l'effet de forces capillaires. Le protocole suivi est celui de la norme [AFNOR, 1999] explicitement décrit dans la partie III.3.4.2.2.

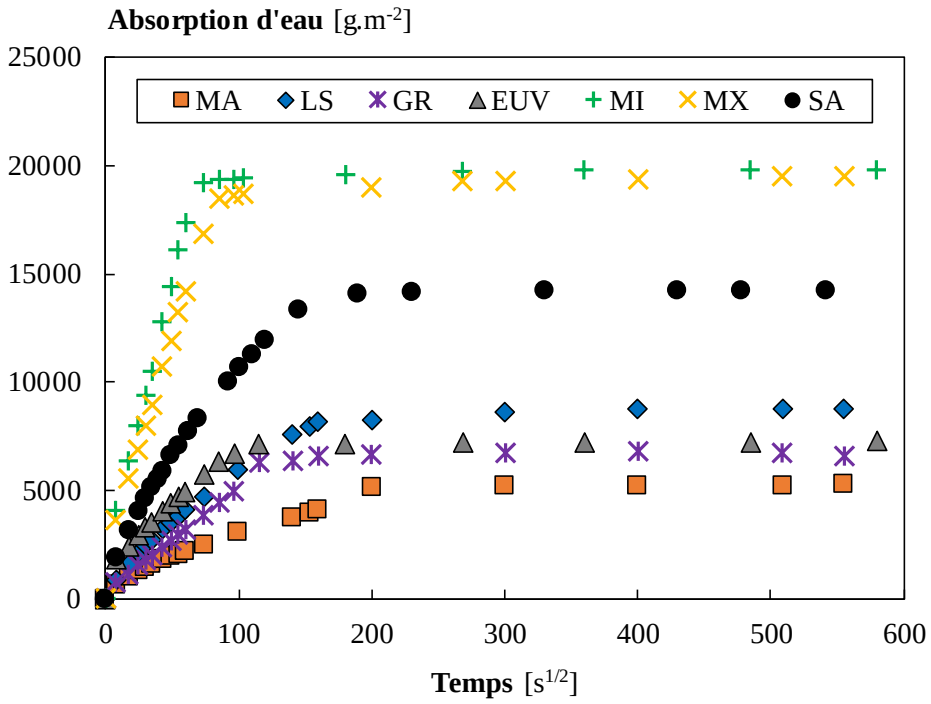


Figure IV.1-24 - Courbes d'imbibition capillaire des pierres à l'état sain

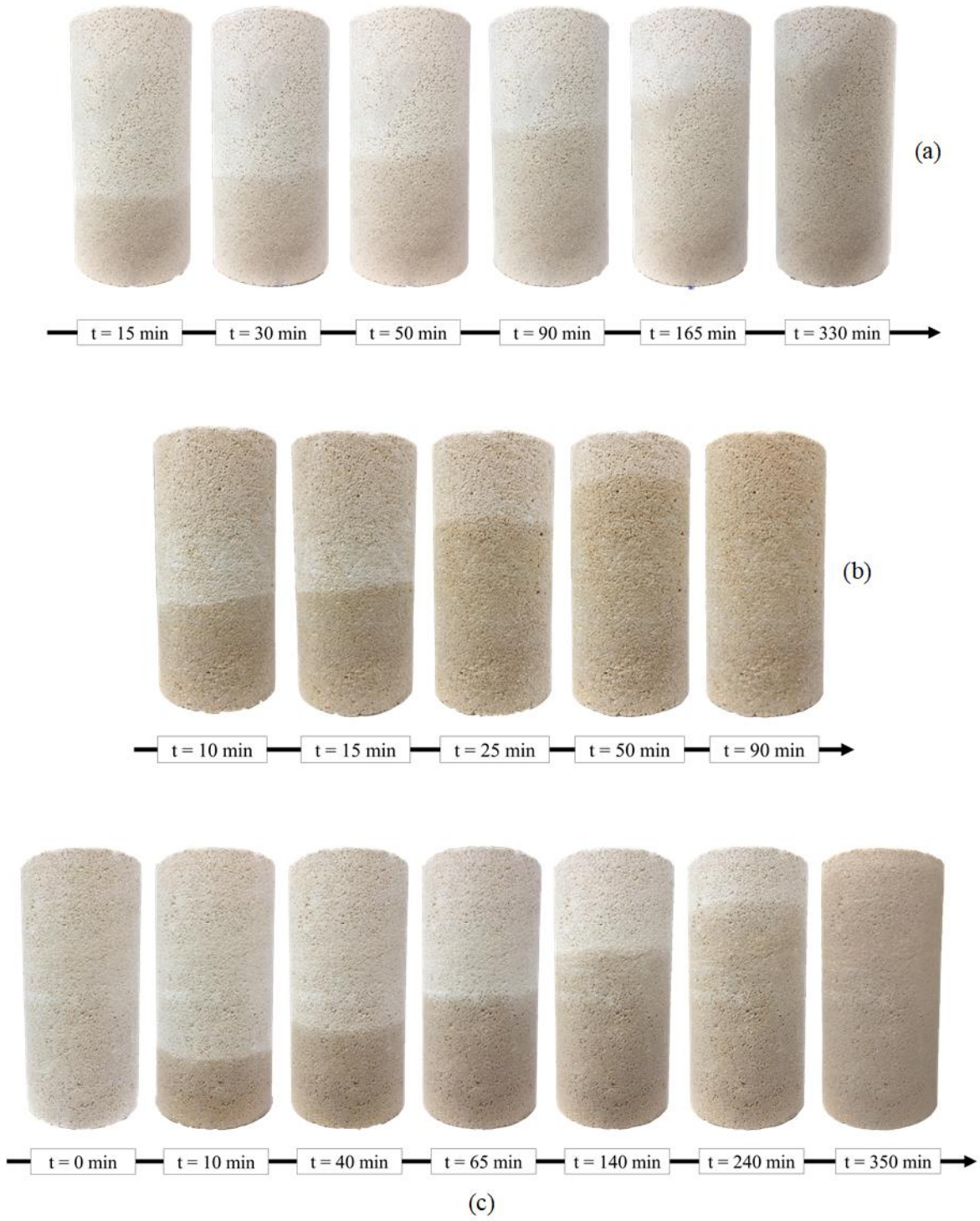


Figure IV.1-25 - Evolution au cours du temps de l'imbibition à l'eau par capillarité :

(a) LS ; (b) MX ; (c) SA

L'analyse des courbes d'imbibition capillaire (cf. Figure IV.1-24) permet d'obtenir des renseignements sur la nature du réseau poreux des pierres saines. Ces courbes traduisent l'évolution de la masse d'eau absorbée par unité surfacique, en fonction de la racine carré du temps.

La porosité totale accessible à l'eau N_T ne semble pas être le paramètre le plus influant sur l'absorption d'eau des pierres. En effet, la pierre calcaire **SA** qui est la plus poreuse, absorbe une quantité d'eau plus faible que les pierres **MX** et **MI**, et cela dans un laps de temps plus long. Le facteur prépondérant est plutôt la porosité à 48 heures N_{48}, qui correspond à la porosité accessible à l'eau dans des conditions naturelles d'imbibition, et qui est soumise au même mécanisme physique de capillarité. Ce paramètre est fortement corrélé avec les valeurs du coefficient d'absorption d'eau par capillarité, présentées dans le Tableau IV.1-14.

Tableau IV.1-14 - Valeurs moyennes du coefficient d'absorption d'eau par capillarité des pierres saines

	A [$g.m^{-2}.s^{-1/2}$]	
Code	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**23** ± 6	6
LS	**48** ± 3	6
GR	**50** ± 1	6
EUV	**73** ± 5	6
MI	**274** ± 15	6
MX	**209** ± 11	6
SA	**105** ± 15	6

La pierre **MA**, est la moins poreuse et est aussi celle présentant la porosité à 48 heures la plus faible N_{48} = 9,3 % parmi les pierres étudiées. Il en résulte un coefficient A très faible, et une allure de courbe d'imbibition propre aux réseaux hétérogènes : pente pas parfaitement linéaire et une saturation de l'échantillon pas toujours totale ni observable visuellement.

Les trois pierres **LS**, **GR** et **EUV**, possèdent des valeurs de coefficient de capillarité du même ordre de grandeur : 48, 50 et 73 $g.m^{-2}.s^{-1/2}$. Elles présentent aussi des valeurs similaires de N_{48} (~10-14 %).

Les trois pierres calcaires restantes **MI**, **MX** et **SA** affichent des valeurs du coefficient A élevées : 274, 209 et 105 $g.m^{-2}.s^{-1/2}$ respectivement. Ces différences, malgré une porosité totale du même rang (N_T ~ 25-30 %), résident d'une part dans la porosité à 48 heures (25,9 % pour MI,

23,9 % pour MX et 19,2 % pour SA) mais aussi à un réseau unimodal fortement centré dans des rayons de pore associés aux pores capillaires pour MI (92 % des pores répartis dans la famille r_2).

La partie linéaire des courbes d'imbibition des pierres EUV et SA peut se décomposer en deux pentes successives et légèrement différentes, témoignant de la bimodalité du réseau poreux. Cette spécificité demeure néanmoins peu visible à l'échelle de la Figure IV.1-24. La distribution bimodale de la porosité de la pierre LS n'apparaît pas non plus très clairement sur sa courbe d'imbibition, cela pouvant s'expliquer par la présence de valeurs de diamètres pics relativement proches (0,5 et 1,0 µm).

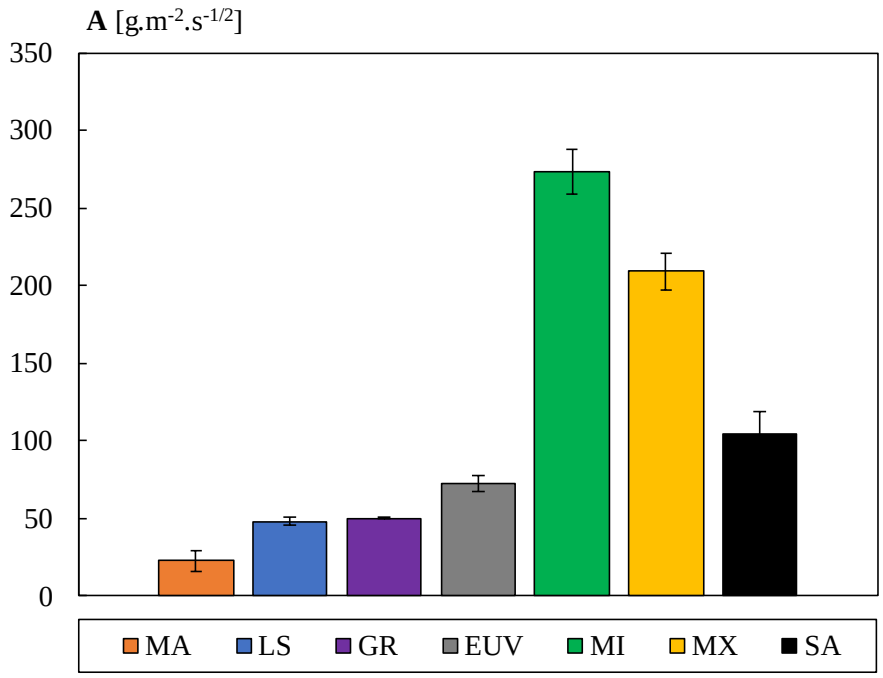


Figure IV.1-26 - Coefficient d'absorption d'eau par capillarité des pierres à l'état sain

IV.1.4.2.3. Cinétique de séchage F

La cinétique de séchage par évaporation est évaluée expérimentalement sur trois échantillons pour chaque type de pierre en suivant le protocole établi dans la partie III.3.4.2.3. La détermination du coefficient F, traduisant le flux d'évaporation de pierres saturées par imbibition à 48 heures, repose sur l'analyse des courbes d'évaporation d'eau, par unité surfacique, en fonction du temps. La pente de la partie linéaire de la courbe correspond à ce paramètre F.

La classification des sept pierres étudiées, selon leur valeur du coefficient de séchage par évaporation F, est très semblable à celle établie par l'analyse des coefficients de capillarité (cf. IV.1.4.2.2). La pierre **MA** se distingue avec une valeur de F relativement faible (153 $g.m^{-2}.h^{-1}$). Les pierres **LS**, **GR** et **EUV** affichent des valeurs très similaires avoisinant les 300 $g.m^{-2}.h^{-1}$. La pierre calcaire **SA** possède une valeur de F légèrement inférieure à celles de **MI** et **MX**, qui affichent une valeur doublée ~ 600 $g.m^{-2}.h^{-1}$, par rapport à LS, GR et EUV.

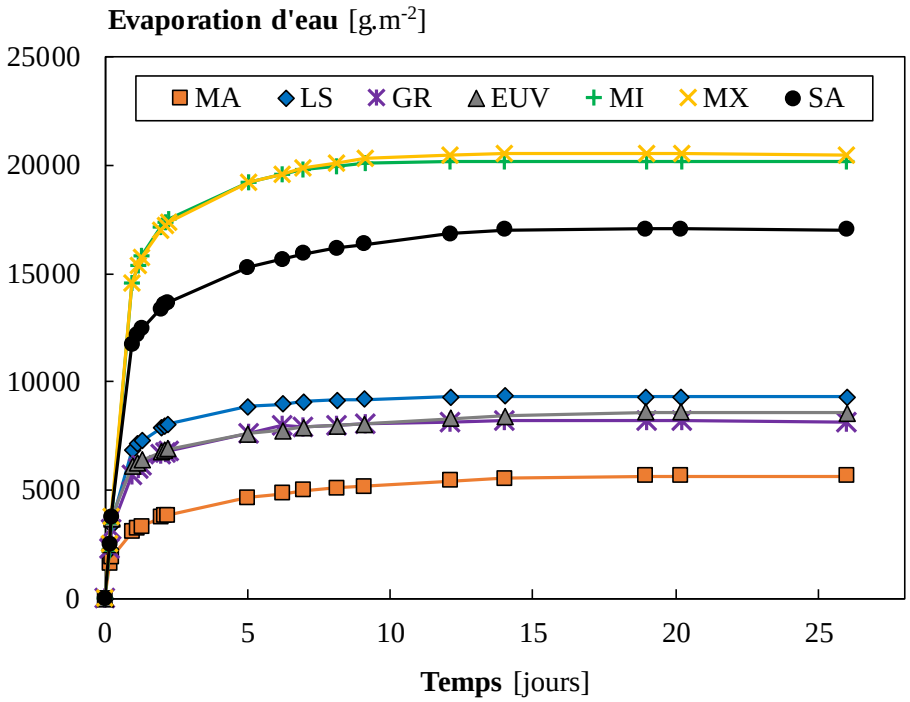


Figure IV.1-27 - Cinétique de séchage des pierres à l'état sain

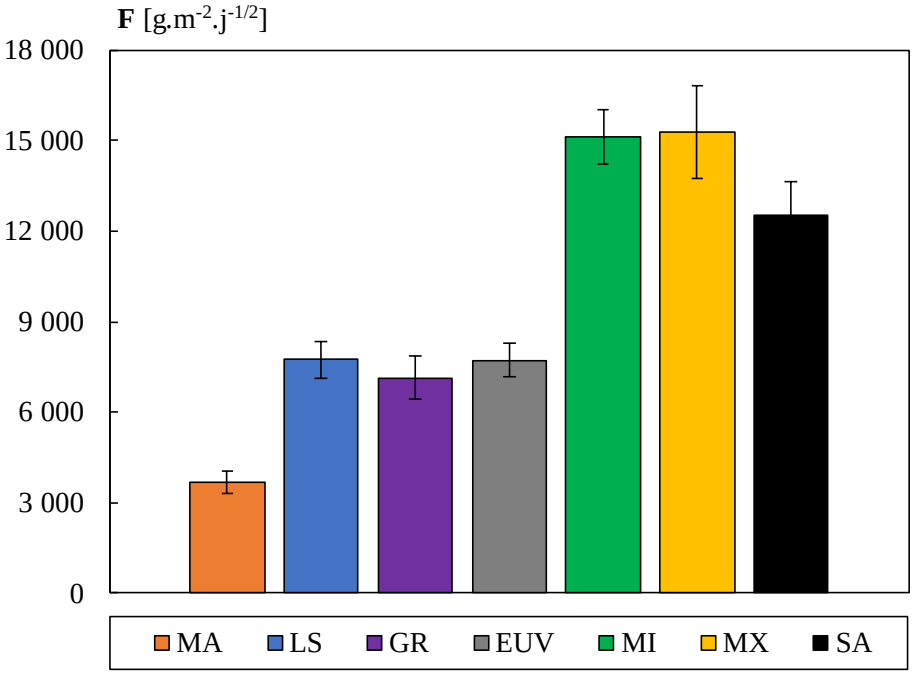


Figure IV.1-28 - Coefficient de séchage des pierres à l'état sain

Tableau IV.1-15 - Valeurs moyennes du coefficient de séchage des pierres saines

	F [g.m^{-2}.j^{-1}]	**F** [g.m^{-2}.h^{-1}]	
Code	Moyenne ± écart-type	Moyenne ± écart-type	Nombre d'échantillons
MA	**3662** ± 366	**153** ± 15	3
LS	**7735** ± 619	**322** ± 26	3
GR	**7129** ± 713	**297** ± 30	3
EUV	**7734** ± 541	**322** ± 23	3
MI	**15117** ± 907	**630** ± 38	3
MX	**15275** ± 1528	**636** ± 64	3
SA	**12539** ± 1129	**522** ± 47	3

IV.2. Analyses de corrélation entre les différentes propriétés des pierres

IV.2.1. Etude statistique et analyse en composantes principales (ACP)

La caractérisation complète des différentes pierres de l'étude à l'état sain, amène un grand nombre de paramètres intrinsèques (physiques, mécaniques, microstructuraux, thermiques, hydriques). Une synthèse reprenant l'ensemble de ces valeurs moyennes, pour chaque pierre, est présentée dans le Tableau IV.3-1.

Afin de mener une analyse globale, et de traiter l'ensemble des informations du tableau à 7 pierres et 20 paramètres, une étude statistique et plus précisément une analyse en composantes principales (ACP) a été menée. Cette méthode dite multidimensionnelle s'oppose aux méthodes statistiques simples qui ne traitent qu'une seule variable à la fois. Elle permet la confrontation d'un ensemble d'informations, ce qui est plus riche que leur examen séparé.

Notre tableau ne contenant que des données quantitatives (140 éléments), l'analyse en composantes principales (ACP) apparaît comme une solution, ayant pour objectif, de réduire le nombre de variables (les paramètres intrinsèques) décrivant les observations (les différentes pierres), en minimisant la perte d'information, c'est-à-dire en conservant une représentativité acceptable. Les 7 pierres peuvent être représentées dans un espace à 20 dimensions, les coordonnées étant les valeurs de leurs 20 variables. Le principe de l'ACP est de trouver un sous-espace factoriel dans lequel le nuage de points des différentes pierres est encore assez bien représenté (les distances sont assez bien conservées). La dimension de ce sous-espace étant plus

petite, son étude est plus aisée que celle de l'espace initial à 20 variables. Les axes de ce sous-espace sont représentatifs d'une combinaison des variables de départ. Nos variables étant des paramètres physiques de dimension et d'unité différentes, nous avons utilisé une ACP normée où les variables sont centrées (on considère l'écart à la moyenne de l'ensemble des valeurs du paramètre considéré) et réduites (on divise par l'écart type de l'ensemble des valeurs du paramètre considéré) afin de leur affecter à toutes, le même poids.

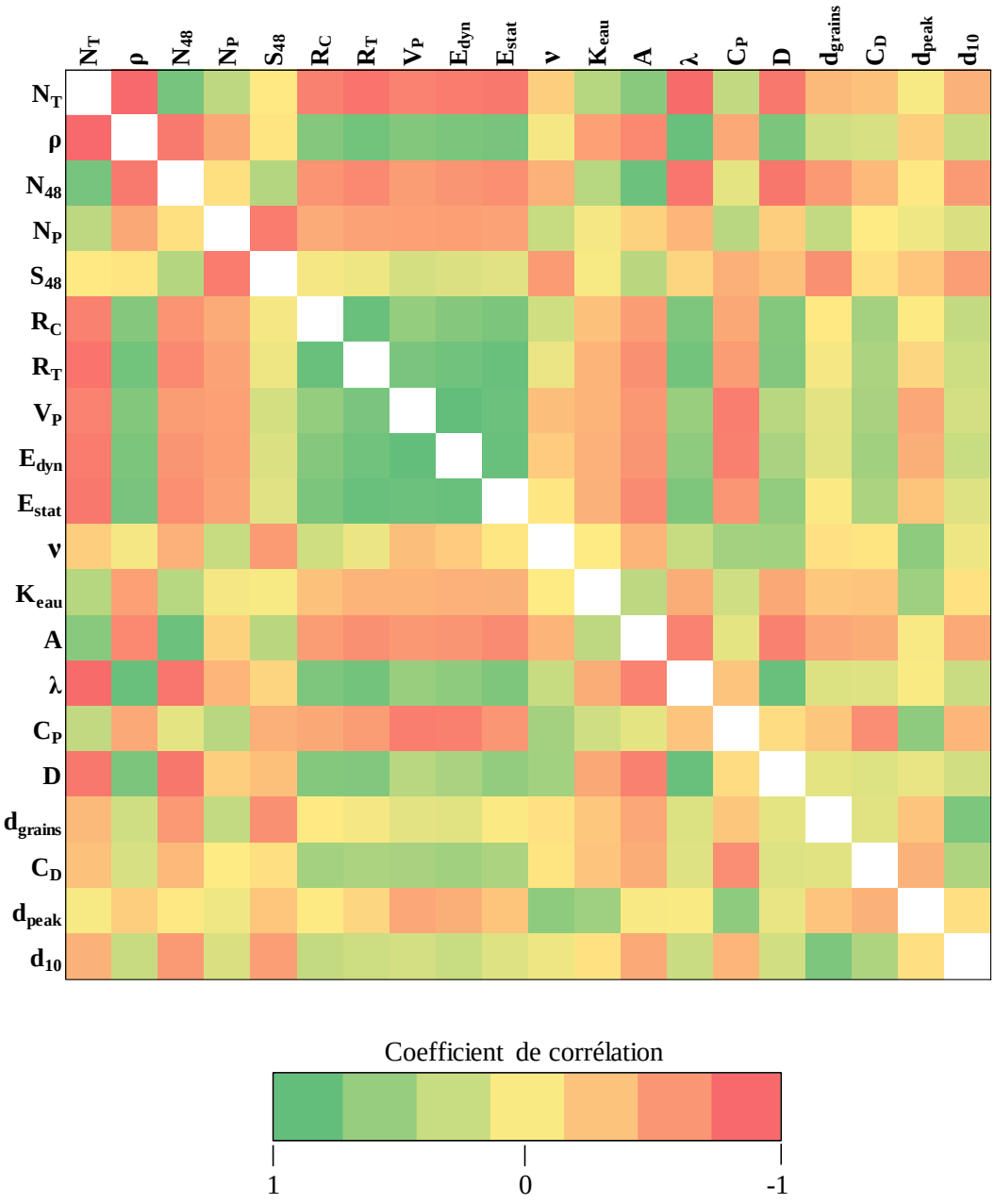


Figure IV.2-1 - Matrice de corrélation des différents paramètres intrinsèques

La matrice de corrélation (de type Pearson) établie entre les 20 variables déterminées expérimentalement (cf. Figure IV.2-1) permet de donner les premières informations sur le réseau d'inter-relations existant entre elles. Cette matrice nous autorise par la suite à établir des relations directes entre des paramètres du réseau poreux et des paramètres de transfert (cf. IV.2.2) ou bien mécaniques (cf. IV.2.3). La représentation de cette matrice de corrélation s'est portée sur l'emploi d'un heatmap afin de faire ressortir aisément les fortes corrélations entre paramètres : vert pour une corrélation positive et rouge pour une corrélation négative.

Ainsi, on peut remarquer une forte corrélation entre certains paramètres physiques (porosité totale, masse volumique) et des paramètres mécaniques (résistance en compression, résistance en traction, module d'élasticité) et de transfert (conductivité et diffusivité thermique).

La première étape d'une ACP consiste à établir la liste des valeurs propres de la matrice que constitue le tableau des données centrées et réduites. Chaque valeur propre est associée à un axe du nouveau repère définissant l'espace des observations, les pierres étudiées dans notre cas. Sa valeur caractérise la variance du nuage de points initial expliquée par l'axe associé. Dans le cadre de cette ACP, si on utilise le critère simple de Kaiser de ne retenir que les valeurs propres significatives, les deux premiers axes principaux F1 et F2 sont seulement conservés. Ces deux axes expliquent respectivement 52 % et 20 % de la variance totale du système. Cela signifie que dans l'espace-plan défini par ces deux axes, 72 % de la variance du nuage de points initial est représenté.

Tableau IV.2-1 - Valeurs des coefficients de corrélations entre les paramètres intrinsèques et les deux facteurs F1 et F2

	F1	**F2**		**F1**	**F2**
$\mathbf{N_T}$	-0,95	0,08	$\boldsymbol{\nu}$	0,13	-0,82
$\boldsymbol{\rho}$	0,95	-0,01	$\mathbf{K_{eau}}$	-0,52	-0,06
$\mathbf{N_{48}}$	-0,86	0,47	$\mathbf{A}$	-0,81	0,43
$\mathbf{N_P}$	-0,38	-0,72	$\boldsymbol{\lambda}$	0,91	-0,23
$\mathbf{S_{48}}$	-0,02	0,92	$\mathbf{C_P}$	-0,60	-0,63
$\mathbf{R_C}$	0,87	0,01	$\mathbf{D}$	0,82	-0,42
$\mathbf{R_T}$	0,96	0,10	$\mathbf{d_{grains}}$	0,35	-0,44
$\mathbf{V_P}$	0,88	0,40	$\mathbf{C_D}$	0,56	0,11
$\mathbf{E_{dyn}}$	0,93	0,34	$\mathbf{d_{peak}}$	-0,25	-0,57
$\mathbf{E_{stat}}$	0,94	0,22	$\mathbf{d_{10}}$	0,49	-0,41

Les deux premiers axes étant choisis, il s'agit maintenant de déterminer ce qu'ils représentent en termes de paramètres intrinsèques. La projection des 20 paramètres étudiés dans le plan défini par ces deux axes F1 et F2 (cf. Figure IV.2-2-a), met en évidence la contribution

de chaque variable à l'explication de chacun des deux axes. En effet, comme les données étant ici centrées réduites, les coordonnées des paramètres sur les axes sont les coefficients de corrélation entre ces paramètres et les axes (cf. Tableau IV.2-1).

Il est important de souligner quelques éléments caractéristiques concernant la lecture d'un cercle des corrélations d'une ACP :

- les paramètres proches du cercle-unité indique une bonne qualité de représentation de ces variables dans cet espace ;
- deux paramètres proches l'un de l'autre témoigne d'une forte corrélation positive entre eux ;
- deux paramètres symétriquement opposés témoigne d'une forte corrélation négative entre eux ;
- deux paramètres bien représentés (proches du cercle) séparés par une rotation à 90 ° témoigne d'une totale indépendance entre eux.

Ainsi, ce sont les paramètres microstructuraux (diamètre pic, diamètre critique d_{10}, taille des grains) et la perméabilité à l'eau qui perdent le plus de signification lors de la projection. Le premier axe F1 oppose principalement les performances mécaniques et des propriétés thermiques élevés, à des propriétés hydriques importantes liées à une grande porosité. Le deuxième axe caractérise par son côté positif, le degré de saturation à 48 heures des pierres.

La projection des différentes pierres dans ce plan permet de les séparer et de les identifier en plusieurs groupes selon l'analyse globale de leurs caractéristiques à l'état sain (cf. Figure IV.2-2-b). La pierre **MA** se distingue avec des performances mécaniques élevées. Sa faible porosité lui confère une masse volumique et conductivité thermique importantes. Le deuxième groupe composé de **LS**, **GR** et **EUV** présentent des performances mécaniques similaires mais moins élevées que MA. Le grès des Vosges GR et la pierre calcaire EUV sont davantage proches dû à un faible coefficient de saturation, qui est beaucoup plus important pour LS. Le troisième groupe constitué des trois pierres calcaires poreuses **MI**, **MX** et **SA**, met en évidence de faibles performances mécaniques, mais des valeurs de propriétés hydriques importantes. Là encore, la pierre MI se détache légèrement de SA et MX, par sa valeur, la plus importante, du coefficient de saturation à 48 heures.

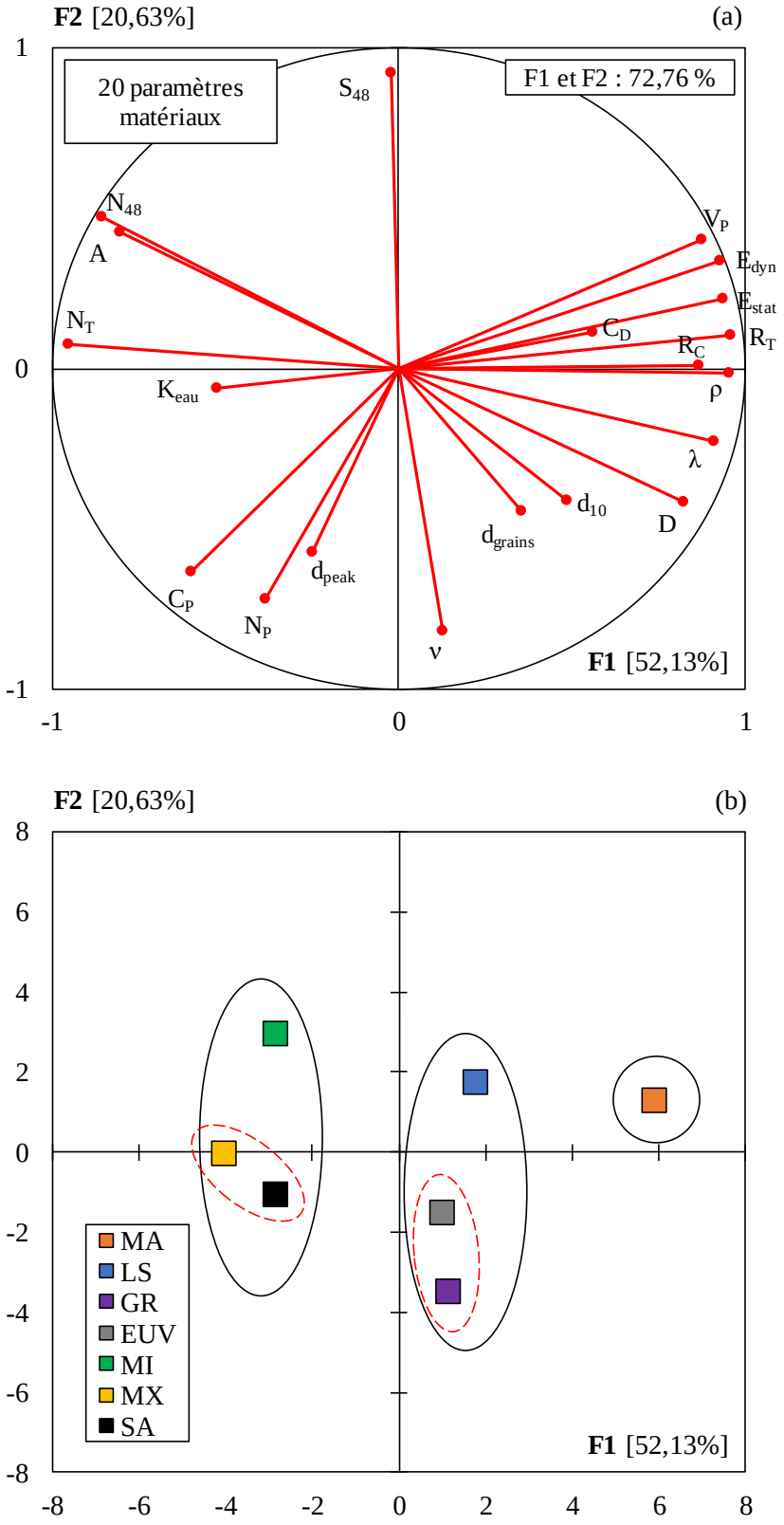


Figure IV.2-2 - Analyse en composantes principales (ACP) : (a) Cercle des corrélations des différents paramètres intrinsèques choisis ; (b) Projection des pierres à l'état sain selon les axes F1 et F2

IV.2.2. Influence du réseau poreux sur les propriétés de transfert

La Figure IV.2-4 présente l'influence du réseau poreux, à travers la porosité totale N_T, la porosité à 48 heures N_{48}, la porosité obtenue par porosimétrie au mercure N_{HG}, et certain paramètre d_{peak} déjà défini dans la partie IV.1.2.3 sur les propriétés de transfert hydrique (coefficient d'absorption d'eau par capillarité, perméabilité à l'eau) et de transfert thermique (conductivité thermique).

La structure du réseau poreux conditionne le transfert de fluide au sein de la pierre. Ainsi, le coefficient d'absorption d'eau par capillarité A est fortement corrélé positivement à la porosité à 48 heures N_{48} (cf. Figure IV.2-4-a) : en effet, cette porosité correspond à celle accessible à l'eau dans des conditions naturelles de pression, soit les mêmes conditions que lors d'une prise d'eau par imbibition capillaire.

Une relation liant le coefficient d'absorption d'eau par capillarité A à la porosité totale N_T n'a pu être établie, dû à une signification statistique trop faible. En réalité, le phénomène d'absorption d'eau par capillarité se produit pour une famille de pores présentant une taille de rayon bien spécifique. Par conséquent, une analyse approfondie des spectres de porosimétrie au mercure des pierres étudiées (cf. IV.1.2.3) a été menée pour établir les valeurs absolues de porosité N_{HG} située dans différents intervalles de rayon d'accès aux pores (cf. Tableau IV.2-2). Deux indicateurs statistiques communément employés (coefficient de corrélation de Pearson R et p-value) ont été utilisés afin d'évaluer la fiabilité/qualité de corrélation entre le coefficient de capillarité A et la porosité associée à différentes familles de pores. La plus grande signification statistique obtenue concerne la porosité présentant un rayon d'accès aux pores compris entre 0,1 et 10 µm, et plus largement entre 0,1 et 100 µm. En effet, s'il a déjà été discuté d'une famille de pores r_2 compris entre 0,1 et 10 µm, qui est généralement associée dans la littérature (cf. IV.1.2.3) aux pores capillaires agissant sur l'imbibition par capillarité, d'autres auteurs [Benavente, 2011; Steiger et al., 2014] définissent de façon différente et plus largement l'intervalle du rayon d'accès aux pores de cette famille : 0,1-100 µm (cf. Figure IV.2-3). Dans ce sens, la Figure IV.2-4-b présente la relation de type exponentielle liant le coefficient d'absorption d'eau par capillarité A aux porosités N_{HG} situées entre $0,1 < r < 10$ µm tout d'abord, puis entre $0,1 < r < 100$ µm, d'abréviation respectives $N_{HG\ (0,1\text{-}10\ \mu m)}$ et $N_{HG\ (0,1\text{-}100\ \mu m)}$. Le détail des équations liant les différents paramètres, et les coefficients de détermination R^2 permettant de juger de la qualité de relation, sont repris dans le Tableau IV.2-3.

Une autre relation liant la porosité N_{48} à un autre paramètre hydraulique, la perméabilité à l'eau K_{eau}, a été établie. De manière évidente, et ce affiché dans la Figure IV.2-4-c, plus la porosité N_{48} est élevée, et plus la perméabilité à l'eau est importante. De plus, une valeur élevée de diamètre pic amène à une perméabilité encore plus importante : cela est illustré par les pierres GR et MX, qui affichant des d_{peak} les plus élevés parmi l'ensemble des pierres, présentent des perméabilités à l'eau nettement supérieures à des pierres de porosité totale similaire. Cependant,

cette relation linéaire directe ne permet pas de prendre en considération d'autres caractéristiques du réseau poreux tout aussi importantes : type de distribution du réseau, valeurs du diamètre pic. Ainsi, une équation prédictive de la perméabilité à l'eau a été établie (cf. Tableau IV.2-3) et est mise en avant dans la Figure IV.2-4-e, à travers une comparaison modèle-expérimental. Cette équation s'apparente à celle de [Katz & Thompson, 1986], qui est basée sur un paramètre de tortuosité et sur le rayon caractéristique, déterminable expérimentalement avec un essai de porosimétrie au mercure (cf. IV.1.2.3). Néanmoins, notre équation n'utilise pas de facteur lié à la tortuosité, paramètre pouvant s'avérer difficile à obtenir, mais le remplace par la valeur de porosité totale N_T. Cette équation témoigne d'une signification statistique bien meilleure que celle basée uniquement sur la porosité N_{48} : la quasi-intégralité des pierres de l'étude est comprise dans l'intervalle de confiance correspondant à ± un facteur 10^1 m². Seule la pierre calcaire SA affiche une prédiction erronée d'un facteur 10^2, qui s'explique aisément par la logique de ce modèle qui repose fortement sur une seule valeur de diamètre caractéristique d_{peak}, et qui par conséquent peut engendrer des résidus importants pour des réseaux hétérogènes, ou bien des réseaux pluri-modaux contenant plusieurs d_{peak} significatifs. Ainsi, les pierres affichant un réseau unimodal (GR, MI) mais aussi bi-modal, avec un d_{peak} bien prononcé (LS, MX), s'accordent plus aisément à ce modèle.

Tableau IV.2-2 - (a) Valeurs absolues de la porosité N_{HG} située dans différents intervalles de rayon d'accès aux pores, et du coefficient d'absorption d'eau par capillarité ; (b) Valeurs d'indicateurs statistiques corrélant les deux paramètres précédents

Code	$\mathbf{N_{HG}}$ [%] absolue située dans l'intervalle de rayon de pores [µm]					**A** [g.m^{-2}.s$^{-1/2}$]	
	0,1-100	0,1-10	0,1-1	1-100	1,0-10		
MA	8,9	6,6	3,9	5,0	2,7	23	(a)
LS	14,1	13,7	13,3	0,8	0,4	48	
GR	14,2	5,6	1,7	12,6	3,9	50	
EUV	16,9	11,5	4,8	12,0	6,7	73	
MI	25,0	24,7	23,6	1,4	1,1	274	
MX	26,8	14,7	4,3	22,5	10,4	209	
SA	24,9	21,2	11,1	13,8	10,1	105	
R	**0,845**	**0,764**	0,619	0,135	0,150		(b)
p-value	**0,017**	**0,046**	0,138	0,773	0,748		

p-value : le résultat du test est déclaré « statistiquement significatif » en dessous d'un seuil défini traditionnellement à 5 %, soit 0,05

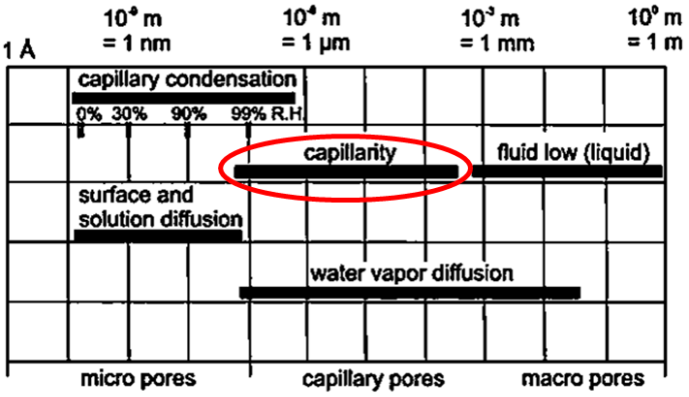
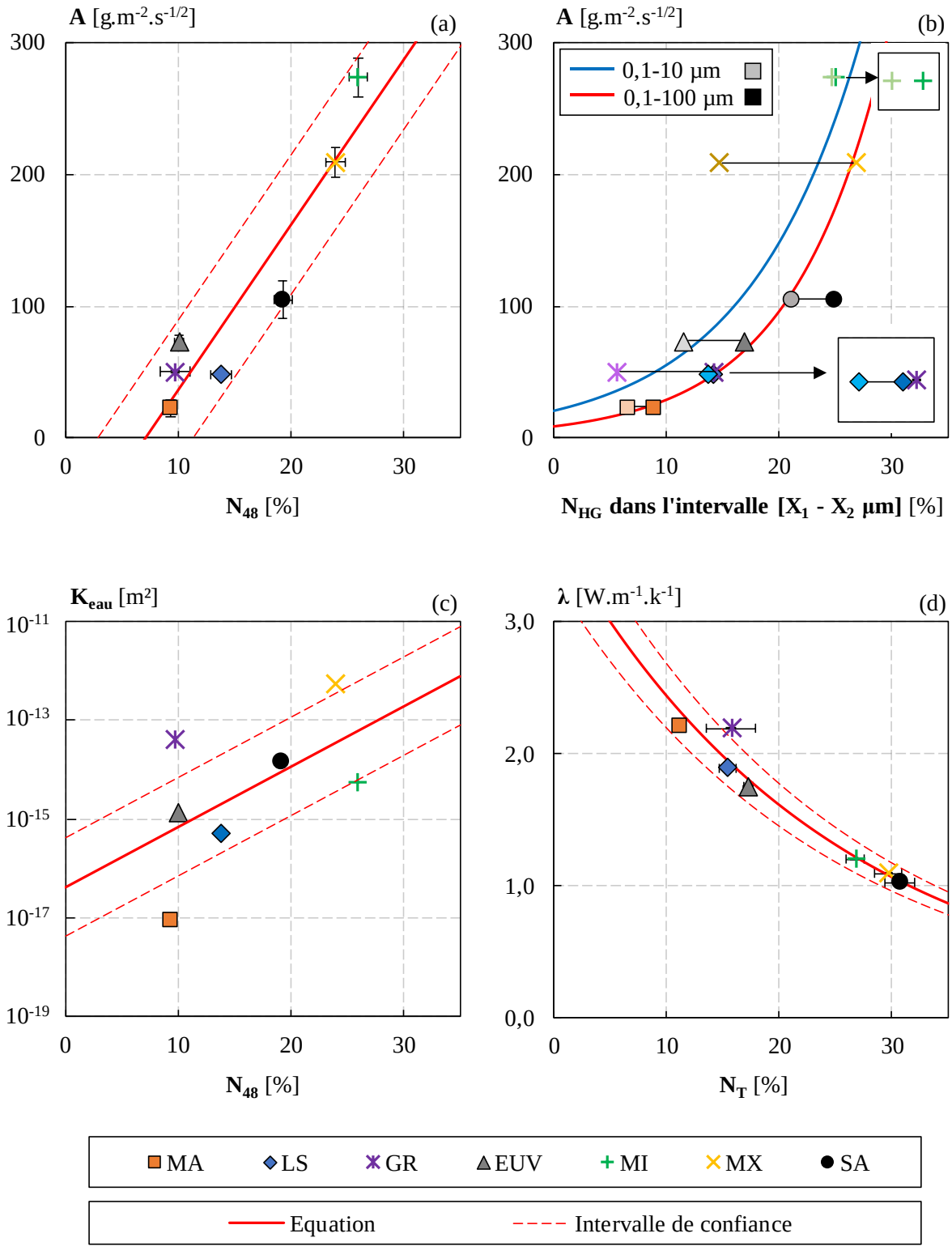


Figure IV.2-3 - Définition des différentes classes de familles de pores (taille du rayon d'accès) selon les mécanismes de transport d'eau, selon [Steiger et al., 2014]

Un autre paramètre de transfert, mais cette fois-ci, thermique est fortement corrélé à la porosité totale. La Figure IV.2-4-d présente la relation qui lie la conductivité thermique à la porosité totale. Comme évoqué dans la partie IV.1.4.1, la conductivité thermique d'une pierre est régie par la composition minéralogique, où l'influence du minéral dominant est fort, mais aussi par la proportion de vides contenue dans le matériau. Ainsi, les six pierres calcaires composées essentiellement de calcite montrent une relation et dépendance très importe à la porosité totale. Seule la pierre GR, contenant principalement un autre minéral, le quartz, s'éloigne légèrement de ce fuseau.



(suite à la page suivante)

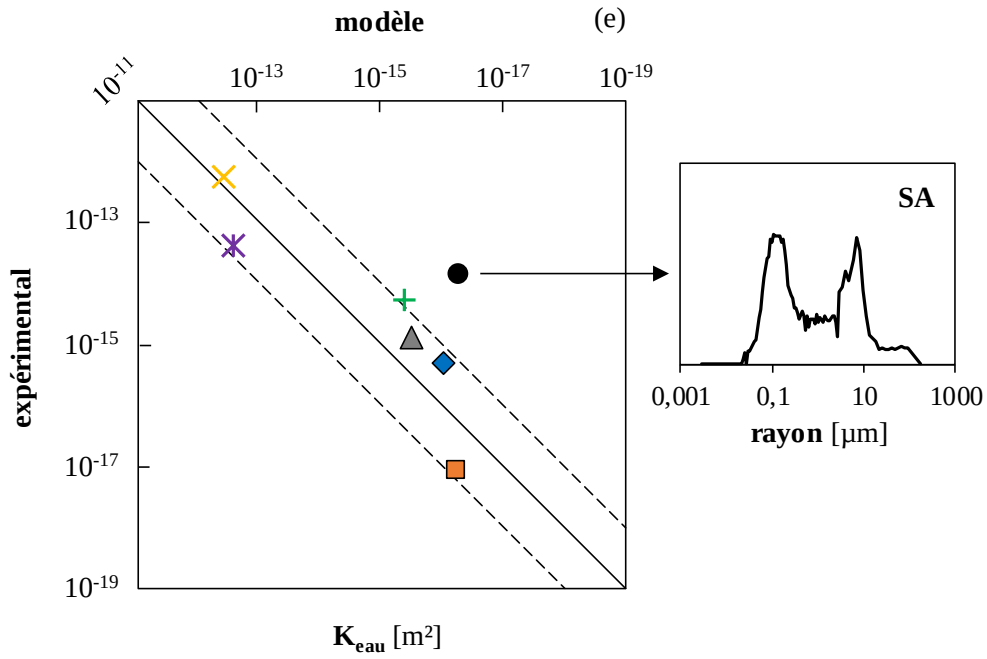


Figure IV.2-4 - Relations entre des paramètres du réseau poreux et (a) (b) le coefficient d'absorption d'eau par capillarité ; (c) la perméabilité à l'eau ; (d) la conductivité thermique ; (e) Modèle de prédiction de la perméabilité à l'eau basé sur des paramètres du réseau poreux

Tableau IV.2-3 - Relations liant les paramètres du réseau poreux aux propriétés de transfert

Réf.	Paramètres		Equation	R^2
(a)	**A**	$\mathbf{N_{48}}$	$A = 12{,}51\ N_{48} - 88{,}25$	0,877
(b)	**A**	$\mathbf{N_{HG\ (0,1\text{-}10\ \mu m)}}$	$A = 20{,}58 \exp(0{,}10\ N_{HG\ (0,1\text{-}10\ \mu m)})$	0,632
(b)	**A**	$\mathbf{N_{HG\ (0,1\text{-}100\ \mu m)}}$	$A = 8{,}65 \exp(0{,}12\ N_{HG\ (0,1\text{-}100\ \mu m)})$	0,897
(c)	$\mathbf{K_{eau}}$	$\mathbf{N_{48}}$	$K_{eau} = 4{,}13 \times 10^{-17} \exp(0{,}28\ N_{48})$	0,318
(d)	**λ**	$\mathbf{N_T}$	$\lambda = 3{,}69 \exp(-4{,}14 \times 10^{-2}\ N_T)$	0,966
(e)	$\mathbf{K_{eau}}$	$\mathbf{N_T}$; $\mathbf{d_{peak}}$	$Keau = 1/384\ .\ N_T\ .\ d_{peak}^2$	0,718

IV.2.3. Influence du réseau poreux sur les propriétés mécaniques

La Figure IV.2-5 montre l'influence de la porosité totale sur quatre paramètres mécaniques : la résistance en compression, la résistance en traction, le module d'élasticité statique et la vitesse des ondes P. Les relations établies, qui sont de type exponentielle ou puissance, sont présentées dans le Tableau IV.2-4.

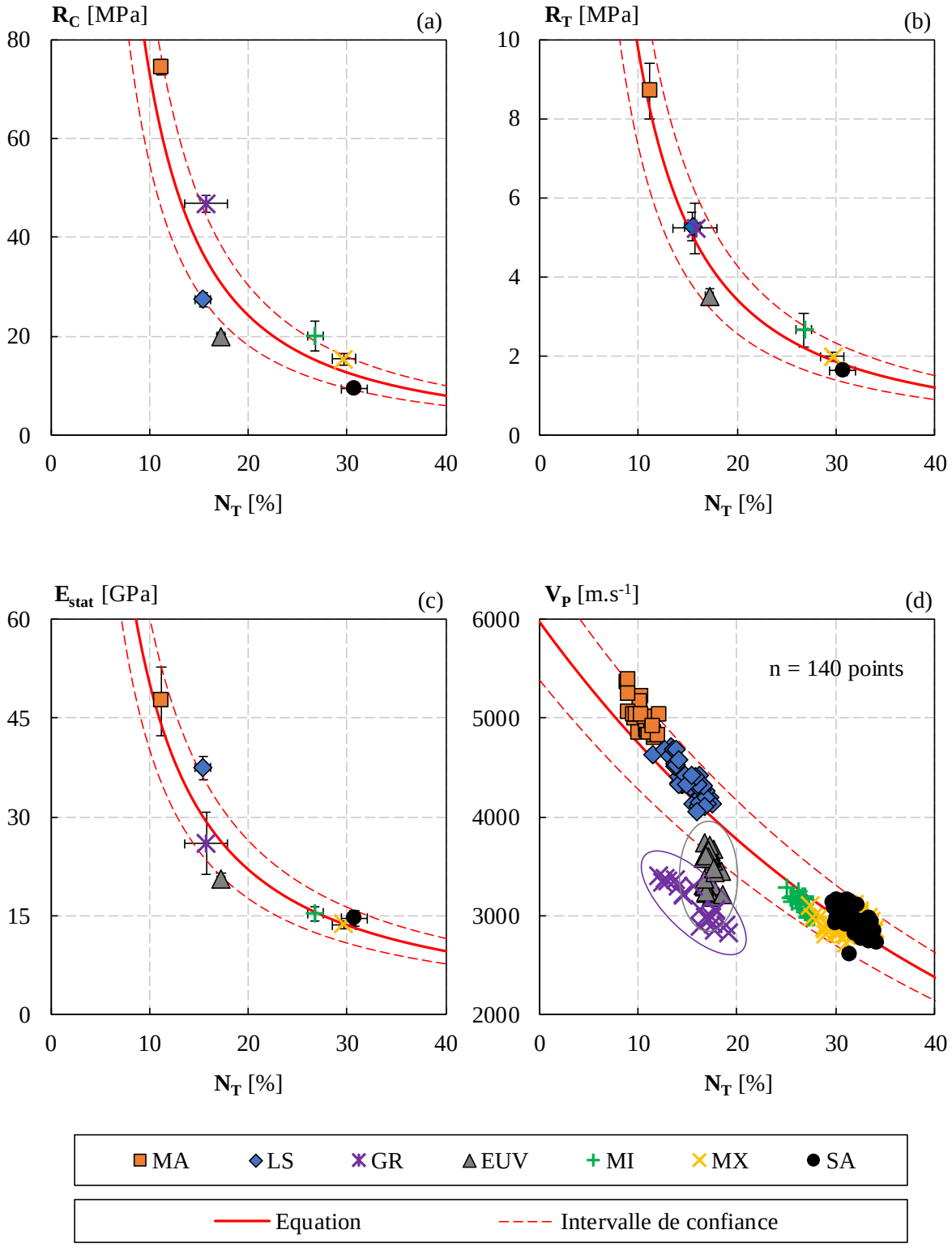


Figure IV.2-5 - Relations entre la porosité totale et (a) la résistance en compression ; (b) la résistance en traction ; (c) le module d'élasticité statique ; (d) la vitesse des ondes P

Comme discuté dans la partie IV.1.1.2, les pierres naturelles de construction concernées par cette étude sont des matériaux granulaires cimentés et sont assimilables à des matériaux à plusieurs phases constitués d'un assemblage dense de différents types de grains (bioclastes, oolithes, péloïdes), d'une matrice solide (sparite, microsparite, micrite) remplissant plus ou moins l'espace poral et de pores qui peuvent être présents dans le ciment ou les grains. Le comportement mécanique des pierres naturelles est régi essentiellement par le comportement des différentes phases et par la présence de pores. De plus, la nature des différentes interfaces, grains/grains ou grains/ciment et leur nombre influent aussi sur le comportement à la rupture de ces matériaux.

La résistance en compression et la résistance en traction présentent une relation à la porosité totale très similaires (cf. Figure IV.2-5-a et Figure IV.2-5-b). Cela s'explique par le fait que ces deux paramètres mécaniques sont aussi fortement corrélés entre eux, le ratio résistance en compression/traction étant proche de 8. Cette relation exponentielle décroissante avec la porosité totale traduit trois paliers de performances mécaniques selon la valeur de porosité totale de la pierre : hautement résistant en dessous de 10 %, résistant à moyennement résistant jusqu'à 20 % et une performance mécanique affaiblie au-delà de cette dernière valeur.

Les observations émises concernant la résistance en compression et la résistance en traction, selon la porosité totale, sont les mêmes pour le module d'élasticité statique (cf. Figure IV.2-5-c).

Contrairement à ces trois premiers paramètres mécaniques qui nécessitent la réalisation d'essais jusqu'à rupture du matériau, la vitesse des ondes P est une caractéristique qui peut s'obtenir de façon non-destructive (cf. III.3.3.4). L'équation établie, de type exponentielle décroissante, reliant son évolution avec la porosité totale, amène à une valeur voisine de 6000 $m.s^{-1}$ pour une porosité nulle (cf. Figure IV.2-5-d) : cela correspond plutôt bien à la valeur de la vitesse des ondes P pour le minéral calcite (6350 $m.s^{-1}$). Seule la pierre EUV parmi les calcaires se démarque des autres, en se plaçant légèrement en dessous du fuseau d'évolution : ceci peut révéler un problème d'interface entre les constituants lié à une faible cimentation, ou bien à un état de préfissuration avancée (porosité de fissures élevée).

Tableau IV.2-4 - Relations liant les paramètres du réseau poreux aux propriétés mécaniques

Réf.	Paramètres		Equation	R^2
(a)	$\mathbf{R_C}$	$\mathbf{N_T}$	$R_C = 2{,}84 \times 10^3\ N_T^{-1{,}59}$	0,804
(b)	$\mathbf{R_T}$	$\mathbf{N_T}$	$R_T = 3{,}07 \times 10^2\ N_T^{-1{,}50}$	0,956
(c)	$\mathbf{E_{stat}}$	$\mathbf{N_T}$	$E_{stat} = 7{,}78 \times 10^2\ N_T^{-1{,}19}$	0,900
(d)	$\mathbf{V_P}$	$\mathbf{N_T}$	$V_P = 5\ 989 \exp(-2{,}35 \times 10^{-2}\ N_T)$	0,873

(équation (d) établie uniquement pour les pierres calcaires)

IV.3. Conclusion

Ce Chapitre IV regroupe l'ensemble des résultats de la **caractérisation des paramètres intrinsèques des pierres de l'étude**, à l'état sain. Une synthèse reprenant l'intégralité des valeurs moyennes et écart-types pour chaque pierre est présentée dans le Tableau IV.3-1. De plus, il est proposé une visualisation graphique sous forme de radar permettant une comparaison rapide et plus aisée des pierres entre elles (cf. Figure IV.3-1).

La caractérisation pétrographique (cf. IV.1.1) a mis en avant une diversité des pierres étudiées à travers leur **composition minéralogique** : monophasique ou polyphasique avec la présence de divers minéraux tels que la calcite, la dolomite, le quartz, les oxydes de fer, et ce à des proportions variées. De plus, une grande richesse vis-à-vis des éléments constitutifs des pierres a été établie : présence de grains de natures diverses allant du micrométrique au pluri-millimétrique, associés à une matrice plus ou moins fine.

L'étude du **réseau poreux** a permis d'identifier des pierres présentant une large gamme de porosité s'étalant de 10 % à plus de 30 %. Une porosité distribuée, là aussi, bien différemment selon la nature de la pierre : unimodalement, bimodalement ou de façon hétérogène, et qui conduit parfois à une porosité plus ou moins bien connecté, ou piégée.

Les différents essais mécaniques réalisés, destructif ou non, ont révélé les principales caractéristiques permettant d'évaluer les **performances mécaniques** de ces pierres à l'état sain : résistance en compression, résistance en traction, module d'élasticité statique et dynamique, coefficient de Poisson. Les matériaux étudiés affichent des valeurs de résistance en compression variant d'une dizaine de MPa, à quasiment 80 MPa, tout comme les valeurs de module d'élasticité oscillant entre 10 et 50 GPa.

Enfin, les **propriétés de transfert hydrique** (capillarité à l'eau, cinétique de séchage par évaporation, perméabilité à l'eau) et **thermique** (conductivité thermique, capacité thermique massique, diffusivité thermique) ont été déterminés expérimentalement. Ces caractéristiques vont s'avérer essentielles pour la bonne compréhension des différents mécanismes d'altération liés aux cycles de gel-dégel (cf. Chapitre VI), mais aussi aux cycles de chauffage-refroidissement (cf. Chapitre V).

En complément, une **analyse statistique** globale, intégrant la totalité des paramètres (microstructuraux, mécaniques, physiques, thermiques, hydriques), a été menée dans le but d'identifier des caractéristiques communes à certaines pierres, et d'ainsi les classer en différents groupes selon leur nature intrinsèque. Par ailleurs, l'**influence du réseau poreux sur les propriétés mécaniques et de transfert** a permis l'établissement de plusieurs équations corrélant fortement certains paramètres entre eux, et qui aboutit à une meilleure connaisance de ces sept pierres à l'état sain.

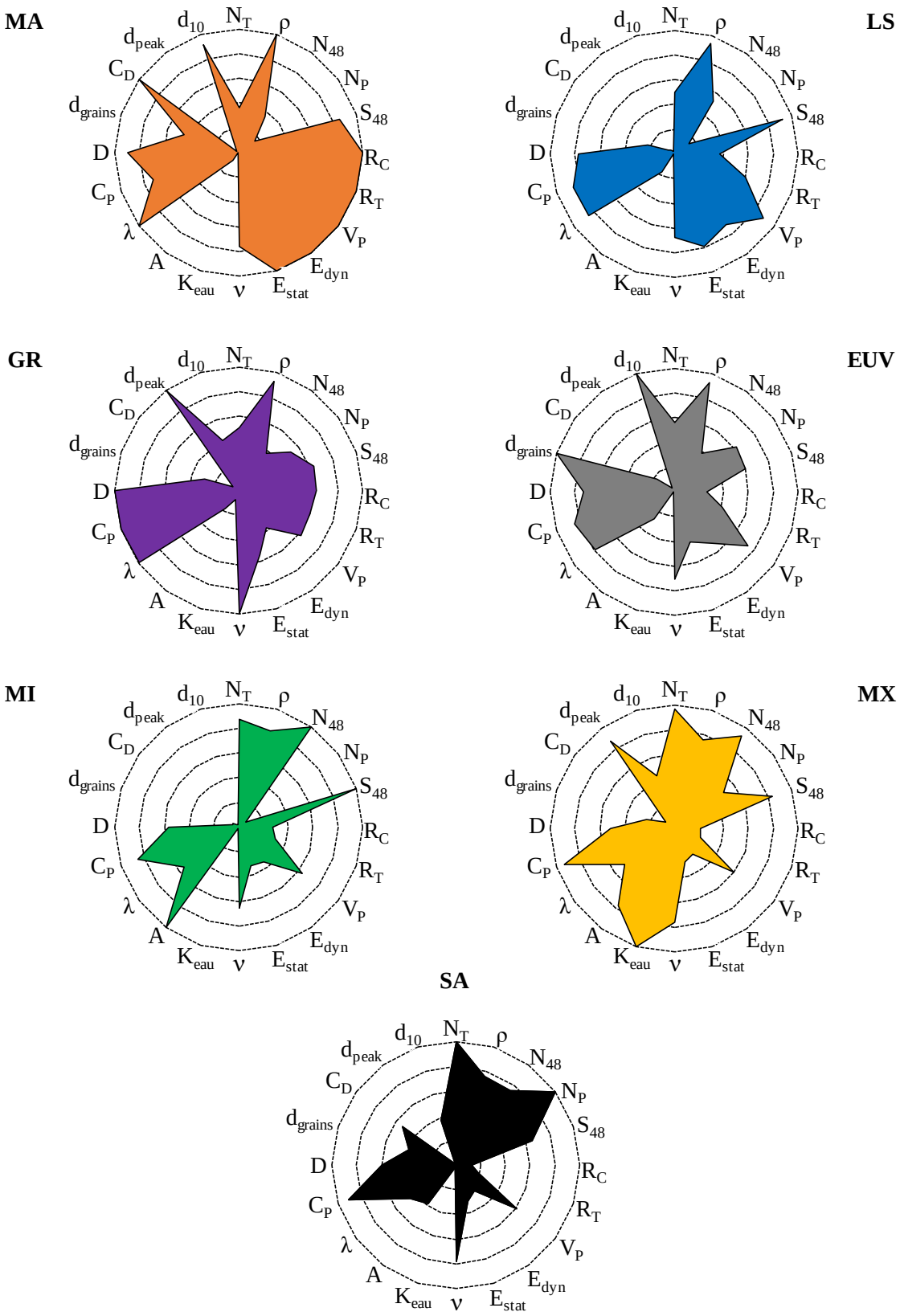


Figure IV.3-1 - Représentation radar des paramètres intrinsèques des pierres saines : valeurs normalisées par rapport aux valeurs maximales de chaque paramètre

	Propriétés		MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
Physiques	[%]	N_T	**11,2** ± 0,5	**15,4** ± 0,8	**15,7** ± 2,2	**17,2** ± 0,4	**26,8** ± 0,8	**29,7** ± 1,2	**30,7** ± 1,3
	[kg.m^{-3}]	ρ	**2391** ± 12	**2252** ± 23	**2220** ± 58	**2209** ± 15	**1949** ± 22	**1791** ± 23	**1786** ± 25
	[%]	N_{48}	**9,3** ± 0,4	**13,7** ± 0,9	**9,7** ± 1,3	**10,0** ± 0,4	**25,9** ± 0,8	**23,9** ± 0,9	**19,2** ± 0,8
	[%]	N_P	**1,9** ± 0,1	**1,7** ± 0,1	**6,0** ± 0,9	**7,2** ± 0,2	**0,8** ± 0,3	**5,7** ± 0,5	**11,5** ± 0,6
	[%]	S_{48}	**83** ± 1	**89** ± 1	**62** ± 2	**58** ± 1	**97** ± 1	**81** ± 1	**63** ± 1
Mécaniques	[MPa]	R_C	**74,5** ± 1,5	**27,5** ± 1,5	**46,8** ± 1,6	**20,0** ± 0,5	**20,1** ± 3,1	**15,5** ± 1,2	**9,4** ± 0,6
	[MPa]	R_T	**8,7** ± 0,7	**5,3** ± 0,4	**5,2** ± 0,6	**3,5** ± 0,2	**2,7** ± 0,4	**2,0** ± 0,1	**1,6** ± 0,1
	[m.s^{-1}]	V_P	**4941** ± 192	**4380** ± 172	**3067** ± 195	**3665** ± 359	**3138** ± 95	**2971** ± 124	**2984** ± 119
	[GPa]	E_{dyn}	**45,0** ± 1,4	**31,8** ± 1,9	**16,9** ± 2,5	**23,3** ± 1,1	**15,4** ± 1,1	**11,8** ± 0,8	**11,8** ± 0,9
	[GPa]	E_{stat}	**47,6** ± 5,2	**37,5** ± 1,8	**25,9** ± 4,7	**20,4** ± 1,0	**15,4** ± 1,1	**13,6** ± 0,6	**14,6** ± 1,2
	[-]	ν	**0,28** ± 0,03	**0,28** ± 0,03	**0,37** ± 0,04	**0,26** ± 0,03	**0,24** ± 0,02	**0,28** ± 0,03	**0,29** ± 0,03
Transfert	[m^2] (×10^{-16})	K_{eau}	**0,09** ± 0,03	**5** ± 1	**410** ± 289	**13** ± 15	**54** ± 22	**5500** ± 1212	**140** ± 36
	[g.m^{-2}.s$^{-1/2}$]	A	**23** ± 6	**48** ± 3	**50** ± 1	**73** ± 5	**274** ± 15	**209** ± 11	**105** ± 15
	[W.m^{-1}.K^{-1}]	λ	**2,2** ± 0,0	**1,9** ± 0,0	**2,2** ± 0,0	**1,8** ± 0,0	**1,2** ± 0,0	**1,1** ± 0,0	**1,0** ± 0,0
	[J.kg^{-1}.K^{-1}]	C_P	**705** ± 15	**838** ± 11	**978** ± 11	**832** ± 8	**836** ± 6	**910** ± 3	**887** ± 10
	[mm^2.s^{-1}]	D	**1,17** ± 0,03	**1,00** ± 0,02	**1,30** ± 0,02	**0,95** ± 0,01	**0,74** ± 0,01	**0,67** ± 0,01	**0,78** ± 0,05
Microstructure	[µm]	d_{grains}	**625** ± 392	**300** ± 89	**391** ± 94	**1337** ± 610	**68** ± 17	**309** ± 131	**526** ± 180
	[-]	C_D	**17,8**	**1,1**	**1,1**	**3,0**	**0,9**	**1,5**	**9,4**
	[µm]	d_{peak}	**0,5**	**1,0**	**25,7**	**0,9**	**0,8**	**22,4**	**0,3**
	[µm]	d_{10}	**64,0**	**1,5**	**30,0**	**70,0**	**1,5**	**31,5**	**26,4**

Tableau IV.3-1 - Synthèse de la caractérisation des propriétés intrinsèques des pierres saines

Partie C. Resultats et discussions sur l'endommagement des pierres de construction exposees a des sollicitations thermiques severes

Sommaire

Chapitre V Comportement à hautes températures des pierres de construction... - 179 -

V.1. Comportement à chaud ..... - 180 -

V.2. Evolution des propriétés résiduelles après refroidissement ..... - 199 -

V.3. Simulation numérique ..... - 251 -

V.4. Conclusion ..... - 271 -

Chapitre VI Comportement au gel-dégel des pierres de construction ..... - 277 -

VI.1. Réponse thermique des éprouvettes au cours des cycles de gel-dégel ..... - 278 -

VI.2. Evolution des propriétés après des cycles de gel-dégel ..... - 287 -

VI.3. Développement d'un modèle statistique capable d'estimer la cinétique et l'amplitude d'endommagement ..... - 310 -

VI.4. Simulation et reproduction expérimentale d'un mur sollicité thermiquement d'une seule face ..... - 318 -

VI.5. Conclusion ..... - 329 -

Chapitre V

Comportement a hautes temperatures des pierres de construction

Ce Chapitre V présente d'une façon générale le comportement à hautes températures des sept pierres de construction étudiées. Ce chapitre se compose de trois sous-parties complémentaires.

La **première sous-partie** vise à caractériser le comportement à chaud des matériaux et d'évaluer ainsi les transformations thermo-chimiques (analyses ATG-DSC), thermo-mécaniques (essais de dilatométrie) et thermo-physiques (essais Hotdisk et réponse thermique) lorsque ces pierres sont soumises à des températures allant jusqu'à 1000 °C.

La **seconde sous-partie** présente l'évolution des propriétés résiduelles des pierres après des cycles de chauffage-refroidissement, où quatre paliers de températures différents ont été appliqués (200, 400, 600, 800 °C). Plusieurs méthodes ont été employées pour évaluer l'impact d'une exposition à différents niveaux de hautes températures sur l'évolution des performances mécaniques (résistance en compression, résistance en traction, module d'élasticité dynamique), des propriétés physiques (perte de masse, masse volumique, coefficient de capillarité), de la composition minéralogique (DRX) et sur l'évolution du réseau poreux. Une attention particulière est portée sur l'évolution au cours du temps de l'état d'endommagement d'échantillons ayant subi un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. De plus, l'analyse du changement de couleur des pierres après différents niveaux de température est réalisée à l'aide d'un colorimètre.

La **troisième sous-partie** correspond à une simulation numérique visant à reproduire le chauffage d'une partie des pierres étudiées. Les propriétés mécaniques et thermiques déterminés expérimentalement dans les deux premières sous-parties sont utilisés comme paramètres d'entrée du modèle. Une comparaison entre résultats expérimentaux et numériques est alors possible.

V.1. Comportement à chaud

V.1.1. Identification des phénomènes par ATG/DSC

Les résultats des analyses ATG et DSC traduisant respectivement l'évolution de la masse normalisée et du flux de chaleur au cours du chauffage, sont présentés dans la Figure V.1-1.

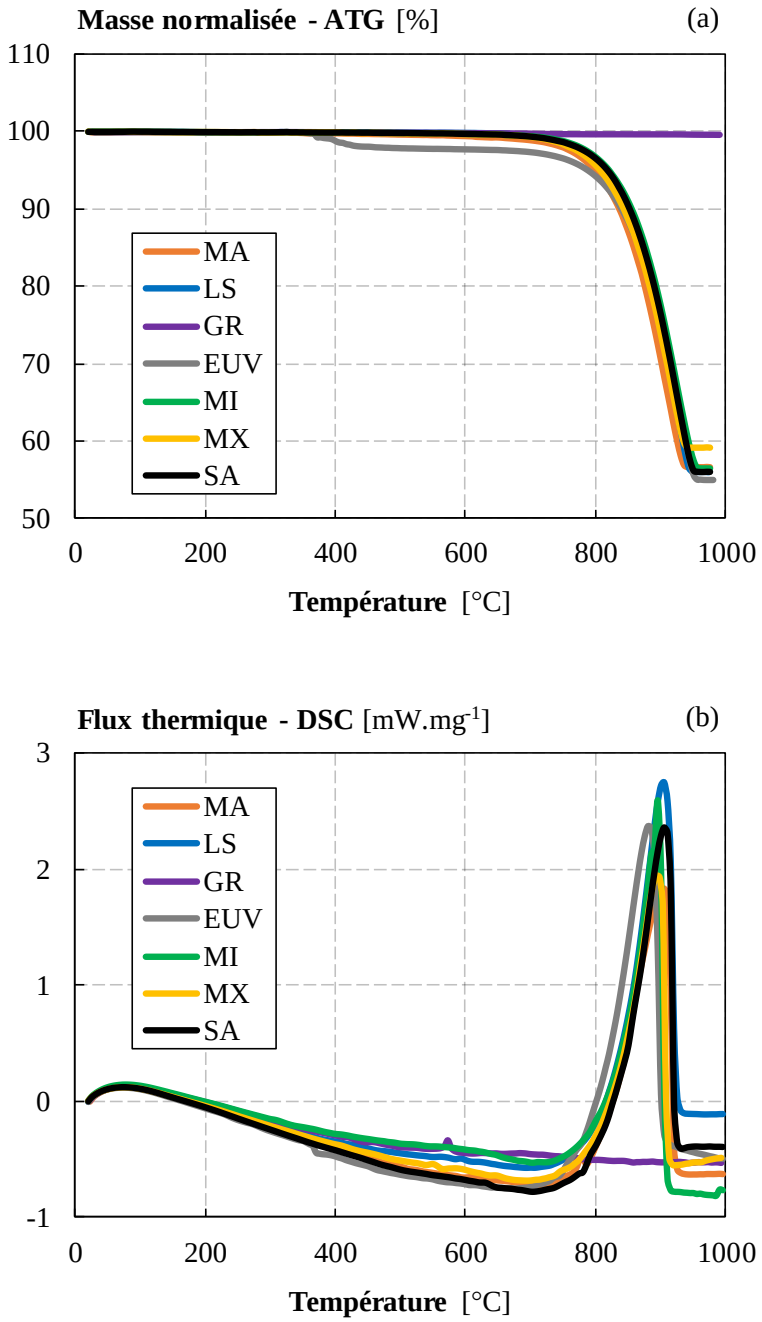


Figure V.1-1 - Analyses ATG-DSC : (a) Evolution relative de la perte de masse ; (b) Evolution du flux thermique

De manière générale, l'ensemble des **pierres calcaires** étudiées ici, sont sujettes à la décarbonatation de la calcite (cf. équation 1.1 dans la partie I.1.1.1). Elles présentent donc une perte de masse amorcée vers 700 °C, et qui atteint à 930 °C une valeur voisine des 44 % communément observée dans la littérature. Cette perte de masse est associée à un large pic endothermique à 900 °C lié à la libération de CO_2. Cependant, il est bon de noter que la pierre calcaire **MX** présente une perte de masse légèrement inférieure à cette valeur usuelle, explicable par la présence de quartz à hauteur de 15 % (cf. IV.1.1.3). Ce minéral secondaire amène donc à une teneur en calcite plus faible que les autres pierres calcaires.

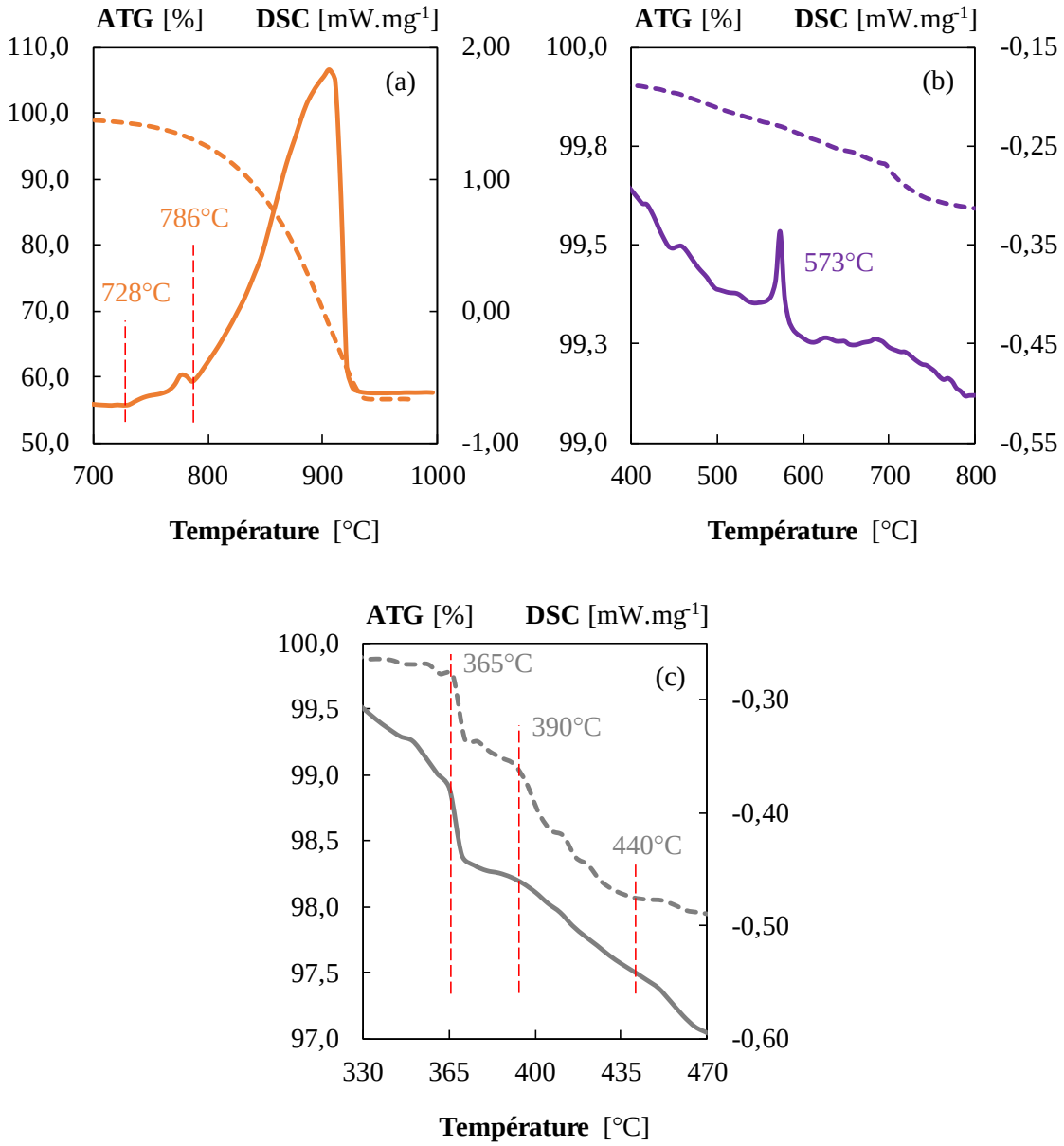


Figure V.1-2 - Courbes ATG (pointillé) - DSC (trait plein) cumulées : zoom individuel et détaillé sur des températures témoignant d'un phénomène (a) MA ; (b) GR ; (c) EUV

De plus, la pierre calcaire **EUV** affiche une perte de masse plus précoce, de l'ordre de 2 %, qui apparaît dès 365 °C pour se stabiliser à 440 °C (cf. Figure V.1-2-c). [Homand-Etienne, 1986] qui observe le même phénomène sur la même pierre calcaire d'Euville, avance l'hypothèse de la combustion d'une faible proportion de matières organiques. Dans ses travaux de thèse, [Concha-Lozano, 2012] obtient lui aussi une perte de masse de quelques pourcents pour une pierre calcaire, à cet intervalle de température. L'analyse du gaz émis à ces températures précises présente une signature spectrale correspondante au CO_2. Il attribue donc, lui aussi, cette perte de masse à la présence initiale de matières organiques et à sa combustion. En effet, il n'est pas rare de retrouver des traces de matières organiques sous forme de conchyoline notamment, au sein de pierres calcaires bioclastiques contenant des bivalves et échinodermes [Videt, 2003]. En ce sens, on peut supposer que la présence abondante de bioclastes dans le calcaire à entroques EUV (cf. IV.1.1.2) soit à l'origine d'une faible quantité de matières organiques.

La pierre calcaire **MA**, composée principalement de calcite et dolomite (cf. IV.1.1.3), témoigne d'un premier léger pic en DSC, amorcé à 728 °C et abouti à 786 °C (cf. Figure V.1-2-a). Celui-ci est attribué à la décomposition de la dolomite selon l'équation 1.3 de la partie I.1.1.1.

Le grès des Vosges **GR** n'est associé à aucune perte de masse (< 1 % à 1000 °C). Toutefois, un pic endothermique est observable à 573 °C, et est attribué à la transformation polymorphique du quartz α en quartz β (cf. Figure V.1-2-b).

V.1.2. Analyse de la déformation thermique linéaire

V.1.2.1. Déformation thermique linéaire $\Delta L/L_0$

L'évolution de la déformation thermique linéaire au cours d'un chauffage jusqu'à 1000 °C est présentée dans la Figure V.1-3 pour l'ensemble des pierres de l'étude. Ces résultats correspondent à la répétition de trois échantillons pour chaque type de pierre à l'essai de dilatométrie, selon le protocole défini dans la partie III.3.5.2.

La déformation des pierres engendrée par une élévation de température correspond globalement à un allongement linéaire du matériau (dilatation). Son évolution n'est pas linéaire au cours du chauffage et elle est régie par le comportement thermique des minéraux constitutifs de la pierre. De plus, des facteurs pétrophysiques comme la porosité initiale, la taille et l'agencement des grains joue un rôle prépondérant sur l'amplitude des déformations obtenues.

Ainsi, la pierre calcaire **EUV** se dilate la plus parmi l'ensemble des pierres. Elle se distingue par une dilatation de 1,0 % à 400 °C, puis atteint sa valeur maximale de 3,0 % à 900 °C. Les autres pierres calcaires présentent une dilatation moins importante que EUV jusqu'à 600 °C : $\sim$ 0,5 % à 400 °C, et entre 0,8 et 1,1 % à 600 °C. Néanmoins, la tendance générale des pierres calcaires est similaire : une dilatation progressive pour atteindre une valeur maximale vers 880 °C

où une phase de contraction démarre, causée par la libération de CO_2 lors de la dissociation du carbonate de calcium. Les valeurs de dilatation affichées par EUV, nettement supérieures à celles des autres pierres, peuvent s'expliquer par sa large distribution pluri-millimétrique de taille des grains. On peut supposer en effet, qu'avec des grains plus gros, il y ait moins de surface ou de joints entre les grains qui exercent un effet tampon absorbant les déformations thermiques.

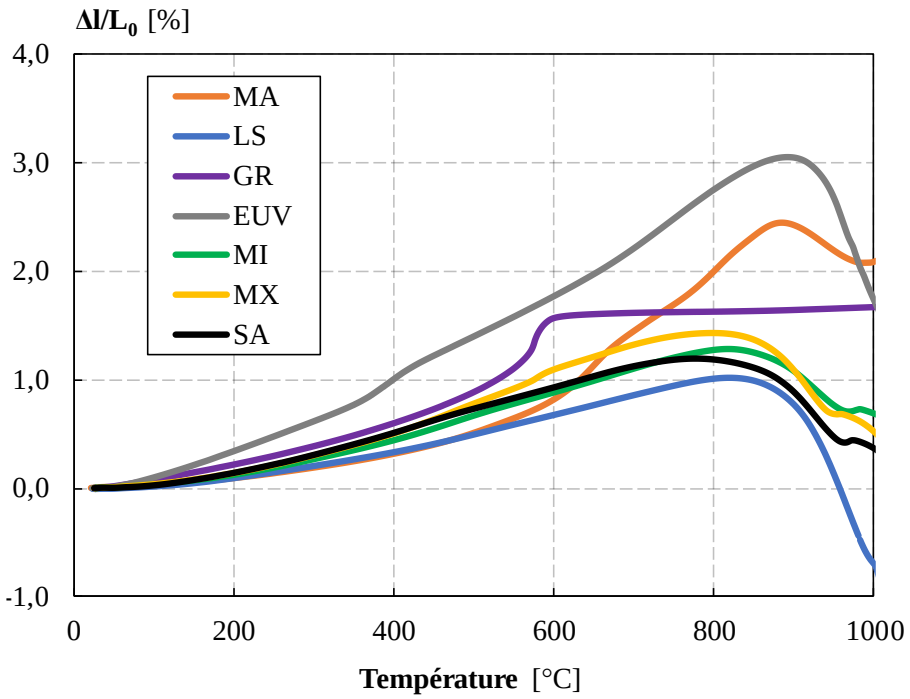


Figure V.1-3 - Déformation thermique linéaire

Les pierres calcaires **MI**, **MX** et **SA**, qui possèdent des porosités importantes (~ 25-30 %), affichent des valeurs de déformation similaires. Cependant, leurs textures différentes (taille des minéraux et leur disposition), où MI dispose d'une matrice micrite fine et de grains de petites dimensions, en opposition à SA qui présente des oolithes pouvant aller jusqu'au millimètre, semblent dans ce cas, ne jouer qu'un rôle secondaire vis-à-vis de la déformation thermique. La porosité initiale de ces pierres, apparaît alors comme déterminant dans une dilatation plus aisée des grains. De plus, on peut souligner une plus forte dilatation de la pierre calcaire MX à partir de 600 °C qui peut s'expliquer par la transformation d'état du quartz, minéral identifié à 10 % dans cette pierre (cf. IV.1.1.3).

La pierre **LS**, définie par une porosité totale N_T de 15 % et une moyenne de taille de grains relativement faible, présente avec la pierre calcaire **MA** (N_T = 11,2 %) la plus faible dilatation parmi les sept pierres de l'étude, et ce tout au long du chauffage - (jusqu'à 600 °C pour MA).

La déformation thermique linéaire de **GR** suit une évolution différente des pierres calcaires. Elle se décompose en deux parties : une première phase où la dilatation évolue progressivement

jusqu'à 573 °C, puis une seconde étape où la déformation reste stable (1,6 %) et n'évolue guère jusqu'à 1000 °C.

V.1.2.2. Coefficient de dilatation thermique linéaire α

Le coefficient de dilatation thermique linéaire correspond à la dérivée de la déformation linéaire par rapport à la température (cf. équation 3.13 dans la partie III.3.5.2). La prise en compte d'un coefficient de dilatation constant dans des approches simpifiées ne traduit pas la réalité. En effet, sa valeur n'est pas constante et varie en fonction de la température. L'analyse de son évolution permet donc de mettre en avant la présence de certains minéraux à travers un changement brusque de la cinétique de déformation du matériau. Effectivement, une transformation thermo-chimique d'un minéral présent dans la pierre, associée ou non à une perte de masse, peut perturber l'évolution de la déformation thermique, et causer une dilatation ou contraction soudaine de l'échantillon.

Ainsi, les valeurs de coefficient de dilatation thermique linéaire jusqu'à 1000 °C des différentes pierres sont présentées conjointement pour comparaison sur la Figure V.1-4, et individuellement sur la Figure V.1-5 pour une analyse plus détaillée. Le Tableau V.1-1 reprend les valeurs de ce coefficient de dilatation thermique pour l'ensemble des pierres, et pour des intervalles de température de 50 °C jusqu'à 1000 °C.

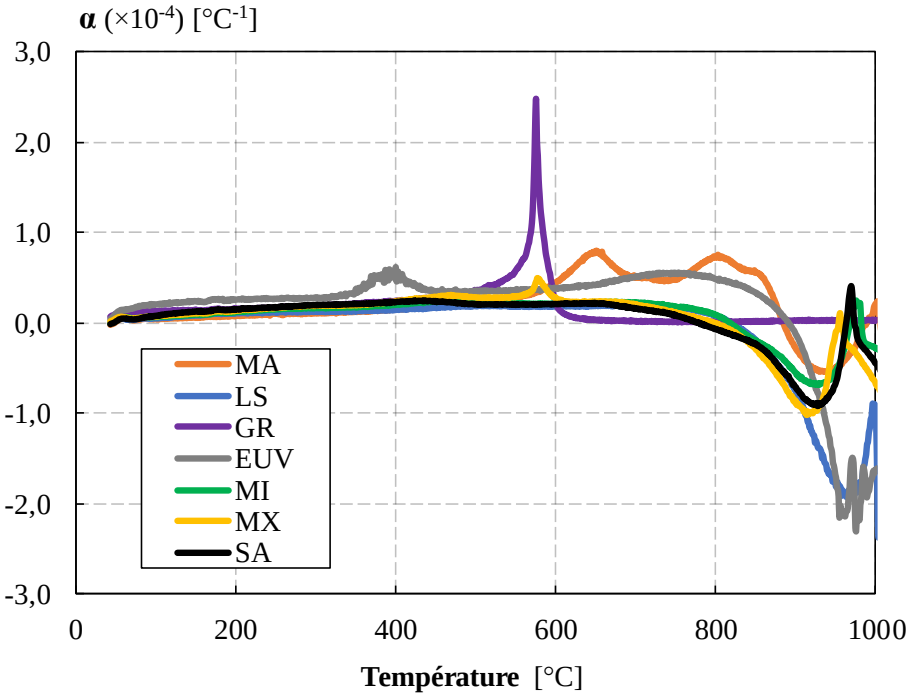


Figure V.1-4 - Coefficient de dilatation thermique linéaire

L'évolution des valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire pour les pierres calcaires **LS**, **MI**, **MX** et **SA** est très semblable. Tout d'abord, une première phase est observable où ce coefficient augmente légèrement et progressivement pour atteindre une valeur quasi-stable entre 400 et 700 °C ($\alpha_{LS} = 17 \times 10^{-6}$ °C^{-1} ; $\alpha_{MI} = 22 \times 10^{-6}$ °C^{-1} ; $\alpha_{MX} = 26 \times 10^{-6}$ °C^{-1} ; $\alpha_{SA} = 19 \times 10^{-6}$ °C^{-1}). Une seconde phase s'amorce vers 700 °C, début du processus de décarbonatation de la calcite, et voit une diminution du coefficient de dilatation, pour atteindre des valeurs négatives dès 800 °C : cela traduit une inversion de la cinétique de déformation et du passage d'un caractère dilatant à un caractère contractant. Cette diminution dans des valeurs négatives se prolonge jusqu'à la fin de la réaction de décomposition de la calcite, située vers 930 °C.

Tableau V.1-1 - Coefficient de dilatation thermique linéaire à différentes températures

	α ($\times 10^{-6}$) [°C^{-1}]						
T°	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
50	2	4	10	12	5	5	2
100	4	5	13	21	6	7	7
150	6	8	15	24	9	11	12
200	8	10	15	26	12	13	14
250	10	11	17	27	15	16	16
300	11	12	19	29	16	19	19
350	13	13	21	58	18	20	21
400	15	14	24	37	20	24	22
450	19	16	28	35	23	29	20
500	25	18	44	34	23	28	20
550	28	18	58	36	21	29	19
600	45	18	13	39	21	28	20
650	79	18	3	42	22	23	17
700	52	17	1	51	22	20	12
750	48	16	1	55	13	6	-2
800	73	-10	1	39	-11	-21	-20
850	56	-59	2	0	-49	-78	-63
900	-26	-159	3	-150	-54	-82	-66
950	-50	-91	3	-168	-23	-59	-37
1000	22	-166	3	-183	-57	-122	-105

Une légère modification de la pente de la déformation thermique de **EUV** vers 400 °C, difficilement observable sur la Figure V.1-3, apparaît bien plus clairement à travers l'affichage du coefficient de dilatation thermique. En effet, après une évolution plutôt stable de ce coefficient jusqu'à 350 °C ($\alpha \sim 25 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-6}$ °C^{-1}), un pic est identifiable entre 365 et 440 °C, avec un maximum ($\alpha = 60 \times 10^{-6}$ °C^{-1}) situé à 400 °C. Cet intervalle de température correspond parfaitement à celui déjà évoqué et mettant en avant une perte de masse précoce (cf. Figure V.1-2-c). La combustion d'une faible proportion de matières organiques peut expliquer cette perte de masse, et se traduit mécaniquement par une brusque modification de la cinétique de déformation. Bien qu'une perte de masse soit généralement accompagnée d'une contraction, comme on le constate pour la décarbonatation de la calcite, on peut supposer que ce départ de matière soit à l'origine d'une microfissuration amenant une dilatation : les bioclastes contenant de la matière organique sont en retrait alors que la majorité des cristaux de sparite est en expansion, ce qui crée des incompatibilités de déformation qui microfissurent la matrice. Par ailleurs, le reste de l'évolution générale du coefficient de dilatation thermique s'apparente à celle des autres pierres calcaires évoquées précédemment.

La présence de quartz dans les pierres **GR** et **MX** se traduit par l'apparition soudain d'un pic à 573 °C. Ce pic atteint même une valeur maximale de 250 $\times 10^{-6}$ °C^{-1} pour le grès des Vosges GR, tandis que celui-ci ne dépasse pas 50 $\times 10^{-6}$ °C^{-1} pour MX. La transformation polymorphique **α-β** du quartz est réversible et s'accompagne d'une augmentation brusque de volume de l'ordre de 5,7 % selon [Richter & Simmons, 1974].

Deux pics sont observables pour la pierre calcaire **MA**, où les maximums se localisent à 642 °C et 786 °C. Comme présentée dans la partie IV.1.1.3, la pierre MA contient principalement de la calcite et de la dolomite, mais aussi des traces de quartz en faible proportion. Ainsi, on peut supposer que le premier pic initié des 578 °C, soit la conséquence d'une microfissuration générée par la composition minéralogique polyphasique de cette pierre. En effet, un phénomène de dilatation thermique différentielle semble se produire au contact de ces différents minéraux présentant des comportements thermiques non-similaires (différences dans les valeurs de coefficient de dilatation thermique, et du module d'élasticité). De plus, la faible porosité de cette pierre ($N_T \sim 11$ %) ne lui permet que très peu d'absorber les dilatations induites. Les températures associées au second pic (initiation à 728 °C et maximum à 786 °C) coïncident parfaitement à celles identifiées dans les courbes DSC, mettant en avant la décomposition précoce de la dolomite. Cependant, la décomposition des carbonates induit généralement un retrait et donc une diminution du coefficient de dilatation thermique. Ainsi, ce pic semble le résultat du processus de décomposition de la dolomite d'une part, mais surtout de l'endommagement induit à travers de la microfissuration du matériau dû à l'incompatibilité de déformation entre le retrait de certains minéraux de dolomite, et la dilatation de ceux de calcite.

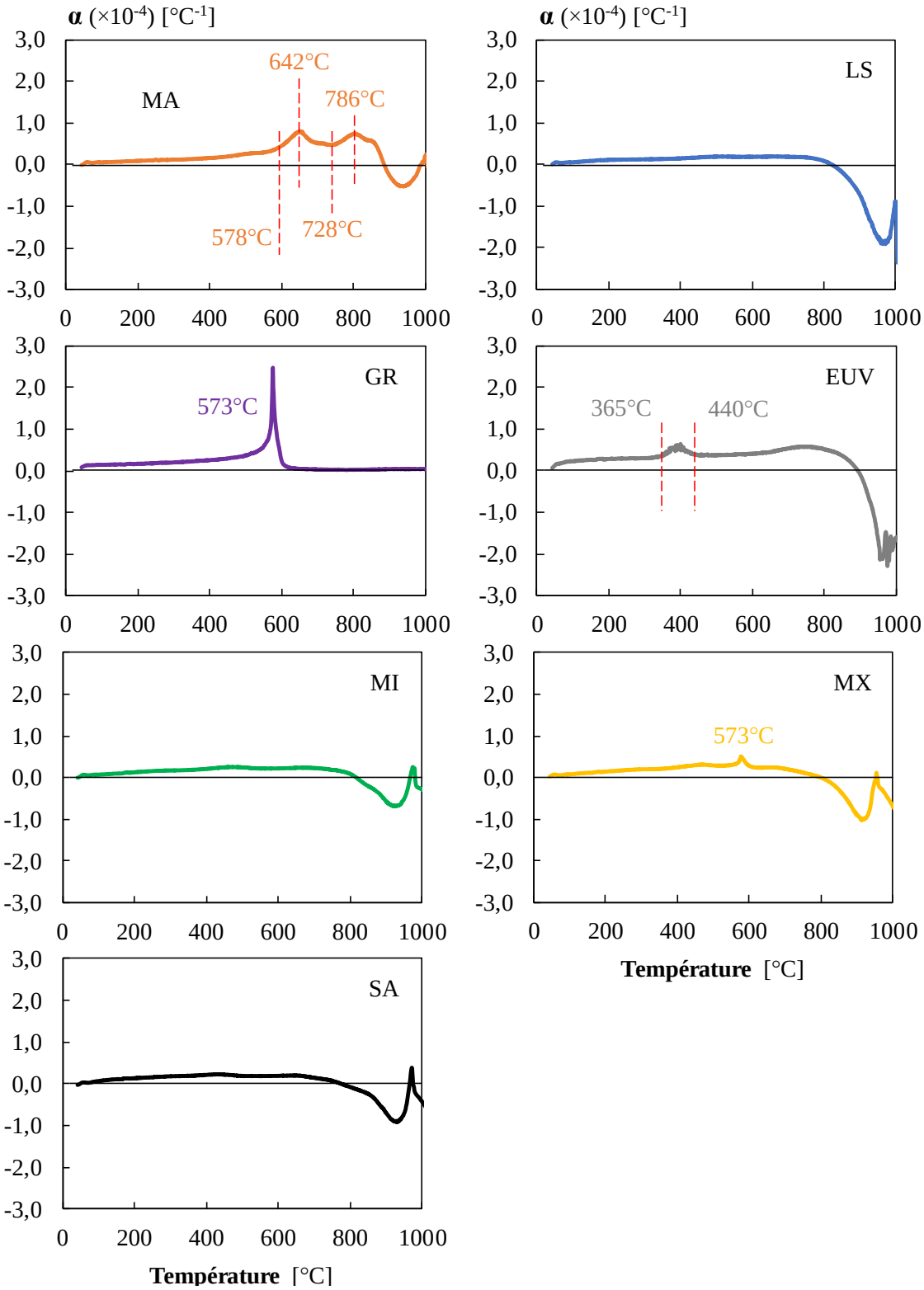


Figure V.1-5 - Courbes individuelles du coefficient de dilatation thermique linéaire

V.1.2.3. Influence de la température maximale de chauffage T_{max} sur la déformation thermique linéaire résiduelle après refroidissement

Une exposition à haute température d'une pierre conduit généralement à une déformation thermique permanente. Cette déformation thermique résiduelle peut nous informer sur l'intensité de la fissuration thermique générée et s'apparente à la sensibilité thermique de la pierre.

En complément de la partie précédente V.1.2.2 où nous nous sommes intéressés à l'analyse du comportement des pierres pendant la phase de chauffage (déformation thermique linéaire, coefficient de dilatation thermique linéaire, identification indirecte de minéraux présents), cette partie s'intéresse à l'endommagement résiduel induit par différents niveaux de hautes températures, et a pour but de déterminer les températures maximales critiques au-delà desquelles la pierre est irréversiblement altérée. Ainsi, les pierres sont soumises à quatre traitements thermiques (250, 500, 750 et 1050 °C) où la déformation thermique est enregistrée pendant la phase de chauffage et refroidissement. La déformation thermique résiduelle de l'échantillon est quantifiée et définie expérimentalement comme la différence de déformation entre l'état initial et après refroidissement (cf. Figure V.1-6).

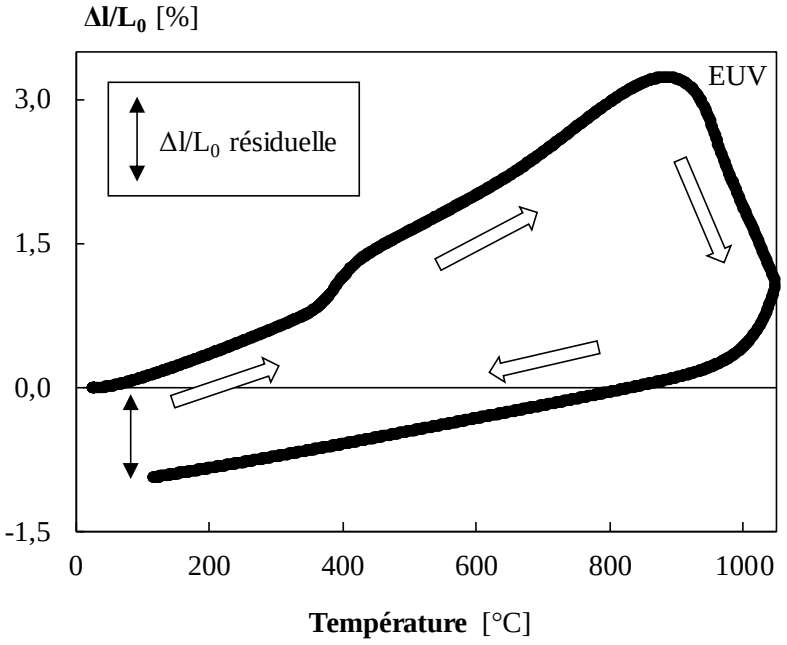


Figure V.1-6 - Illustration de la déformation thermique résiduelle après refroidissement : exemple d'un chauffage de 1050 °C sur la pierre EUV

Les courbes de déformation thermique linéaire pendant les phases de chauffage-refroidissement, pour les quatre températures cibles, sont présentées pour chaque type de pierre dans la Figure V.1-7. La Figure V.1-8, quant à elle, permet la comparaison de la déformation thermique résiduelle des pierres à différents paliers de température.

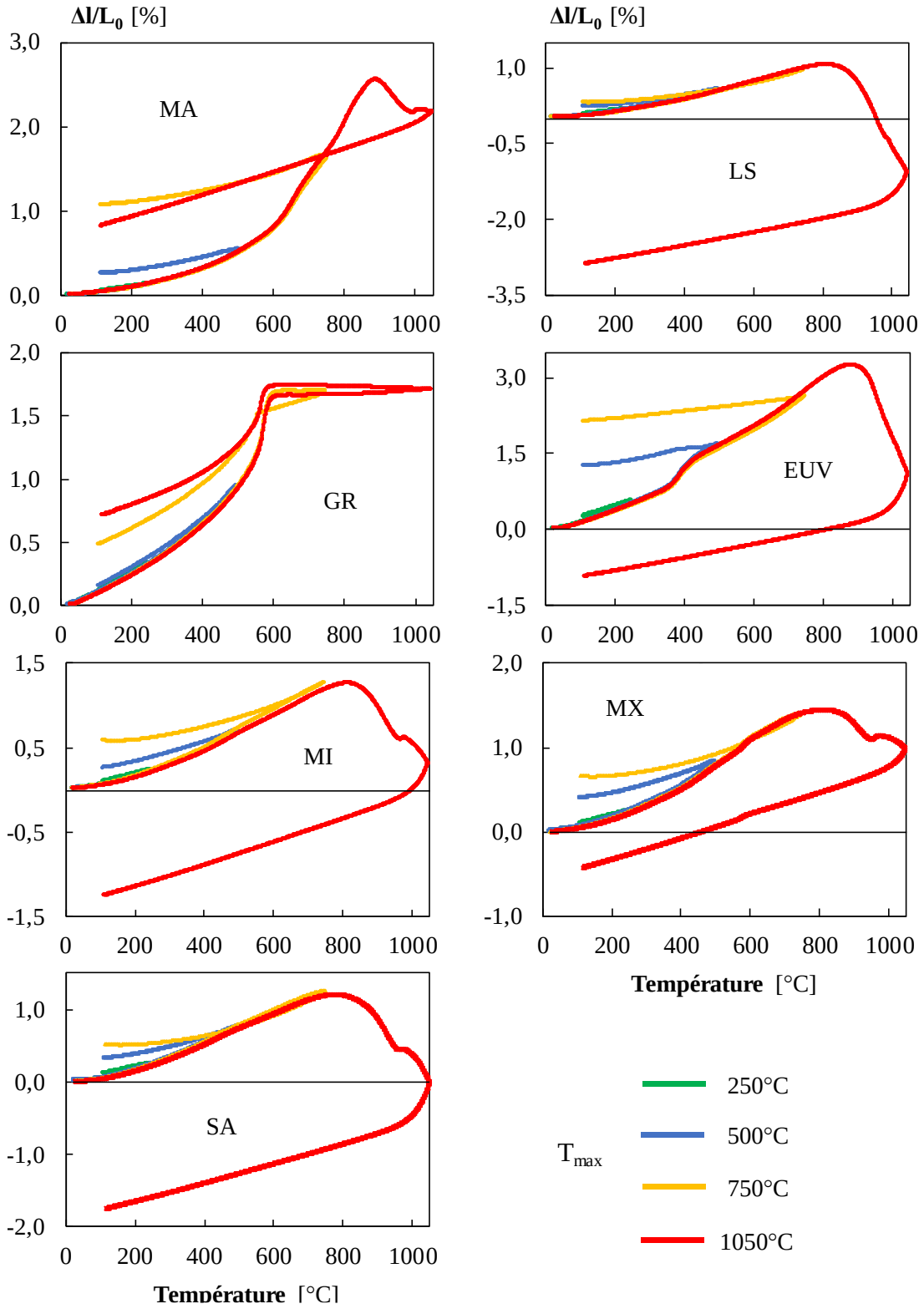


Figure V.1-7 - Courbes individuelles de la déformation thermique linéaire pendant les phases de chauffage et refroidissement : influence de la température maximale de chauffage sur la déformation résiduelle

La première observation possible, indépendamment de l'amplitude et des valeurs de déformation à proprement parler, est que la déformation résiduelle est d'autant plus importante que la température cible est élevée.

Les pierres calcaires **LS**, **EUV**, **MI**, **MX** et **SA** présentent toutes les cinq une même caractéristique : la déformation résiduelle induite par des chauffages à 250, 500 et 750 °C demeure positive (dilatation) tandis qu'un cycle de chauffage-refroidissement à 1050 °C amène une déformation résiduelle négative (contraction). Contrairement à ces cinq calcaires, seule la pierre **MA** (qui est de même nature) affiche la particularité d'une dilatation résiduelle après chauffage à 1050 °C. Cette spécificité, retrouvée lors de la répétition de trois essais, semble témoigner d'un état de fissuration avancé du matériau et ne traduit donc plus l'évolution réelle de la déformation de la pierre.

La pierre siliceuse **GR** n'affiche que très peu de déformation résiduelle jusqu'à 500 °C. Une exposition à des températures cibles supérieures (750 et 1050 °C) amène par la suite à une dilatation permanente. L'évolution de la déformation thermique de cette pierre au-delà de 573 °C est directement liée au caractère réversible de la transition α-β du quartz. Ainsi, le chemin emprunté lors de la phase de refroidissement est très proche de celui affiché lors du chauffage, contrairement à la spécificité linéaire témoignée par les calcaires.

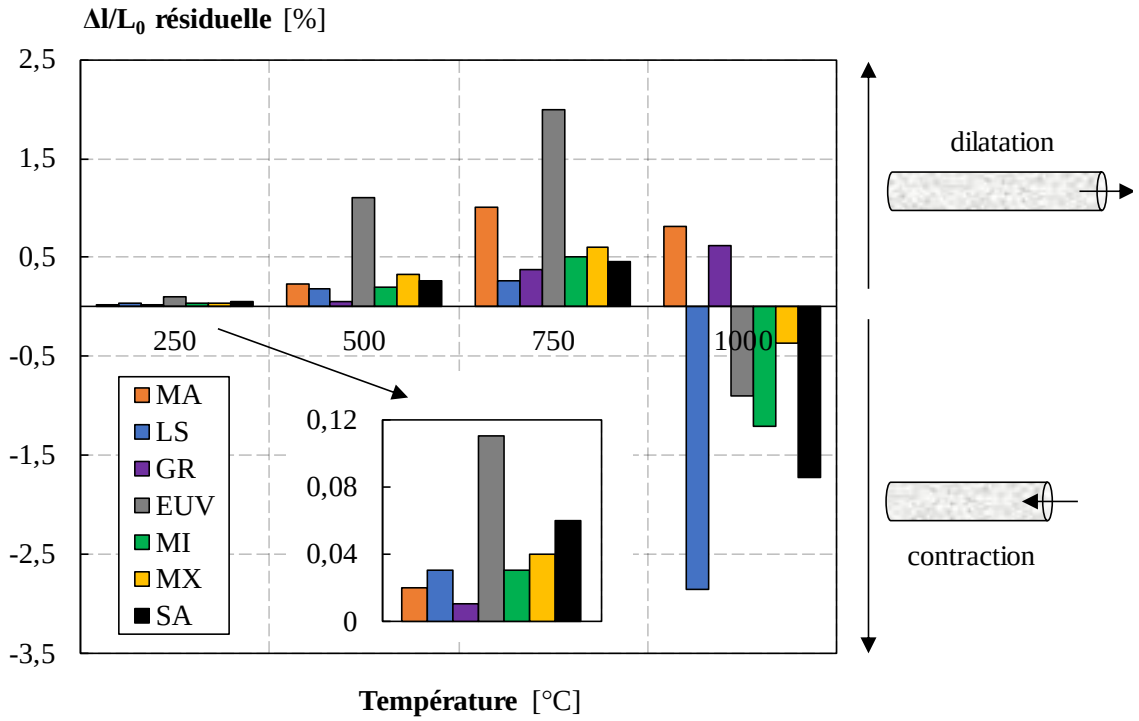


Figure V.1-8 - Comparaison de la déformation thermique résiduelle des pierres à différents paliers de température

Un cycle de chauffage-refroidissement à **250 °C** n'induit que très peu de déformation résiduelle. Cependant, la pierre calcaire EUV se distingue des autres pierres avec une valeur nettement supérieure (0,12 %).

Cela est d'autant plus prononcée pour un chauffage à **500 °C**, où une déformation positive résiduelle de 1,11 % est obtenue pour cette pierre. Le changement brusque de cinétique de déformation observée vers 400 °C semble produire une fissuration avancée au sein du matériau. En comparaison, MX qui vient en second dans l'ordre décroissant des déformations résiduelles, n'affiche que 0,33 %, tandis que les autres calcaires oscillent entre 0,20 et 0,30 %. Le grès des Vosges GR, lui, n'est que très peu sensible et sa déformation thermique est quasi-réversible à 500 °C.

Après un cycle à **750 °C**, plusieurs éléments se dégagent : la pierre calcaire EUV continue d'afficher une déformation résiduelle très importante (2,00 %), et la pierre MA se démarque des autres calcaires, avec une nette augmentation de sa valeur (1,00 %). Le premier pic détecté (642 °C) sur l'évolution du coefficient de dilatation thermique peut expliquer le développement soudain d'un endommagement irréversible du matériau. Il en est de même pour les pierres contenant du quartz, GR et MX, qui voient une brusque expansion du minéral à 573 °C, pouvant causer de la microfissuration. Ainsi, GR présente enfin une certaine déformation résiduelle de l'ordre de 0,40 %. Les trois pierres calcaires poreuses, MI, MX et SA se situent dans des valeurs légèrement supérieures (~ 0,50 %). Après ce palier de température, la pierre calcaire LS apparaît comme la moins sensible thermiquement avec la plus faible déformation résiduelle (0,26 %).

Le dernier palier de température, associé au plus haut niveau thermique testé (**1050 °C**), amène des déformations résiduelles non plus positives mais négatives pour les pierres calcaires, à l'exception de MA. En effet, la perte de masse importante (44 %) résultant de la décomposition de la calcite, conduit à un retrait plus ou moins prononcée selon la pierre. LS qui était jusque-là peu sensible au vu de ses valeurs de déformations résiduelles, affiche après refroidissement une contraction relativement élevée (2,85 %) en comparaison aux autres calcaires (1,72 % pour SA ; 1,20 % pour MI ; 0,90 % pour EUV ; 0,36 % pour MX) plus poreux, et qui ont pu de ce fait compenser/absorber la dilatation. GR qui présente la spécificité d'avoir une déformation quasi-stable après 573 °C, ne voit sa valeur de déformation résiduelle que très peu changer : 0,40 % après 750 °C et 0,62 % après 1050 °C.

Il convient de noter qu'une exposition à un niveau de température permettant le début de la décomposition de la calcite (au-delà de 700 °C), et donc l'apparition de chaux, va apporter une instabilité certaine de l'échantillon au cours du temps, après refroidissement. Si les résultats discutés précédemment montrent une contraction lors de la phase de refroidissement, expliqué par une importante perte de masse, une exposition à l'humidité contenue dans l'air ambiant va entraîner la formation de portlandite, à travers la réhydratation de la chaux obtenue. Ce

processus est généralement associé et suivi d'une forte expansion volumique, augmentant la densification de fissuration de l'échantillon (cf. Figure V.1-9).

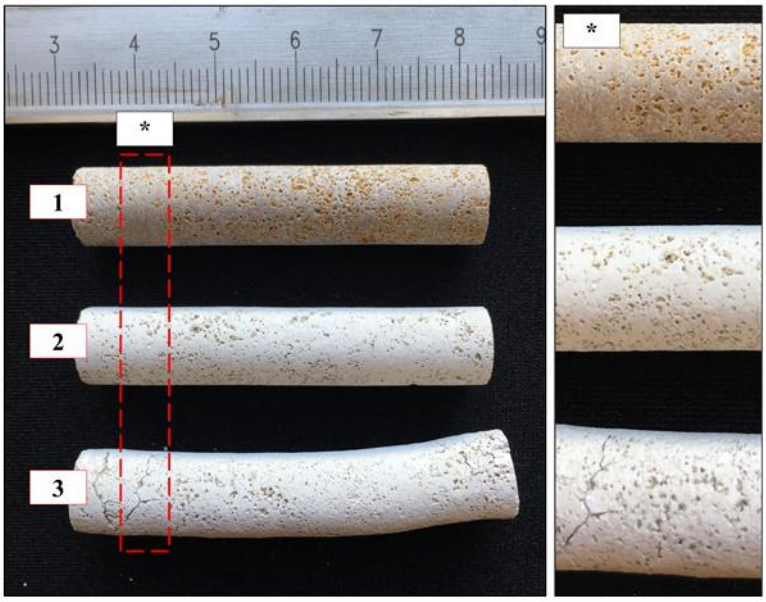


Figure V.1-9 - Echantillons de MA à différents états : (1) intact ; (2) après chauffage à 500 °C ; (3) après chauffage à 1050 °C, puis exposition à l'air ambiant (3 jours)

V.1.3. Evolution des propriétés thermiques : λ, C_P, D

Les essais Hotdisk réalisés selon la méthode décrite dans la partie III.3.4.1 ont permis la détermination de l'évolution des propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique massique, diffusivité thermique) au cours d'un chauffage à 600 °C (cf. Figure V.1-10).

Une élévation de la température entraîne une diminution de la **conductivité thermique** de l'ensemble des pierres étudiées. L'évolution relative de ce paramètre thermique se fait sous forme d'exponentielle et présente des pertes de l'ordre de 20 à 30 % à 200 °C, et d'environ 40 à 55 % à 600 °C. Deux éléments susceptibles d'expliquer cette variation peuvent être avancés. Premièrement, une partie de la diminution de la conductivité est en lien avec la nature propre du matériau, et ce indépendamment de l'état de fissuration : les minéraux tels que la calcite, le quartz ou la dolomite deviennent moins conducteurs au cours d'une élévation de la température. En effet, une chute significative de 30-40 % est observée à 300 °C, malgré un endommagement relativement modéré à ces températures. Deuxièmement, le développement de la microfissuration du matériau à travers la création de nouveaux vides et de discontinuités, conduit à amplifier ces pertes selon l'intensité de l'endommagement. Cet endommagement est lié aux contraintes thermiques générées par l'expansion volumique des minéraux constitutifs, et est amplifié par des phénomènes de dilatation thermique différentielle dans le cas de matériaux polyphasiques (MA, GR, MX). L'augmentation de porosité induite entraîne alors une chute de la conductivité

thermique. Le calcaire EUV, qui apparaît jusqu'à présent comme la pierre la plus sensible à la température (au vu de sa forte dilatation thermique, et d'une déformation résiduelle importante), affiche la plus forte diminution relative de conductivité thermique. Par ailleurs, il est généralement admis que la diminution de la conductivité thermique en fonction de la température est d'autant plus forte que sa valeur initiale est importante : c'est le cas de MA et GR, avec des valeurs initiales supérieures à 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$, qui présentent des pertes absolues les plus élevées.

La **chaleur spécifique massique** des pierres augmente progressivement et quasi-linéairement avec une élévation de température (cf. Figure V.1-10-b). Les mêmes raisons que celles explicitées ci-avant peuvent expliquer la variation de de ce paramètre. Ainsi, l'accroissement des valeurs causée en partie par l'endommagement du matériau, et de fait par l'augmentation de la porosité des pierres s'explique par les valeurs de chaleur spécifique beaucoup plus élevées dans l'air que dans la matière (C_P = 1005 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ pour l'air sec, contre une valeur à l'état sain située autour de 800-850 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ pour la calcite). L'augmentation relative plus importante de MA à 600 °C, qui est triplée contrairement aux valeurs doublées des autres pierres à cette température, est à nuancer au vu de l'évolution des valeurs absolues.

L'évolution relative de la **diffusivité thermique** des pierres suit une tendance de décroissance exponentielle, tout comme la conductivité thermique, mais affiche une cinétique de diminution plus importante : une perte relative de 30-40 % à 200 °C, pour atteindre 60 à 80 % à 600 °C.

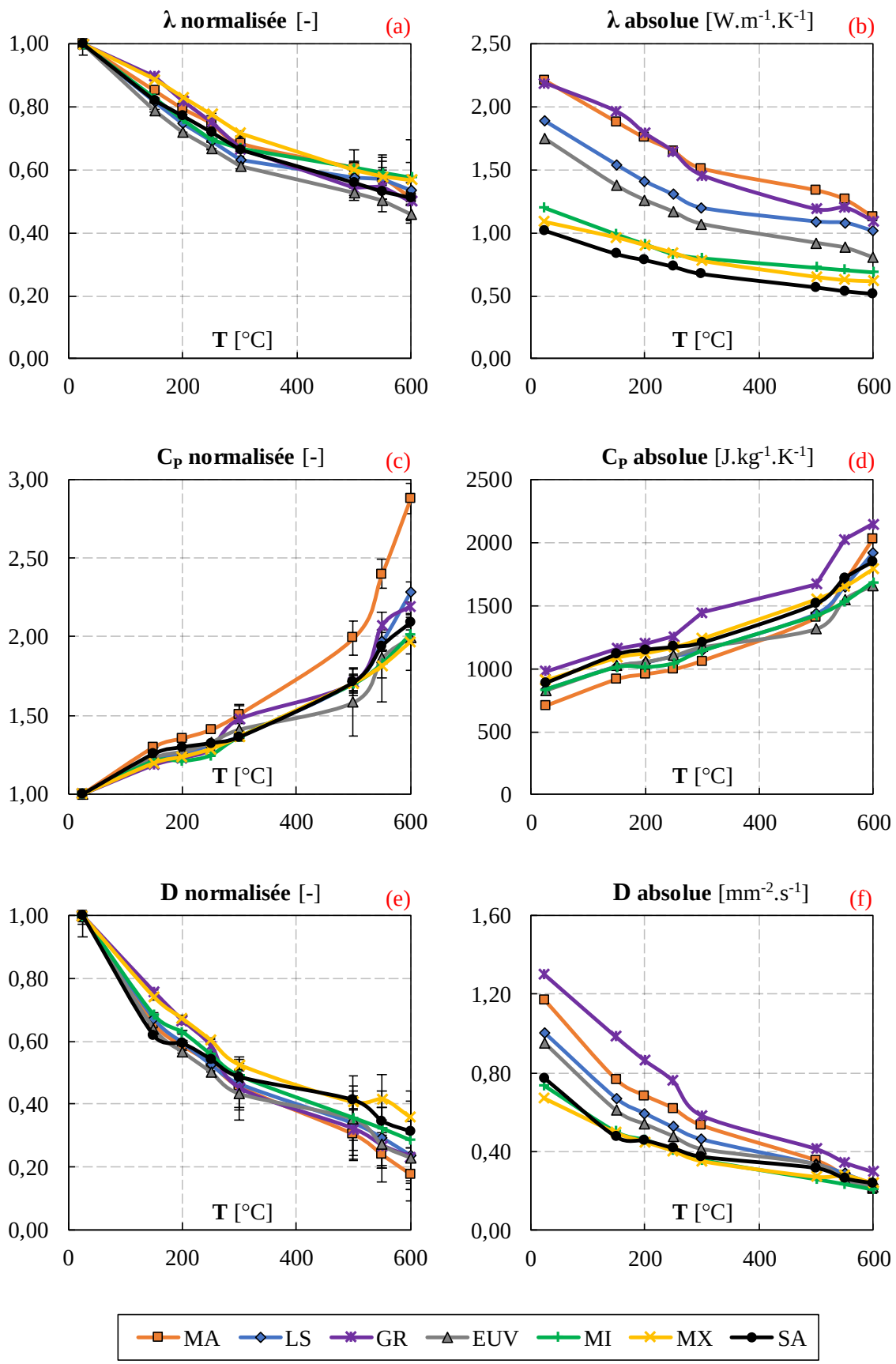


Figure V.1-10 - Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température : (a), (b) Conductivité thermique ; (c), (d) Chaleur spécifique massique ; (e), (f) Diffusivité thermique

V.1.4. Réponse thermique des éprouvettes

L'évolution de la différence de température entre la surface et le centre de l'éprouvette pour l'ensemble des pierres étudiées, en fonction de la température de surface de l'échantillon, pour un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C, est présentée dans la Figure V.1-11. Comme énoncé dans la partie III.3.5.3, la répétabilité des mesures est vérifiée sur trois échantillons cylindriques (8 × ϕ4 cm) par pierre, et seule la courbe la plus représentative des trois est exposée.

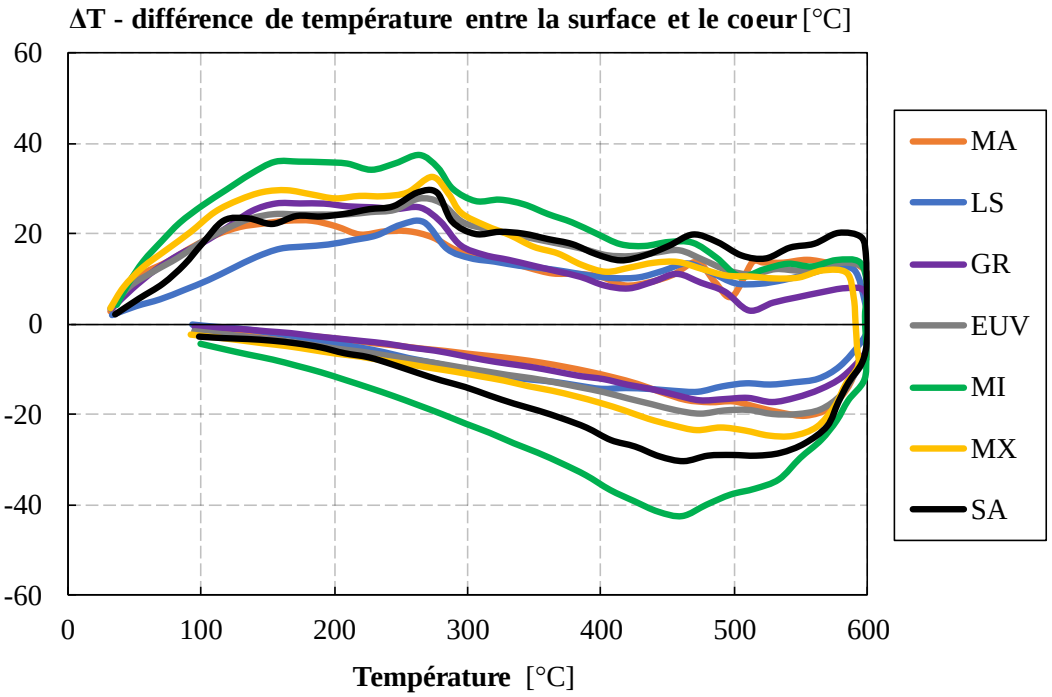


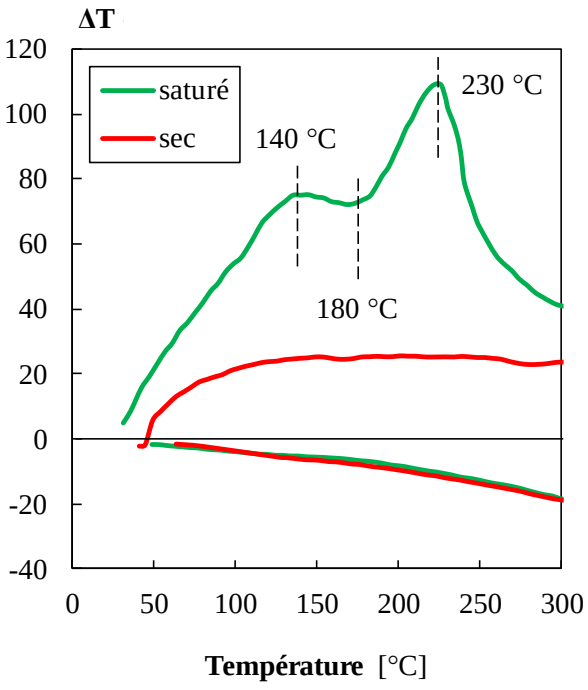
Figure V.1-11 - Evolution de la différence de température entre la surface et le centre d'une éprouvette cylindrique (8 × φ4 cm) chauffée à 4 °C.min^{-1}, en fonction de la température de surface

L'allure générale de l'évolution de la différence de température entre la surface et le cœur de l'échantillon, est similaire pour les différentes pierres. Du début du chauffage et jusqu'à environ 130 °C, on observe une augmentation progressive de la différence de température pour atteindre un palier stable, suivi d'un léger pic à 230 °C.

L'écart d'amplitude entre les valeurs de différence de température affichées par les pierres est régi par la diffusivité thermique du matériau, elle-même liée à la conductivité thermique. Ainsi, la pierre calcaire LS de faible porosité et de conductivité thermique relativement élevée (1,90 W.m^{-1}.K^{-1}) se positionne avec la plus faible valeur de différence thermique durant cette première phase. Au contraire, la pierre calcaire MI de conductivité thermique plus faible (1,20 W.m^{-1}.K^{-1}) présente une différence de température stabilisée à 36 °C à la fin de cette première phase. Néanmoins, la hiérarchisation logique et attendue des valeurs de différence de température

selon la conductivité thermique des pierres (MA/GR, LS/EUV, MI/MX/SA) n'est pas observée clairement.

Ensuite, un léger pic positif survient dès 230 °C, et atteint sa valeur maximale vers 260 °C pour l'ensemble des pierres. A ce stade, deux explications plausibles peuvent être avancées. Premièrement, on peut émettre l'hypothèse de la fusion d'un constituant chimique contenu dans la colle époxy, utilisée pour fixer la position du thermocouple en surface et au centre de l'échantillon de pierre. Deuxièmement, ce pic dû à une réaction endothermique, consommatrice de chaleur, pourrait être attribué à la réaction de consommation de chaleur latente, liée au départ d'une faible quantité d'eau possiblement présente dans l'échantillon. Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, deux échantillons d'une même pierre (LS) mais à des états hydriques différents, ont été soumis à un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C. Un échantillon était totalement saturé en eau pendant 48 heures, tandis que le second défini comme totalement sec, après un passage à l'étuve (90 °C) pendant deux semaines. Le résultat obtenu est exposé dans la Figure V.1-12 : l'échantillon sec présente une légère augmentation progressive de la différence de température puis une stabilisation, tandis que la pierre saturée affiche un large pic endothermique entre 180 et 250 °C, avec un maximum en 230 °C. Dans ce cas-ci, l'hypothèse de la réaction de consommation de chaleur latente, liée au départ d'eau est donc vérifiée : 230 - 110 = 120 °C. Au contraire, ces derniers résultats permettent de rejetter la seconde hypothèse pour le cas de la Figure V.1-11, où la température de fusion de l'eau est bien plus basse que celle observée : 260 - 20/40 = 220/240 °C.



$T_{surface}$ [°C]	ΔT [°C]	
	sec	saturé
140	25	80
180	25	78
230	25	110

Figure V.1-12 - Influence de l'état hydrique de l'échantillon sur la différence de température entre la surface et le centre - exemple avec LS

Après ce pic, la différence de température tend à se stabiliser, voir même diminuer légèrement jusqu'à la température cible de 600 °C. Ce palier maintenu pendant une heure permet l'homogénéisation complète de la distribution de la température au sein de l'échantillon. Par la suite, les valeurs d'évolution de la différence de température sont inversées : les températures en surface refroidissent plus rapidement qu'au cœur de la pierre. Les valeurs maximales de différence thermique observées pendant la phase de chauffage sont retrouvées pendant la phase de refroidissement. Les pierres poreuses **MI**, **MX** et **SA**, faiblement conductrices (1,00-1,20 $W.m^{-1}.K^{-1}$), se démarquent des autres pierres (**MA**, **LS**, **GR**, **EUV**), toutes dans la même gamme de porosité totale (N_T ~ 10-15 %) et de conductivité thermique (1,80-2,20 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

V.1.5. Conclusion

L'objectif de cette première sous-partie était d'investiguer le comportement à chaud des différentes pierres de construction étudiées dans cette thèse. L'identification des mécanismes élémentaires au cours du chauffage sur les processus thermo-chimiques, thermo-physiques, et sur la déformation thermique a été abordée.

Pour se faire, des analyses ATG-DSC ont été réalisées jusqu'à 1000 °C. Ainsi, la nature minéralogique des pierres apparaît comme un élément prépondérant vis-à-vis de leur stabilité chimique lors d'une exposition à de hautes températures. Les pierres calcaires contenant exclusivement de la calcite ont présenté une perte de masse, initiée dès 700 °C et qui aboutit à 44 % à 930 °C, lors de la fin de la réaction de décarbonatation. La dolomite, minéral secondaire dans la pierre MA, déjà identifiée lors des analyses DRX, a témoigné d'une perte de masse plus précoce liée à sa décomposition. La présence de quartz dans le grès des Vosges GR, mais aussi en plus faible quantité dans les pierres calcaires (MA, MX) a été identifiée par des pics endothermiques à 573 °C, mais n'a conduit à aucune perte de masse. Enfin, la pierre calcaire EUV a affiché une légère perte de matière dès 370 °C, explicable par la combustion d'une faible quantité de matière organique.

Une large campagne expérimentale traitant de la déformation thermique d'éprouvettes de pierres, soumises à différents cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 1050 °C, a été conduite à l'aide d'un dilatomètre équipé d'un mini-four. L'évolution de la déformation au cours du chauffage et refroidissement a mis en avant l'influence de différentes propriétés intrinsèques comme la composition minéralogique, la porosité initiale, la texture, la taille des grains et leur agencement. Ainsi, deux pierres distinctes mais définies toutes deux comme calcaires, témoignent de valeurs de déformation bien différentes : c'est le cas, par exemple, de la pierre EUV avec une dilatation observée, trois fois supérieure à celle de MI. La nature minéralogique de la pierre est primordiale vis-à-vis de l'évolution de la déformation au cours d'une exposition à de hautes températures. Une pierre polyphasique contenant plusieurs types de minéraux affiche une probabilité plus importante d'être confrontée à des dilatations thermiques différentielles. Ceci

s'explique logiquement par le fait que les différents minéraux ne présentent pas le même comportement mécanique lors d'une élévation de température : la calcite se dilate selon un axe cristallographique précis, et se contracte dans le cas inverse, tandis que le quartz affiche une dilatation thermique nettement supérieure. L'analyse et la quantification de la déformation résiduelle obtenue après différents niveaux de température a permis la classification de ces différentes pierres de construction selon leur sensibilité à de hautes températures. Ainsi, la pierre calcaire EUV apparaît de loin, comme la plus sensible : constituée de larges grains pluri-millimétriques et d'une faible phase liante, mais aussi contenant de la matière organique en petite proportion, cette pierre se dilate amplement et affiche des déformations irréversibles importantes, et ce même à des niveaux de température relativement faibles. Au contraire, les pierres à forte porosité (MI, MX et SA) acceptent plus aisément la libre dilatation des grains. Ainsi, la pierre calcaire MI, minéralogiquement monophasique (calcite), et présentant une très faible taille de grains, et une phase liante homogène et compacte (matrice micritique), se classe comme la pierre calcaire la plus stable thermiquement. La pierre calcaire LS témoigne elle aussi d'une bonne stabilité mais se présente néanmoins comme beaucoup plus endommagée au-delà de 1000 °C. La pierre calcaire MA, très peu poreuse, et constituée de calcite, dolomite et quartz affiche un développement de l'endommagement plus prononcée, dès 578 °C, et qui s'accentue avec des problèmes de déformations thermiques différentielles, liées à des transformations thermo-chimiques opérant à des températures différentes. Enfin, la pierre siliceuse GR se distingue des calcaires et présente une stabilité thermique satisfaisante, avec notamment des valeurs de déformation irréversible très faibles par rapport à celles affichées par les pierres calcaires.

La détermination expérimentale des propriétés thermiques lors de la phase de chauffage, a permis d'établir l'influence de différents niveaux de hautes températures sur l'évolution de la conductivité thermique, chaleur spécifique et diffusivité thermique. L'évolution de ces propriétés en fonction de la température (diminution de la conductivité et diffusivité, et augmentation de la chaleur spécifique) témoigne d'un endommagement du matériau à travers une augmentation de la porosité et de la fissuration. Les résultats obtenus sont en bonne adéquation avec l'étude dilatométrique qui a amené une hiérarchisation des différentes pierres selon leur degré de sensibilité à de hautes températures.

En complément des essais Hotdisk réalisés à chaud, l'obtention de l'évolution des températures en surface et au coeur de l'échantillon a été rendu possible grâce à l'instrumentation d'éprouvettes avec des thermocouples. Ainsi, l'établissement du gradient thermique pour l'ensemble des pierres étudiées pour un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C, a souligné l'influence de la conductivité thermique initiale de la pierre sur l'évolution de cette différence de température. Une fois de plus, la composition minéralogique et la porosité interviennent fortement, étant donné que ces deux paramètres conditionnent la valeur de conductivité thermique de la pierre.

Enfin, cette première sous-partie fournit les paramètres d'entrée de la modélisation numérique, abordée dans la sous-partie V.3. De ce fait, les paramètres relatifs aux propriétés thermiques (coefficient de dilatation thermique linéaire, conductivité thermique, chaleur spécifique volumique) sont présentés en fonction de la température, et peuvent être intégrés à la simulation numérique.

La prochaine sous-partie V.2 présente désormais l'influence de différents niveaux de hautes températures, à travers des cycles de chauffage-refroidissement, sur l'évolution des propriétés résiduelles, après refroidissement.

V.2. Evolution des propriétés résiduelles après refroidissement

V.2.1. Observations visuelles à l'échelle macroscopique

La Figure V.2-1 synthétise l'influence d'une exposition à différents niveaux de hautes températures à travers des cycles de chauffage-refroidissement sur l'aspect visuel des échantillons à l'échelle macroscopique. Ainsi, une photographie d'une éprouvette saine est comparée à des images d'éprouvettes après refroidissement et sortie du four, pour les quatre traitements thermiques considérés (200, 400, 600 et 800 °C). Seule l'évolution des pierres calcaires **MA**, **LS**, **EUV**, **MX** et **SA** apparaît dans cette plaquette photographique. Cependant, l'analyse du changement de couleur et l'étude statistique de la fissuration de l'ensemble des pierres, discutés respectivement dans les parties I.2.2 et V.2.7.1, viennent compléter l'observation de l'endommagement à l'échelle microscopique (cf. V.2.5.3).

Un cycle de chauffage-refroidissement à **200 °C** n'induit aucune fissuration visible à l'oeil nu, ni même un changement de couleur. Une exposition à **400 °C** amène un changement de couleur clairement observable pour les pierres MA, EUV, MX et SA. Une teinte rougeâtre/brune apparaît en surface des éprouvettes, mais est aussi retrouvée au coeur des échantillons (cf. Figure V.2-2-a). Après chauffage à **600 °C**, un assombrissement généralisé de l'échantillon est observé et met en arrière-plan la teinte brune. De larges réseaux de fissures sont présents sur l'ensemble des pierres chauffés à **800 °C**. Une couleur blanchâtre apparaît à la surface des échantillons, et correspond à une fine couche de quelques millimètres enveloppant latéralement l'éprouvette. Néanmoins, le coeur de l'échantillon conserve la couleur sombre apparue lors d'une exposition à 600 °C (cf. Figure V.2-2-b,c). L'ensemble des pierres calcaires affiche cette caractéristique.

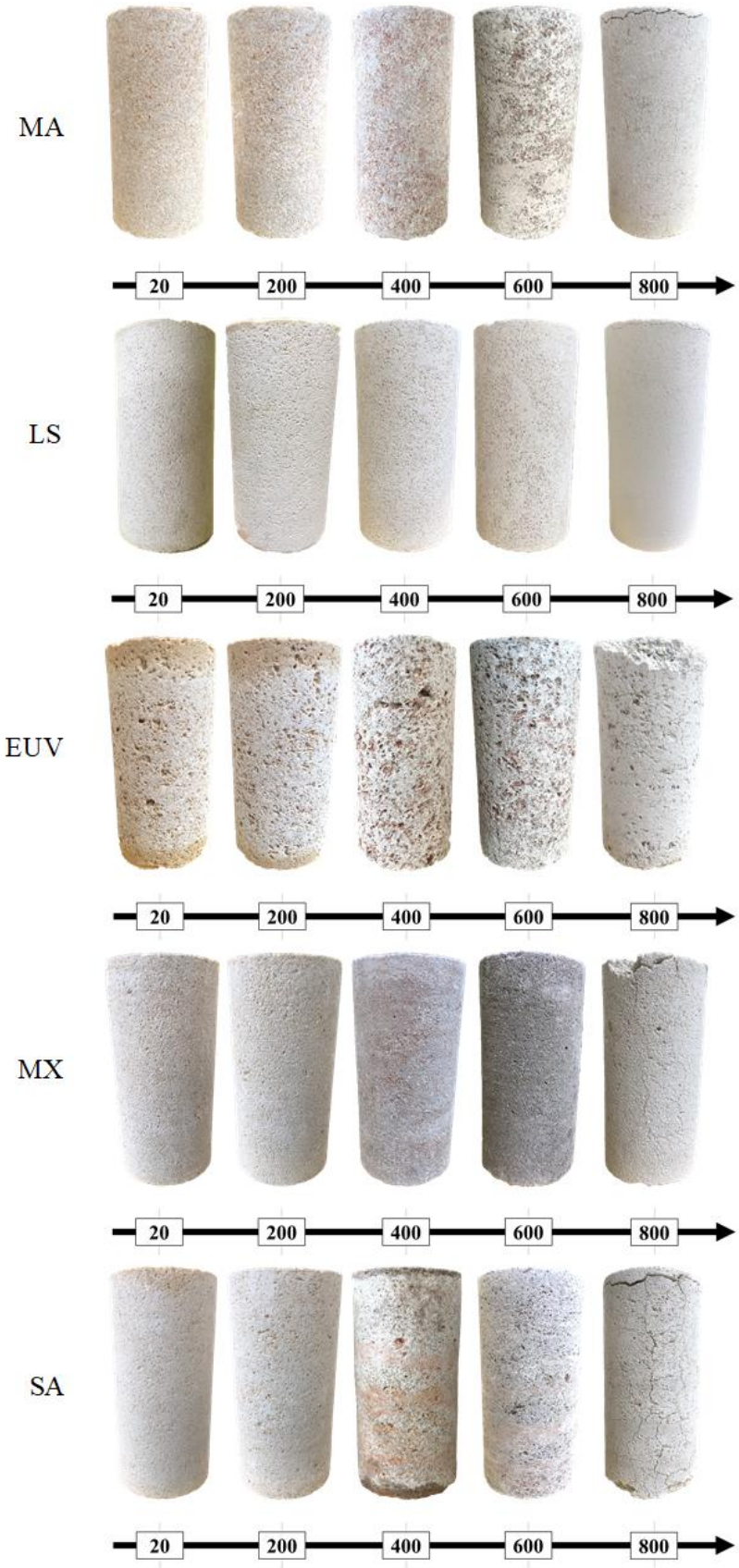


Figure V.2-1 - Aspect visuel des échantillons après les différents cycles de chauffage-refroidissement : illustration du changement de couleur et de la fissuration

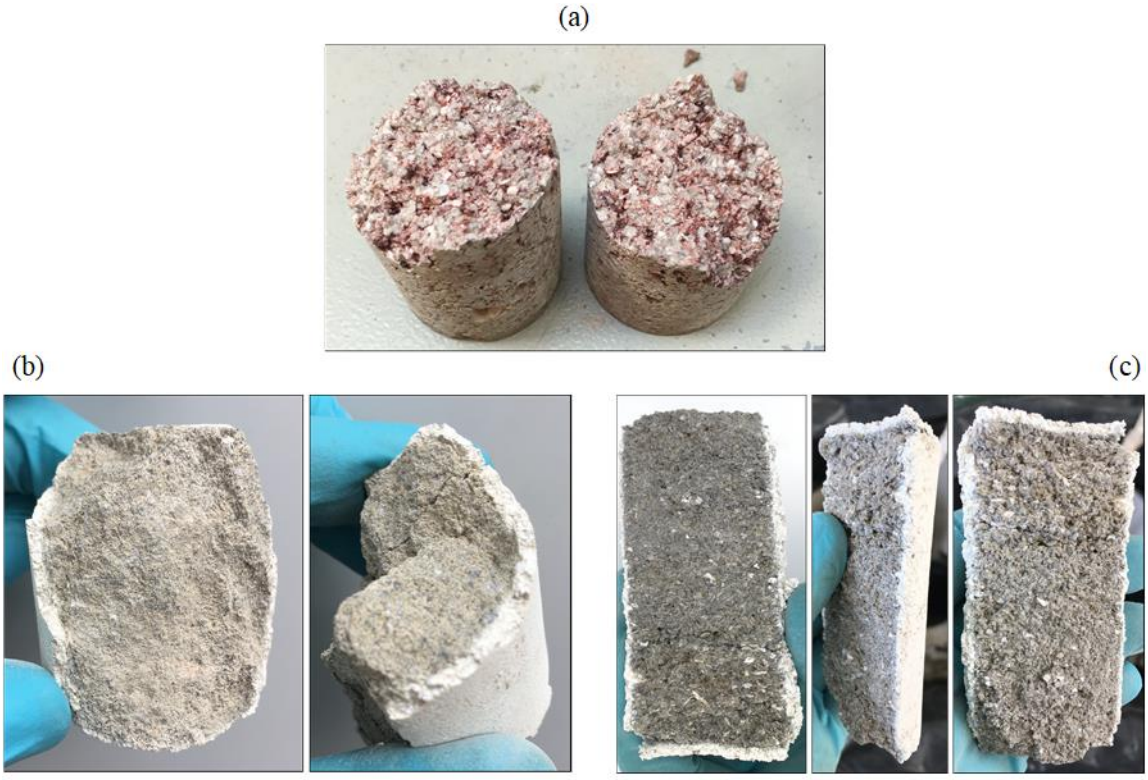


Figure V.2-2 - Echantillons après un cycle de chauffage-refroidissement : (a) EUV après 400 °C ; (b) LS après 800 °C ; (c) EUV après 800 °C

V.2.2. Analyse des changements de couleur détectés

Une synthèse des changements de couleur observables en surface des échantillons avant, et après les différents cycles de chauffage-refroidissement est présentée dans la Figure V.2-3. Ces mini-surfaces cubiques correspondent à une aire de 2 × 2 cm², et sont représentatives de la surface globale des échantillons de pierre.

La teneur hydrique de l'échantillon peut présenter une influence plus ou moins importante sur la perception visuelle de la couleur, et donc sur les trois paramètres colorimétriques a*, b*, L*. La Figure V.2-4 illustre ce phénomène sur une pierre calcaire MX, en comparant son état de surface à l'état initial, et après des chauffages à 200, 400 et 600 °C. Une différence notable est observable entre un même échantillon à l'état sec et à l'état humide.

Il a donc été réalisé des mesures à l'aide d'un colorimètre, selon le protocole défini dans la partie III.3.6, sur trois échantillons pour chaque type de pierre, à l'état sec et à l'état humide, et ce après les différents traitements thermiques subis. L'état humide correspond à une mise en contact de l'échantillon dans de l'eau pendant 30 minutes. La prise de mesures est ensuite réalisée en s'assurant que l'éprouvette présente toujours une humidité en surface, mais qu'aucune goutte d'eau ne vient perturber la réalisation de la mesure.

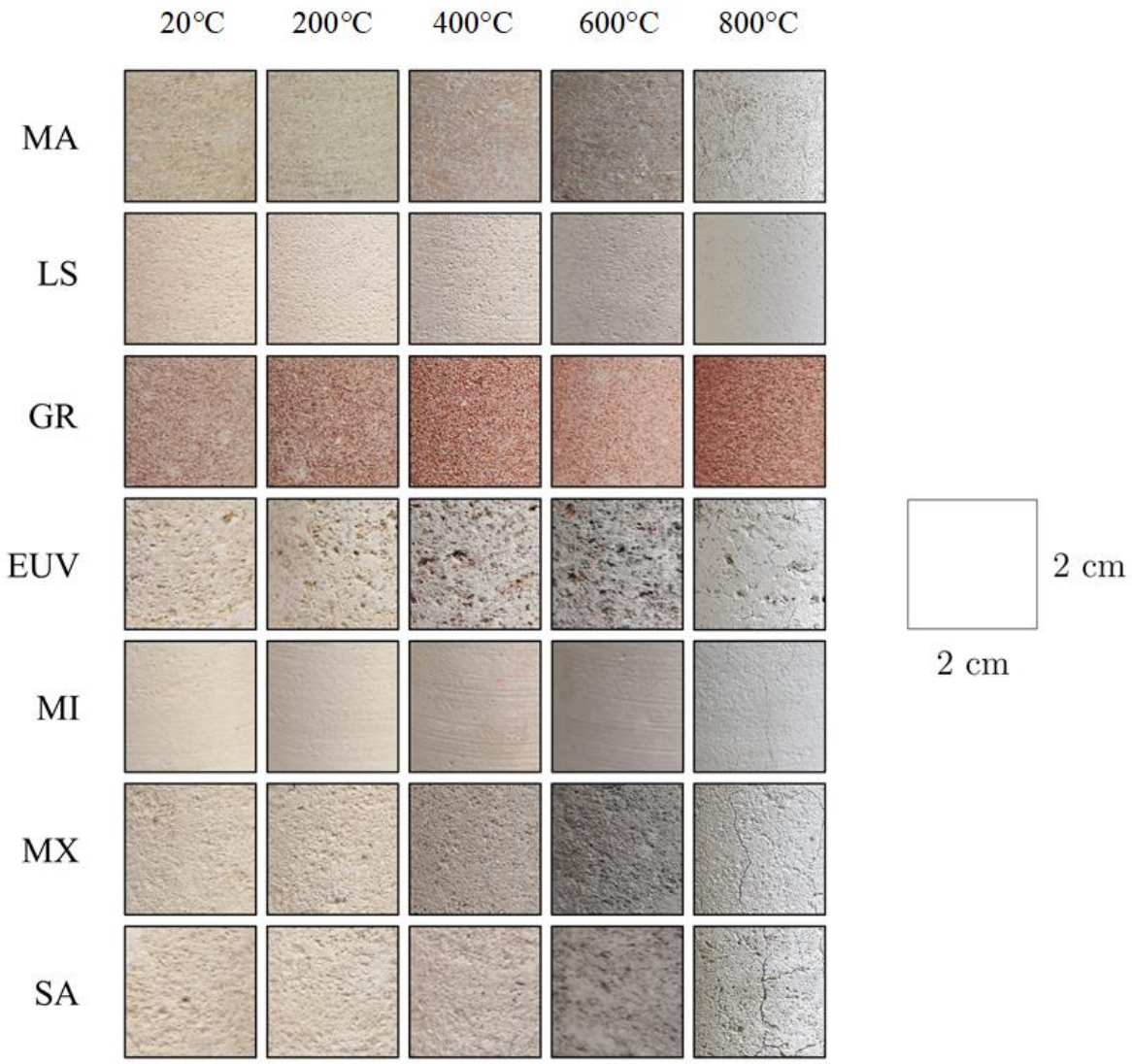


Figure V.2-3 - Synthèse des changements de couleur observables après les différents cycles de chauffage-refroidissement - état sec

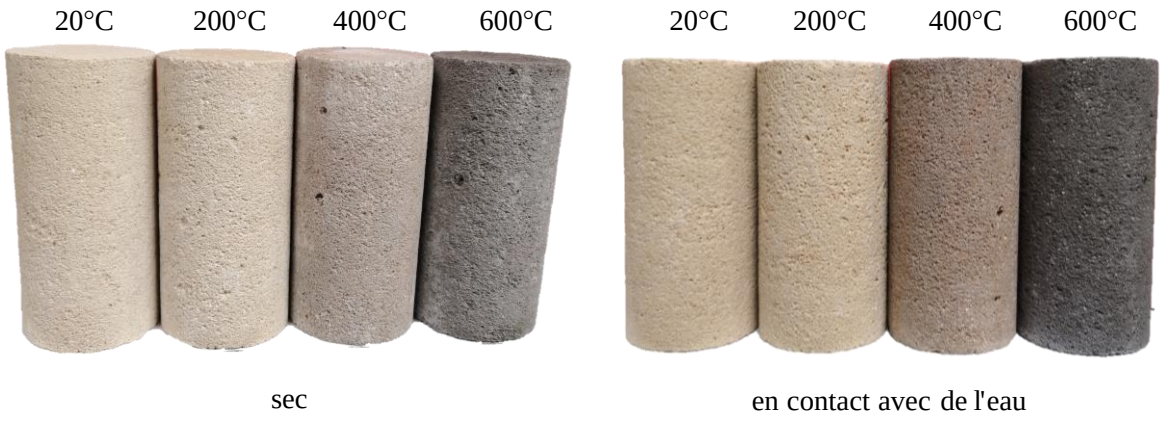


Figure V.2-4 - Comparaison de la couleur surfacique d'échantillons sains et chauffés à différents états hydriques : exemple avec la pierre calcaire MX

La Figure V.2-5 détaille, individuellement pour chaque pierre, l'influence de cycles de chauffage-refroidissement sur l'évolution des paramètres colorimétriques a*, b* et L*, selon la teneur hydrique de l'échantillon (état sec et état humide). Pour une meilleure représentation graphique, les paramètres a* et b* sont affichés selon l'axe vertical principal, allant de 0 jusqu'à 25 pour l'ensemble des pierres, tandis que le troisième paramètre L*, s'étalant de 0 à 100, est lui présenté sur un axe vertical secondaire.

Comme discuté dans le Tableau III.3.6 de la partie III.3.6, chacun de ces trois paramètres colorimétriques renseigne sur le positionnement relatif par rapport à une teinte. Le paramètre a* correspondant à une orientation vert-rouge, le paramètre b* à une orientation bleu-jaune tandis que le noir et le blanc s'oppose à travers l'échelle de clarté, ou de luminescence L*. Dans notre cas, les valeurs des paramètres a* et b* sont seulement positives et sont donc orientées vers une intensité relative liée respectivement au rouge et au jaune.

Plusieurs tendances pouvant être généralisées à l'ensemble des pierres calcaires apparaissent.

Tout d'abord, un échantillon mis en contact avec de l'eau, va afficher des valeurs de a* et b* supérieures à celles de l'état sec. Au contraire, la valeur de clarté L* est elle, plus faible à l'état humide qu'à l'état sec. En effet, comme observé sur la Figure V.2-4, l'intensité de la couleur est plus forte à l'état humide qu'à l'état sec. Cependant, il est à noter que l'écart constant entre les valeurs de a* et b* entre un état sec et humide (cf. Figure V.2-5), diminue fortement pour afficher des valeurs similaires à partir du palier de 400 °C pour **EUV**, et 600 °C pour le reste des calcaires (**MA**, **LS**, **MI**, **MX**, **SA**).

Concernant l'évolution de ces paramètres (a*, b*, L*) pour les **calcaires**, en fonction de la température (cf. Figure V.2-5), les valeurs de b* sont plutôt stables jusqu'à 200 °C puis diminuent linéairement jusqu'à 800 °C. Cette diminution ne s'opère qu'à partir du palier 400 °C pour la pierre MI. Une élévation de température au-delà de 200 °C, amène donc une réduction de la teinte jaune des pierres. Quant au paramètre a*, stable jusqu'à 400 °C, il diminue lui aussi linéairement jusqu'à 800 °C. Néanmoins, des pics de ce paramètre sont obtenus au palier 400 °C pour les pierres MA et MI, mais aussi de façon moins prononcée pour EUV et MX. Ces pics, sont attribués au **phénomène de rubéfaction**, lié à la présence initiale de goethite, qui en se déshydratant à partir de 250 °C, entraîne l'apparition d'une teinte brune/rougeâtre (cf. équation 1.5 du Chapitre I, mettant en avant la transformation de goethite en hématite). Ce rougissement généralisé de l'échantillon est facilement observable sur la Figure V.2-2-a, représentant une éprouvette de la pierre calcaire EUV après un cycle de chauffage-refroidissement à 400 °C. La clarté, définie à travers le paramètre L*, évolue thermiquement selon deux phases bien distinctes : une légère diminution linéaire jusqu'à 600 °C, puis une nette augmentation au palier de 800 °C. Cette tendance se traduit visuellement par un assombrissement généralisé de l'échantillon,

atteignant son maximum à 600 °C. La décomposition de la calcite, à travers sa réaction de décarbonatation qui opère dès 700 °C, va amener l'apparition de chaux, associée à une couleur blanchâtre plus pure.

Le **grès** des Vosges GR, de nature minéralogique bien différente des calcaires, affiche une couleur rosée à l'état sain, expliquant ainsi sa valeur de a* beaucoup plus élevée. Les paramètres a* et b*, relativement proches à l'état initial, suivent la même tendance et affichent une très légère augmentation en fonction de la température, ceci étant d'autant plus marquée à l'état humide. La diminution de la clarté L* entre 20 et 600 °C, bien que relativement faible, s'amplifie plus fortement à 800 °C, pour présenter la valeur de L* la plus faible parmi l'état sain et après traitements thermiques.

La Figure V.2-6 présente l'évolution en fonction de la température du paramètre ΔE^*, défini comme l'écart colorimétrique entre deux couleurs et calculé par l'équation 3.14 en utilisant les trois paramètres discutés précédemment (a*, b*, L*). En d'autres termes, il traduit quantitativement l'intensité du changement global de couleur.

La réalisation de mesures sur échantillons humides permet une meilleure différentiation des des couleurs dans la plupart des cas (MA, EUV, MX, SA). Les pierres **calcaires** peuvent se diviser en deux sous-groupes présentant une évolution distincte. Tout d'abord, les pierres calcaires **MA** et **EUV** affichent une augmentation continue du paramètre ΔE^*en fonction de la température. Au contraire, les pierres calcaires **LS**, **MI**, **MX** et **SA** présentent une première phase d'augmentation de ΔE^*jusqu'à 600 °C, puis une rupture et diminution nette à 800 °C. En effet, l'apparition d'une couleur blanche pure à 800 °C, apporte un contraste plus flagrant pour les pierres MA et EUV, avec des différences du paramètre L* plus importantes.

L'évolution du paramètre ΔE^*pour le **grès** des Vosges **GR**, n'est pas aussi clair que pour les pierres calcaires. Les mesures réalisées sur échantillons humides affichent une légère augmentation dès le chauffage à 200 °C, puis une stagnation de cette valeur jusqu'à 600 °C. A l'état sec, le paramètre ΔE^*augmente linéairement jusqu'à 400 °C, puis chute et affiche une valeur quasi-nulle à 600 °C, pour ensuite augmenter de nouveau à 800 °C et présenter une valeur proche de celle de 400 °C. De nouvelles mesures sur cette pierre, en s'assurant de la propreté de surface des échantillons, pourraient modifier la tendance observée ici.

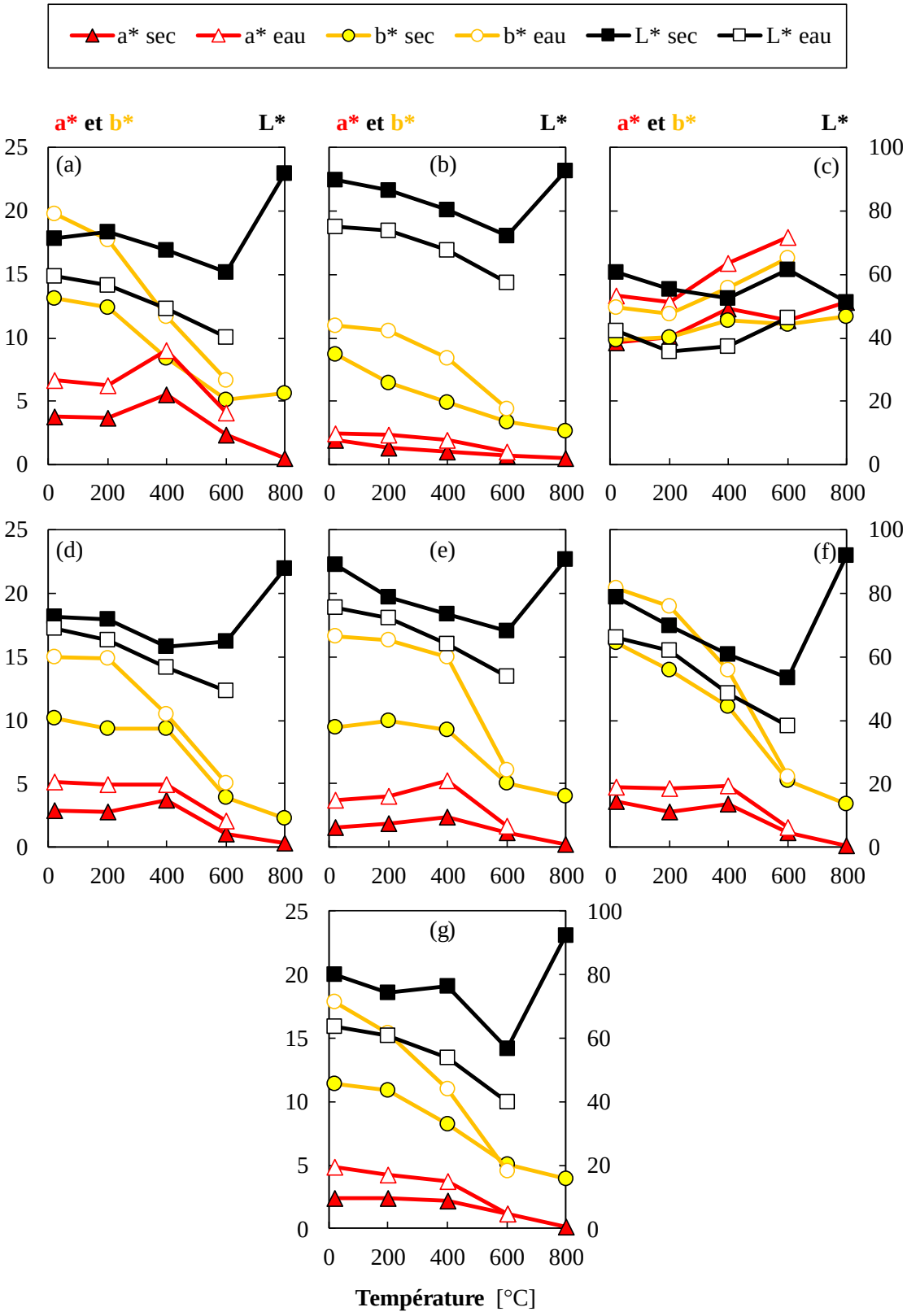


Figure V.2-5 - Evolution des paramètres colorimétriques a, b*, L* en fonction de la température : comparaison des valeurs à l'état sec et saturé*

(a) MA ; (b) LS ; (c) GR ; (d) EUV ; (e) MI ; (f) MX ; (g) SA

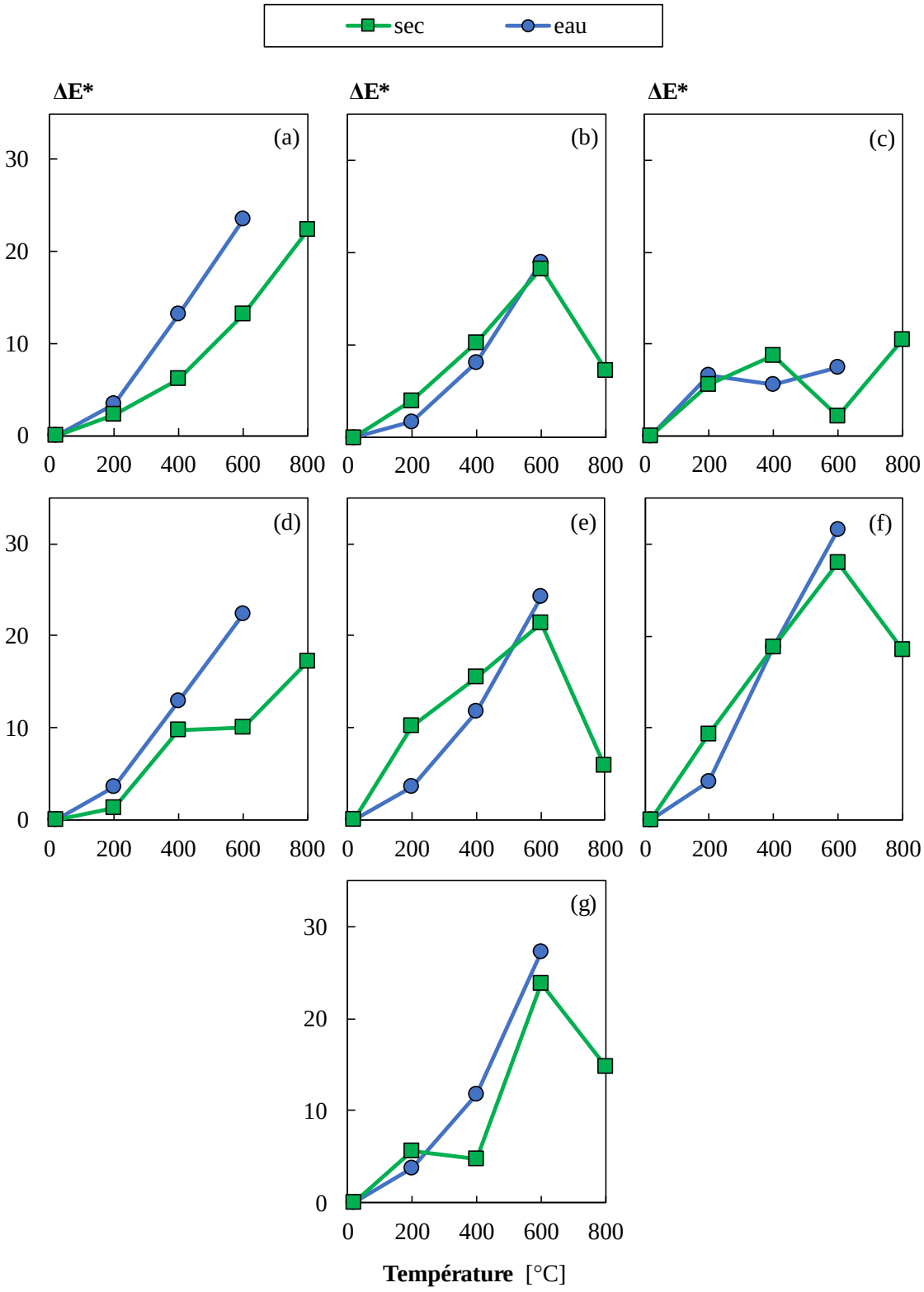


Figure V.2-6 - Evolution du paramètre colorimétrique ΔE en fonction de la température : comparaison des valeurs à l'état sec et saturé*

(a) MA ; (b) LS ; (c) GR ; (d) EUV ; (e) MI ; (f) MX ; (g) SA

L'analyse des changements de couleur des pierres étudiées, liés à des expositions à différents niveaux de hautes températures a permis de mettre en avant plusieurs éléments caractéristiques vis-à-vis de l'évolution des paramètres colorimétriques. Ces informations doivent contribuer à un meilleur diagnostic post-incendie, notamment pour juger du niveau de température atteint par la pierre.

Entre autres, les remarques suivantes sont communes à l'ensemble des pierres calcaires testées :

- une élévation de température entraîne une diminution conjointe des valeurs des paramètres a* et b* ;

- la présence initiale de goethite peut se traduire par l'apparition d'un rougissement (phénomène de rubéfaction) de la pierre dès 250 °C, et correspond à une augmentation du paramètre a*, équivalent à une différence Δa^* positive (cf. Figure V.2-7). Néanmoins, sa perception visuelle à 400 °C s'efface progressivement et n'est plus clairement identifiable à 600 °C ;

- la disparition des teintes de couleur (diminution de a* et b*) s'accompagne d'un assombrissement de la pierre, c'est-à-dire d'une diminution progressive du paramètre L* jusqu'au début de la réaction de la décarbonatation de la calcite à 700 °C ;

- la création de chaux, à travers la décomposition de la calcite, amène à un blanchissement de la pierre (augmentation nette de L*). De plus, il est intéressant de noter que toute pierre calcaire, peu importe sa couleur originelle, affiche dès 800 °C une valeur de clarté L* qui tend à se stabiliser autour de 91,26 ± 1,64 (cf. Figure V.2-8) ;

- l'analyse du paramètre ΔE^* n'apporte que peu d'informations qualitatives, et l'étude conjointe mais séparée de l'évolution des paramètres a*, b* et L* s'avère davantage intéressante.

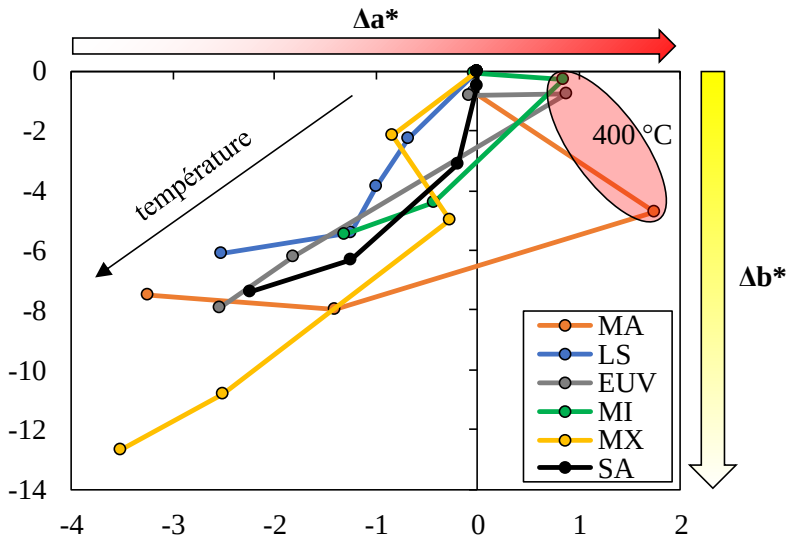


Figure V.2-7 - Représentation schématique de l'évolution des différences des paramètres Δa et Δb* des pierres calcaires, en fonction de la température*

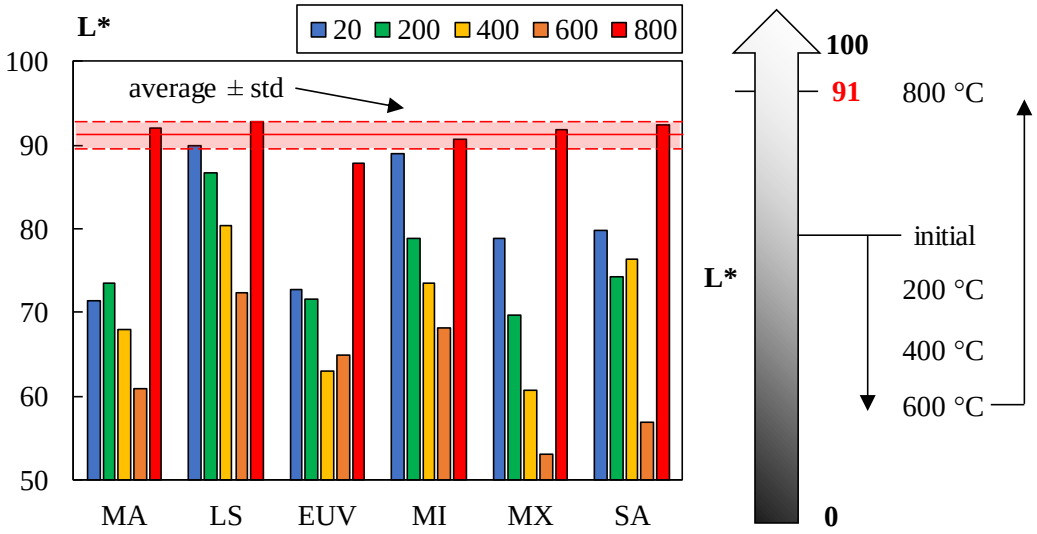


Figure V.2-8 - Représentation schématique de l'évolution du paramètre L des pierres calcaires, en fonction de la température*

V.2.3. Modifications de la composition minéralogique

Une description minéralogique des pierres étudiées à l'état sain est présentée dans la partie IV.1.1.3. Des échantillons de ces pierres après les différents cycles de chauffage-refroidissement ont été analysés par DRX pour mettre en avant la modification de la composition minéralogique. Les diffractogrammes des pierres après traitements thermiques sont comparés à ceux de l'état initial dans la Figure V.1-9.

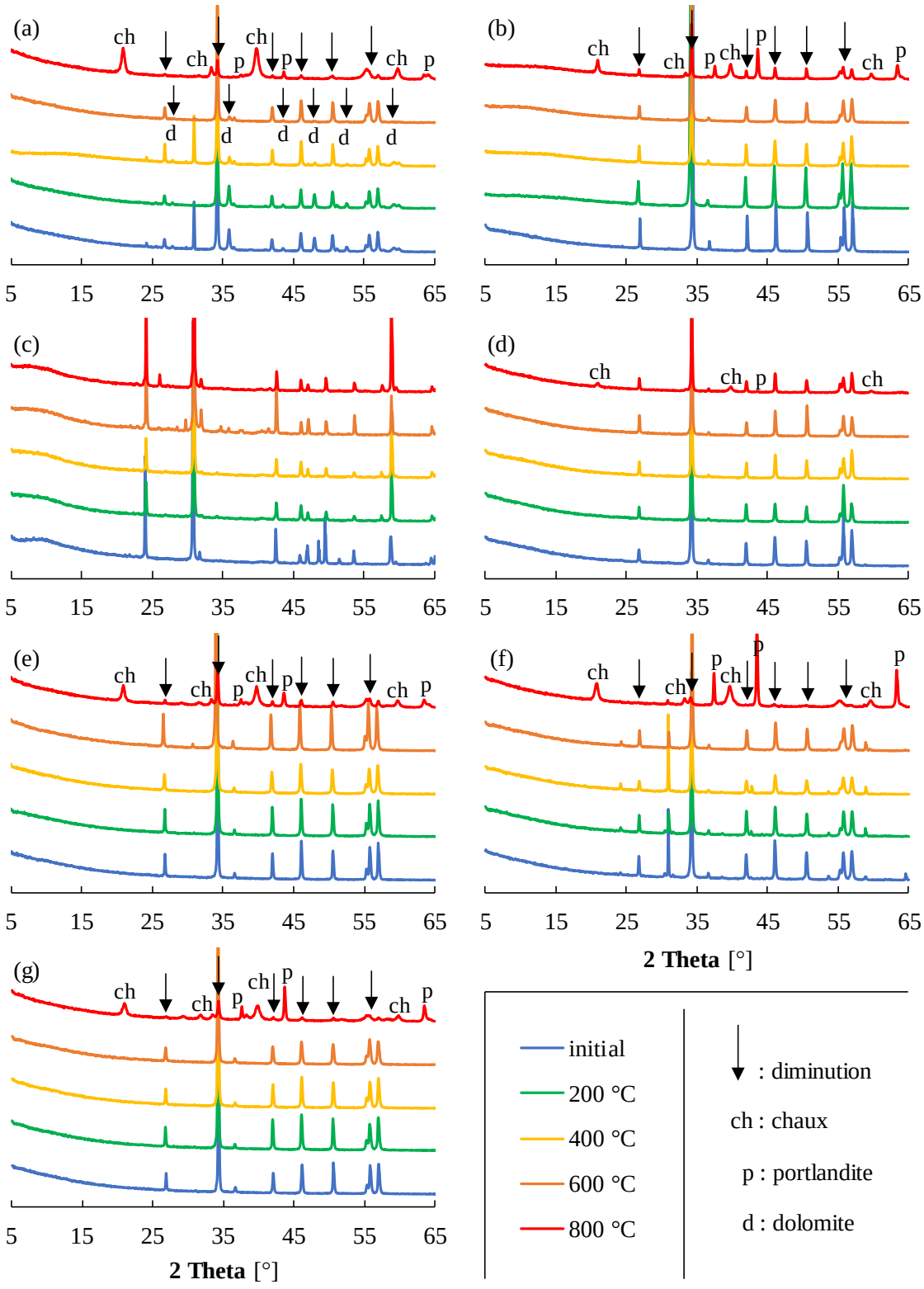


Figure V.2-9 - Diffractogramme des rayons X après les différents cycles de chauffage-refroidissement

(a) MA ; (b) LS ; (c) GR ; (d) EUV ; (e) MI ; (f) MX ; (g) SA

Une exposition à des cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 600 °C n'a que très peu d'influence sur la modification minéralogique des pierres calcaires. En effet, les diffractogrammes des échantillons traités jusqu'à 600 °C ne présentent aucun changement par rapport à ceux des pierres saines. Une exception est à noter concernant la pierre calcaire **MA**, qui affiche une diminution des pics associés à la dolomite après le cycle de 600 °C. Effectivement, la réaction de décomposition de la dolomite (cf. équation 1.3 du Chapitre I) peut s'opérer à partir de températures voisines de 600 °C. Ces mêmes pics ont totalement disparus après le cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. Les diffractogrammes de l'ensemble des **pierres calcaires** après ce palier de 800 °C affichent le même constat : une forte diminution des pics de calcite, et l'apparition de nouvelles phases minérales, à savoir la chaux et la portlandite. La présence de portlandite est le résultat de la décarbonatation de la calcite dès 700 °C, suivi d'une hydratation avec l'humidité de l'air ambiant lors du refroidissement. Concernant la chaux, celle-ci correspond au produit issu de la décomposition de la calcite, selon l'équation 1.1 du Chapitre I. De plus, la présence faible de quelques pics de calcite après 800 °C, s'explique par le fait que la réaction de la décarbonatation de la calcite n'est complète qu'à 930 °C (cf. V.1.1).

Les diffractogrammes du **grès** des Vosges **GR** après traitements thermiques demeurent inchangés vis-à-vis de celui à l'état sain. Ceci s'explique par le fait que les analyses DRX sont réalisées à la température ambiante, après refroidissement, et que la transformation α-β du quartz est un phénomène réversible. Ainsi, la transition du quartz n'est pas observée par ces analyses, et la silice qui compose cette pierre se présente sous le polymorphe α sur l'ensemble des spectres DRX. Les essais de dilatométrie thermique linéaire (cf. V.1.2) ont permis de confirmer la réversibilité rapide de cette transition de phase.

Il est important de souligner que la présence d'autres minéraux dans certaines pierres semblent ne pas avoir été identifiés par ces analyses DRX. On peut citer par exemple les minéraux ferreux comme la goethite et les oxydes ferriques tel que l'hématite, révélés par le changement de couleur bien spécifique et communément associé à cette transformation (cf. V.2.2). Leur trop faible quantité peut expliquer leur non-identification, tout comme l'éventualité que les éléments chimiques qui les constituent soient sous d'autres formes éventuellement amorphes [Razafinjato, 2015].

V.2.4. Evolution des propriétés mécaniques

V.2.4.1. Résistance en compression R_C et résistance en traction R_T

L'évolution relative de la résistance en compression et de la résistance en traction des différentes pierres, en fonction de la température, est présentée respectivement dans la Figure V.2-10-a et Figure V.2-10-b.

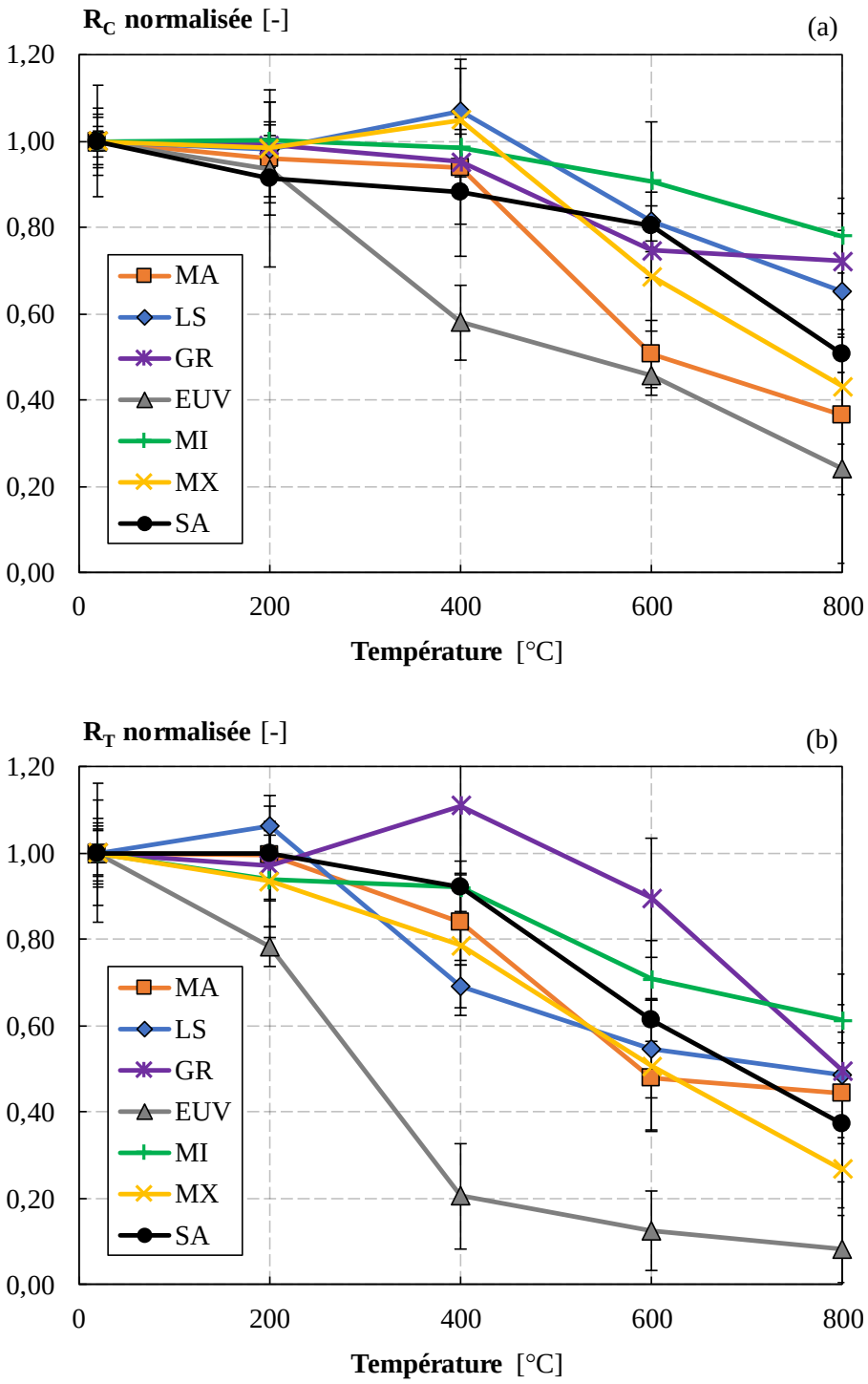


Figure V.2-10 - Evolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction

Les propriétés mécaniques des pierres étudiées ne semblent que peu affectées par un cycle de chauffage-refroidissement à **200 °C**. En effet, celles-ci présentent seulement une perte maximale de 8 %, exceptée la pierre calcaire EUV qui affiche dès lors, une chute conséquente de 20 % concernant la résistance en traction.

Après ce premier palier, la résistance en compression et la résistance en traction témoignent d'une évolution relative légèrement différente. Ainsi, à **400 °C**, la chute de résistance en compression n'excède pas 10 % tandis que la résistance en traction diminue de façon plus significative, entre 10 % et 30 % pour respectivement SA et LS, et encore plus pour le calcaire EUV avec une importante chute de 80 %. Le grès des Vosges GR affiche une légère augmentation (10 %) de sa résistance en traction, bien que la dispersion des valeurs ne permette pas d'apprécier avec certitude cette évolution. Néanmoins, cet élément est retrouvé par d'autres auteurs [Houpert & Homand-Etienne, 1979] qui émettent l'hypothèse selon laquelle la structure de la pierre conditionne ce comportement : la dilatation thermique des grains ne conduit pas dans un premier temps à une densification de fissures mais au contraire, à un matériau plus compact et plus résistant par conséquent.

Aux paliers de **600** et **800 °C**, la tendance d'évolution générale apparaît similaire pour ces deux propriétés mécaniques. GR et la pierre calcaire MI semblent les moins affectées par ces niveaux de haute température : une perte de 20-30 % à 800 °C est à déplorer concernant la résistance en compression, 40-50 % pour la résistance en traction. Au contraire, la pierre calcaire EUV qui apparaît de loin comme la plus sensible à l'élévation de la température, présente à 800 °C des chutes respectives de 75 % et 90 % de résistance en compression et traction.

L'analyse de l'évolution des performances mécaniques au-delà de 400 °C permet une première **classification des pierres** selon leur degré de sensibilité à de hautes températures.

Comme évoqué précédemment, les pierres **MI** et **GR** se définissent comme les plus résistantes. La texture bien spécifique de MI semble lui conférer ce bon comportement mécanique à de hautes températures. En effet, cette pierre à caractère isotrope, composée majoritairement d'une matrice micrite très fine, possède des grains (péloïdes) de très petites tailles. Ainsi, la dilatation thermique absolue est de plus faible amplitude, et associée à une porosité relativement élevée, les grains se dilatent plus librement sans générer fortement de contraintes mécaniques entre les grains. Concernant GR, son bon comportement mécanique au-delà de 600 °C, réside dans le fait qu'une fois la transition de phase du quartz passée (573 °C), sa déformation thermique stagne et n'évolue plus. Son coefficient de dilatation thermique linéaire est alors quasi-nul jusqu'à 1000 °C (cf. Tableau V.1-1).

Viennent ensuite les pierres calcaires **LS** et **SA** qui possèdent une chute de performances mécaniques assez similaire à 600 °C, mais plus prononcée que MI et GR à 800 °C, surtout pour SA. Cette dernière pierre est associée à une moyenne de taille de grains (> 500 µm) bien supérieure à celle de LS (300 µm) et encore plus de MI (< 100 µm). Cette caractéristique liée à la forte présence d'oolithes au sein du matériau peut expliquer cette sensibilité plus avérée. Cela est retrouvée à travers la déformation thermique résiduelle affichée par SA à 750 °C, qui est légèrement supérieure à celle de LS.

Dès 600 °C, les pierres à composition minéralogique polyphasiques **MA** et **MX**, affichent des chutes soudaines des propriétés mécaniques, plus prononcées que le reste des pierres. La présence secondaire de quartz dans ces deux pierres peut être une première explication : l'importante et quasi-instantanée expansion volumique des grains de quartz, résultant de la transition polymorphique de ce minéral à 573 °C, semble amener de fortes inégalités de déformation par rapport à la calcite, ce qui engendre une concentration élevée de contraintes intergranulaires, et qui résulte dans une densification de la microfissuration. De plus, la pierre calcaire MA est composée en grande proportion de dolomite, qui se décompose dès 600 °C : ces minéraux se trouvent alors en phase de contraction tandis que le reste, ceux de calcite, en dilatation. Cela conduit de nouveau à des problèmes de dilatation thermique différentielle augmentant l'état de fissuration de l'échantillon. Les résultats de déformation thermique résiduelle (cf. V.1.2.3) vont dans ce sens, et affichaient une valeur relativement importante pour la pierre MA à 750 °C. De plus, la faible porosité de cette pierre calcaire MA contraint davantage les variations de volume, ce qui peut amener à une densification de fissures plus importante.

Enfin, la pierre calcaire **EUV** est la moins résistante mécaniquement même lors d'une exposition à un niveau de température peu élevée (200 °C). Cette pierre se démarquait déjà des autres en affichant des déformations thermiques résiduelles très importantes, valeurs trois à quatre fois supérieures. La pierre EUV possède une texture exceptionnelle, composée de grains de plus fortes dimensions (pluri-millimétriques) que les autre pierres et souvent en contact direct les uns avec les autres. De ce fait, la dilatation fortement anisotropique de la calcite génère des concentrations de contraintes entre les grains adjacents, ce qui entraînent de la fissuration et une décohésion des grains entre eux. La très forte perte de résistance en traction (80 %) dès 400 °C témoigne de cette perte d'adhérence entre les grains. De plus, on peut ajouter une instabilité thermochimique avec une perte de masse liée à la combustion de matières organiques autour de 370 °C.

La Figure V.2-11 permet la comparaison entre l'évolution relative de la résistance en traction et l'évolution relative de la résistance en compression en fonction de la température. Hormis la pierre calcaire EUV, qui dès 400 °C, accuse d'une perte de résistance en traction beaucoup plus importante que celle de la résistance en compression, le reste des pierres de l'étude semblent témoigner d'une relation linéaire (9:10) entre l'évolution relative de ces deux paramètres mécaniques en fonction de la température. Ainsi, de manière générale, l'endommagement des pierres induit par une exposition à de hautes températures se traduit par une influence plus forte sur la résistance en traction. La décohésion des grains et la perte d'adhérence entre ces derniers, causées par une déformation thermique irréversible, apparaît plus clairement à travers l'évolution de la résistance en traction.

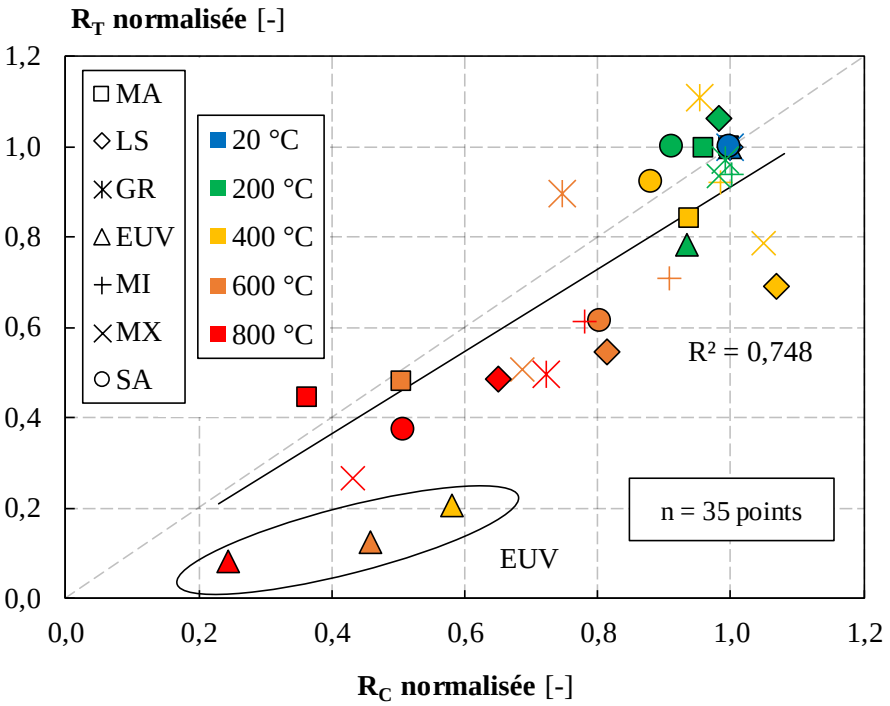


Figure V.2-11 - Comparaison de l'évolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température

V.2.4.2. Vitesse des ondes ultrasonores V_P et module d'élasticité dynamique E_{dyn}

L'évolution relative de la vitesse des ondes P et du module d'élasticité dynamique des différentes pierres, en fonction de la température, est présentée respectivement dans la Figure V.2-12-a et Figure V.2-12-b. Le module d'élasticité dynamique est déterminé selon la relation établie dans la partie III.3.3.4.

La pierre calcaire **EUV** qui s'imposait naturellement comme la pierre la plus sensible aux hautes températures, en vue de l'évolution de ses performances mécaniques (cf. V.2.4.1), apparaît une fois de plus comme la pierre présentant les pertes de paramètres les plus importants. Un cycle de chauffage-refroidissement à **200 °C**, s'accompagne de chutes respectives de 30 % et de 45 % concernant la vitesse des ondes P, et le module d'élasticité dynamique. En comparaison, à ce même palier, le reste des pierres étudiées affichent des valeurs maximales ne dépassant pas 10 % pour la vitesse des ondes ultrasons, et 20 % pour le module d'élasticité dynamique.

De 200 °C jusqu'à **800 °C**, la vitesse des ondes P évolue de façon quasi-linéaire et affiche des pertes allant de 40 % à 70 % au dernier palier de température de 800 °C. Ces valeurs, bien que amplifiées (65 % à 90 %), se positionnent de façon hiérarchique dans le même ordre pour le module d'élasticité dynamique. Il est à noter, que seule la pierre calcaire **EUV** se démarque des autres pierres en affichant une évolution non pas linéaire, mais scindée en deux phases bien distinctes : un premier palier à 400 °C mettant en avant une chute très forte de la vitesse des

ondes P (60 %) et du module d'élasticité dynamique (85 %), puis une seconde phase où la diminution relative s'effectue de façon beaucoup moins drastique.

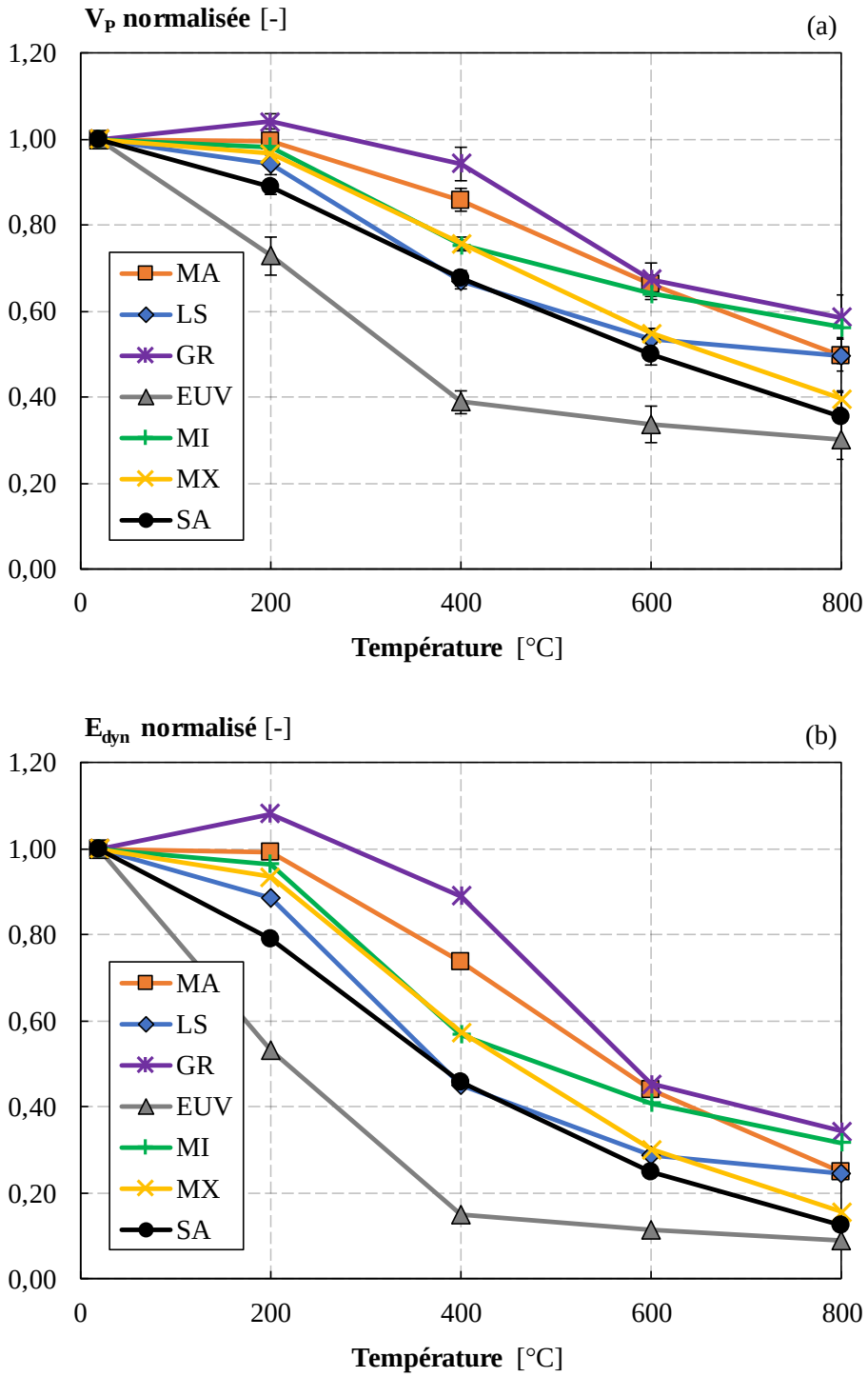


Figure V.2-12 - Evolution relative de (a) la vitesse des ondes P et (b) du module d'élasticité dynamique en fonction de la température

La précédente classification des pierres étudiées, selon leur sensibilité aux hautes températures, basée sur l'évolution relative des performances mécaniques (résistance en compression et résistance en traction) se retrouve aussi à travers l'évolution relative de la vitesse des ondes P et du module d'élasticité dynamique.

L'étude de la variation de la vitesse des ondes ultrasons caractérise l'évolution de l'état de fissuration du matériau. Ainsi, un endommagement précoce, dès 200 °C, est amorcé pour la pierre calcaire **EUV**, et se développe fortement à des températures supérieures. Au contraire, les pierres **GR** et **MI** apparaissent comme les plus stables face à de hautes températures, malgré le développement avéré d'un endommagement thermique : seul 35 % du module d'élasticité dynamique initial est conservé à 800 °C. La pierre calcaire **MA**, plutôt stable jusqu'à 400 °C, voit ses valeurs de vitesse et de module chuter fortement dès 600 °C. Ce comportement était déjà observé à travers l'évolution des résistances mécaniques, et peut s'expliquer par une fissuration accrue liée aux contraintes mécaniques développées à cause des dilatations thermiques différentielles. La pierre calcaire **LS** affiche des valeurs en dessous de celles de MA jusqu'à 600 °C, mais aboutit à des pertes semblables à 800 °C. Les deux dernières pierres calcaires **SA** et **MX**, affichent une diminution quasi-linéaire de ces deux paramètres mécaniques en fonction de la température. A 800 °C, ces pertes atteignent des valeurs très similaires à celles de la pierre EUV.

V.2.4.3. Prédiction de l'évolution des performances mécaniques par méthode non-destructive

Cette sous-partie vise à établir des relations significatives entre l'évolution relative des performances mécaniques (résistance en compression, résistance en traction) des pierres étudiées, soumises à une exposition à de hautes températures, et l'évolution de la vitesse des ondes P. En effet, ce dernier paramètre ne nécessitant pas la destruction de la pierre, sa détermination expérimentale étant aisée et réalisable sur terrain, peut être utilisé à des fins de diagnostic post-incendie d'ouvrages et bâtiments en pierre.

Dans ce sens, la Figure V.2-13 traduit la variation relative des performances mécaniques en fonction de celle de la vitesse des ondes P, après les différents cycles de chauffage-refroidissement. Les équations prédictives associées, et permettant l'estimation des pertes mécaniques liées à une sollicitation thermique sévère, à travers une méthode non-destructive, sont détaillées dans le Tableau V.2-1. Celles-ci sont statistiquement significatives au vu de la valeur du coefficient de détermination.

Une relation de type affine-linéaire établit l'évolution relative de la résistance en traction à celle de la vitesse des ondes P, tandis que l'évolution relative de la résistance en compression est reliée à celle des vitesses ultrasons par une relation logarithmique. Par ailleurs, on peut souligner que le dépassement d'une valeur seuil (perte relative de 40 % de V_P) liée à une certaine

densité de fissuration semble nécessaire pour observer un effet notable sur l'évolution de la résistance en compression.

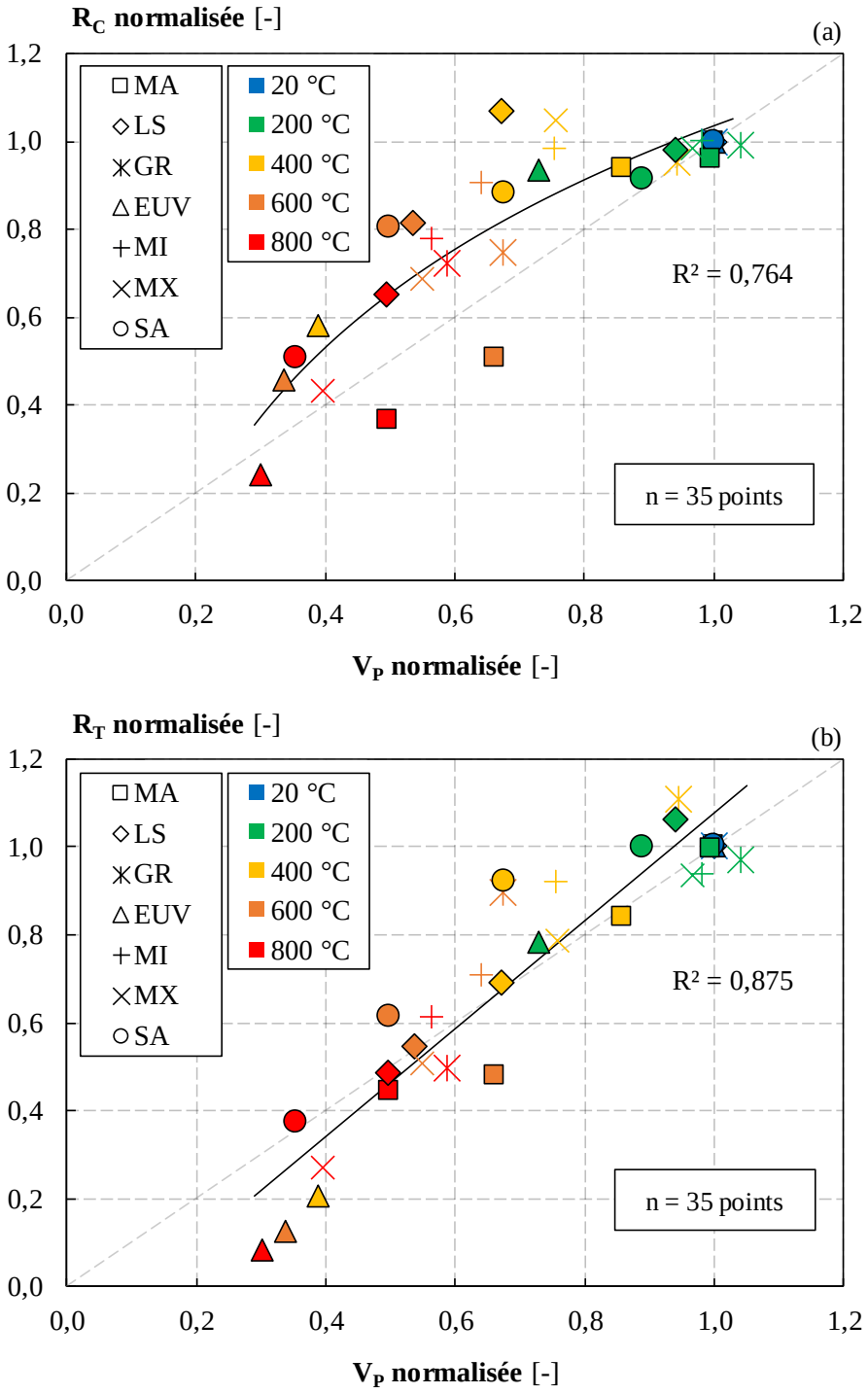


Figure V.2-13 - Comparaison de l'évolution relative des performances mécaniques en fonction de l'évolution relative de la vitesse des ondes P : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction

Il est judicieux de noter, que de façon générale et au vu de la Figure V.12-13-a, une exposition à de hautes températures entraîne une diminution beaucoup plus forte de la vitesse des ondes P, et par conséquent du module d'élasticité dynamique, que de la résistance en compression. La thèse de [Walbert, 2015] illustrait déjà ces propos en observant que la vitesse des ondes P, le module d'élasticité dynamique et la résistance en traction sont des paramètres plus sensibles au développement de l'endommagement (fissurations, discontinuités) que la résistance en compression. On peut relever le cas de la pierre SA qui conserve près de 80 % de sa résistance à la compression initiale à 600 °C mais seulement 20 % de son module. Ainsi, même si la capacité structurelle de cette pierre peut être conservée jusqu'à une température assez élevée, la forte augmentation de sa porosité, à travers de la fissuration, peut compromettre l'évolution de la pierre dans le temps et sa résistance vis-à-vis de conditions environnementales agressives (gel, pénétration de sels...).

Tableau V.2-1 - Equations prédictives de l'évolution relative des performances mécaniques des pierres exposées à de hautes températures

Réf.	Paramètres		Equation	R^2
(a)	$\mathbf{R_C\,(T°)}$	$\mathbf{V_P\,(T°)}$	$R_C\,(T°) = 0{,}53 \ln [V_P\,(T°)] - 1{,}02$	0,764
(b)	$\mathbf{R_T\,(T°)}$	$\mathbf{V_P\,(T°)}$	$R_T\,(T°) = 1{,}15\ V_P\,(T°) - 0{,}11$	0,875

V.2.5. Evolution des propriétés microstructurales

V.2.5.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T

La Figure V.2-14 présente l'évolution de l'augmentation absolue de la porosité totale accessible à l'eau en fonction de la température. La mesure de porosité totale sur les échantillons ayant subi le cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C n'a pas été réalisée à cause de leur effritement engendré par la réhydratation de la chaux.

Au palier de **200 °C**, l'augmentation absolue de la porosité totale n'excède pas 0,50 % pour l'ensemble des pierres calcaires, tandis que la pierre GR affiche une valeur proche de 1,00 %. Une nette augmentation (~ 2,50-3,00 %) est affichée à **400 °C** pour les pierres calcaires EUV et SA, tandis que celle-ci est plus faible pour le reste des pierres (~ 1,35-1,80 %). La porosité totale du grès des Vosges GR reste stable à **600 °C** et aucune évolution est à noter par rapport au palier précédent. Concernant les pierres calcaires, la pierre MX témoigne d'une forte augmentation, rejoignant ainsi les pierres EUV et SA, avec une valeur de gain de porosité totale se situant autour des 4,00 %. La valeur d'augmentation absolue de la porosité totale pour MA est de 3,00 % à 600 °C, et avoisine 2,50 % pour les pierres LS et MI, pierres présentant la plus faible augmentation parmi les calcaires.

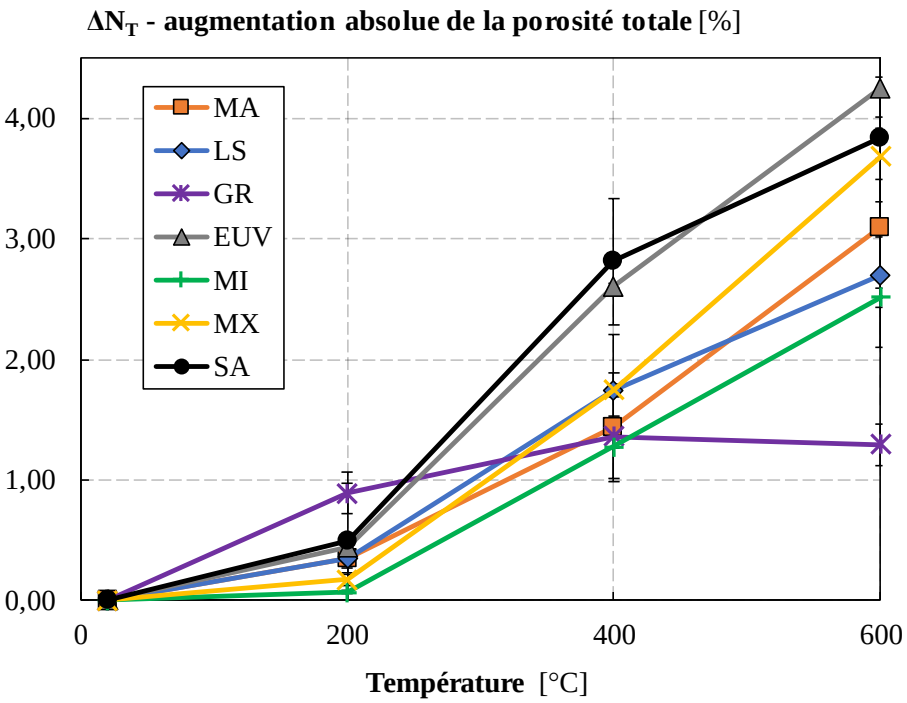


Figure V.2-14 - Evolution de l'augmentation de la porosité totale en fonction de la température

L'évolution de la porosité totale et celle de la vitesse des ondes P semblent étroitement liées : les pierres dont la porosité augmente le plus sont aussi celles dont la vitesse diminue le plus. Cette tendance est affichée par la Figure V.2-15. L'augmentation de la porosité totale de la pierre est causée par le développement de fissures au sein du matériau, phénomène mis en avant par une chute de la vitesse des ondes ultrasons.

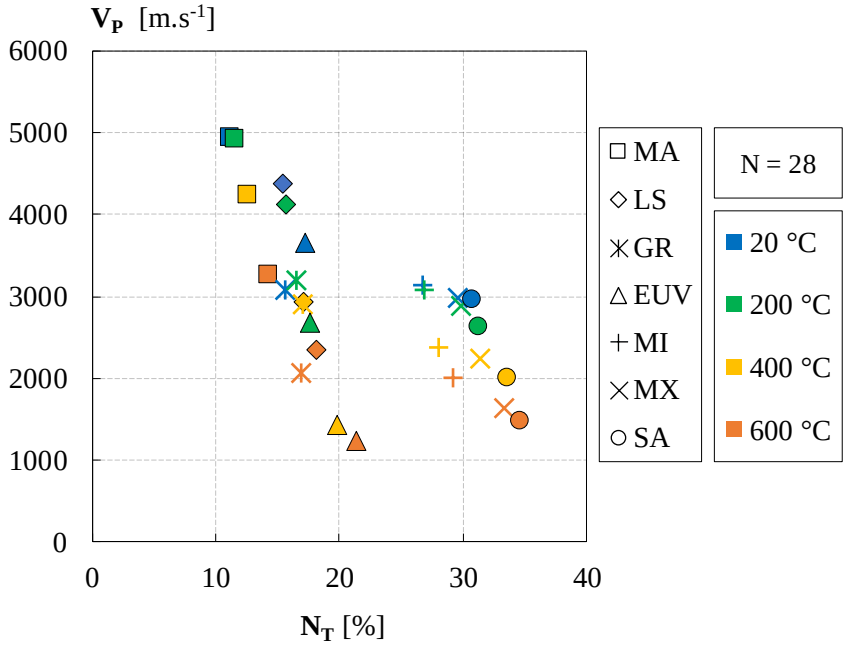


Figure V.2-15 - Evolution de la vitesse des ondes P en fonction de la porosité totale après différents cycles de chauffage-refroidissement

V.2.5.2. Distribution de la taille des pores N_{HG}

La Figure V.2-16 compare, individuellement pour chaque pierre, la distribution du rayon d'accès aux pores d'échantillons altérés par des cycles de chauffage-refroidissement à 400 et 600 °C, à celle de la pierre saine. Les essais de porosimétrie au mercure ont permis d'obtenir des valeurs de porosité N_{HG} semblables à celles déterminées par la méthode de saturation à l'eau sous vide N_T (cf. V.2.5.1). Néanmoins, ces valeurs ne sont pas présentées dans cette partie, qui s'intéresse davantage aux modifications engendrées par des hautes températures sur la distribution du réseau poreux.

Des sollicitations thermiques sévères à travers des cycles de chauffage-refroidissement peuvent amener des modifications de la taille des pores qui diffèrent d'une pierre à l'autre. En effet, il ne se dégage pas de tendance d'évolution généralisable à l'ensemble des pierres étudiées durant cette thèse.

Tout d'abord, les pierres **MI** et **GR** qui présentent une bonne stabilité thermique au vu de l'évolution de leurs propriétés mécaniques (cf. V.2.4), laissent apparaître une modification du réseau poreux assez semblable. Ces deux pierres, qui affichent initialement une distribution de la taille des pores unimodale à l'état sain (cf. IV.1.2.3), ne voient pas apparaître de nouvelles familles de pores, consécutivement aux traitements thermiques. Le spectre de GR reste inchangé à 400 °C, corroborant ainsi le bon comportement mécanique de cette pierre à ce palier (cf. V.2.4.1), tandis que MI présente une légère augmentation de la porosité, déjà dévoilée en V.2.5.1, mais toujours attribuée au même intervalle de rayon de pores (pic à r = 0,44 µm).

A l'état sain, la pierre **MA** affiche une distribution de taille de pores quasi-hétérogène, avec un léger pic distinguable à 0,23 µm. Les pierres calcaires **LS** et **SA** sont toutes les deux de type bimodale : la première affichant deux familles de pores relativement proches (dans l'intervalle 0,1-1 µm), tandis que la seconde est associée à deux intervalles bien distincts (0,12 et 6,85 µm). Néanmoins, ces trois pierres calcaires subissent une modification similaire de leurs réseaux poreux, à savoir la création de nouvelles familles de pores de dimensions supérieures à celle de l'état sain. Ce phénomène s'explique par la coalescence de microfissures, causée par la dilatation thermique qui exerce des contraintes mécaniques supérieures à ce que peut supporter la pierre. Cette modification de la morphologie des pores s'accompagne d'une élévation de la porosité, d'autant plus importante que la température de chauffe est grande. Ainsi, la pierre MA voit sa valeur pic décalée à 2,43 µm. Même constat pour la pierre LS dont le second pic passe de 0,48 µm à 1,22 µm, et pour SA qui présente un décalage de son premier pic vers 0,22 µm, et d'un élargissement conséquent du second pic.

Les deux pierres restantes, **EUV** et **MX** présentent les gains de porosité totale les plus importants à 600 °C (cf. V.2.5.1). Initialement, la pierre EUV affiche une distribution bimodale parfaitement équilibrée et centrée en 0,48 µm et 11,53 µm. Quant à MX, elle possède un

important pic en 11,21 µm, mais sa forte porosité est aussi largement représentée dans l'intervalle 0,1-10 µm. A l'inverse des autres pierres qui, après traitements thermiques, voient leurs porosités décalées vers des pores de plus grandes dimensions, ces deux pierres là témoignent au contraire de l'apparition de nouvelles familles de pores associées à des rayons de plus petites dimensions. En ce sens, une partie de la porosité de EUV se localise à présent dans un intervalle de taille de pores (0,03-0,20 µm) absent à l'état sain. Les deux pics initiaux affichent aussi un large élargissement ce qui conduit cette pierre à présenter désormais une importante proportion de sa porosité associée à des pores de dimensions supérieures à 10 µm. Concernant MX, le rayon caractéristique de son pic principal passe de 11,21 µm à 4,31 µm à 400 °C, et à 3,86 à 600 °C. De plus, il est à noter une augmentation de la porosité localisée dans l'intervalle 0,1-1 µm, celle-ci est d'autant plus forte que la température est grande.

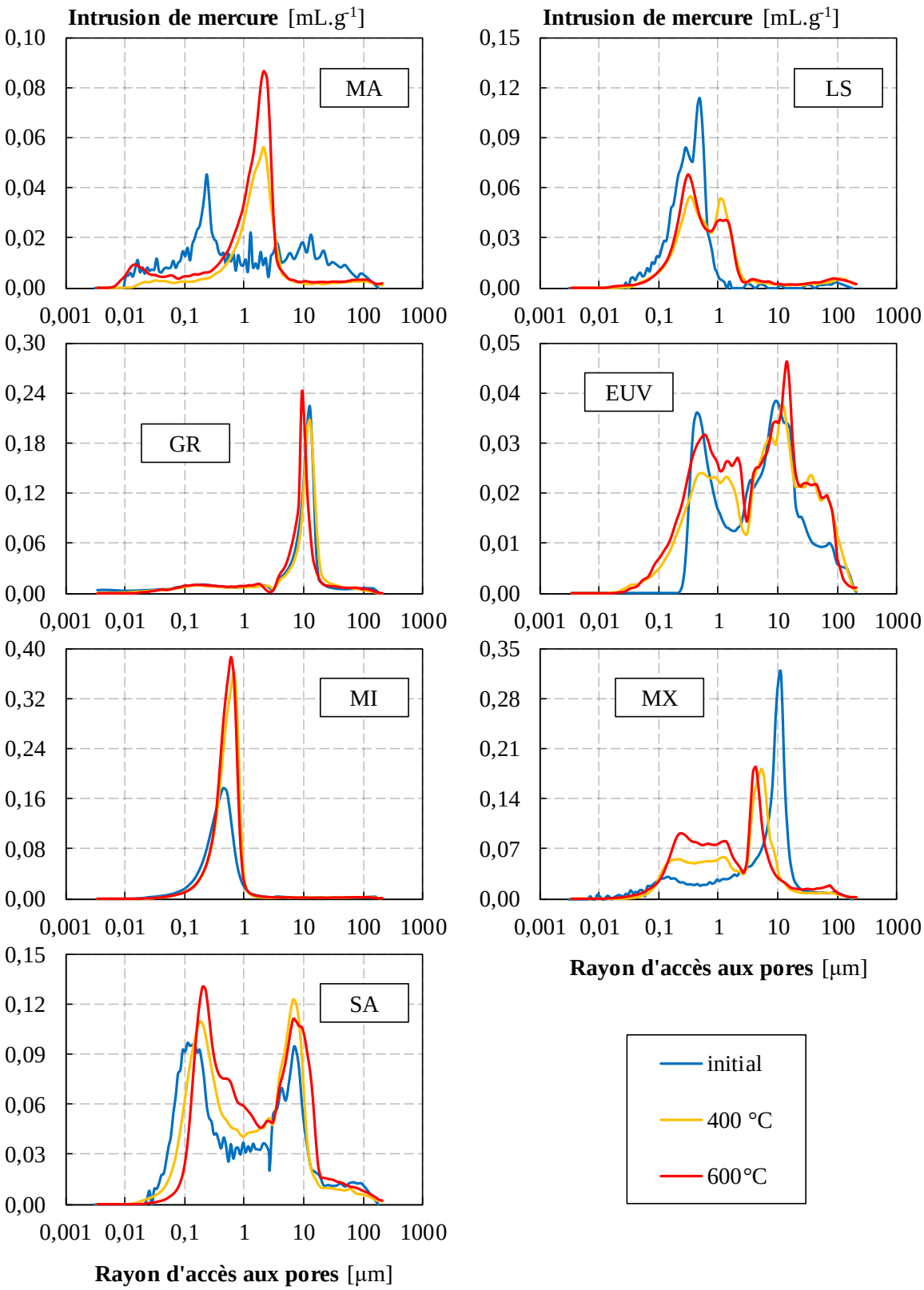


Figure V.2-16 - Comparaison de la distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain et après des cycles de chauffage-refroidissement

V.2.5.3. Observations à l'échelle microscopique (MEB)

Des fragments des différentes pierres étudiées, après une exposition à un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C, sont observés et analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le protocole de préparation des échantillons destinés à l'observation est repris dans la partie III.3.1.1.2.

Ces observations qualitatives réalisées sur des échantillons altérés thermiquement sont comparées à celles effectuées sur des fragments de pierres saines. Ainsi, les Figure V.2-17 jusqu'à V.2-23 correspondent à des images numériques obtenues au MEB, à différentes échelles et permettent de juger du niveau d'altération engendré par la sollicitation thermique.

Figure V.2-17 - **MA** : L'observation au MEB de la microstructure de la pierre calcaire MA à l'état sain permet d'identifier des zones diverses en termes de compacité. Des zones denses s'opposent à des zones plus granulaires où des pores couvrant un large intervalle (0,1-10 µm) sont identifiables. Ces éléments corroborent les spectres de porosimétrie au mercure (cf. IV.1.2.3) donnant une distribution de la taille des pores très hétérogène. Cette large distribution est à relier à la grande richesse et diversité de cette pierre constituée à la fois de oolithes, péloïdes et bioclastes, le tout associé à une matrice classée majoritairement microsparite (cf. IV.1.1.2). Les fissures distinguables sur les fragments de pierres altérées thermiquement, sont situées dans la matrice et sont intergranulaires. Un zoom plus approfondi permet de distinguer l'altération du grain matriciel en créant des petites cavités au sein de celui-ci.

Figure V.2-18 - **LS** : La comparaison de la microstructure avant et après altération pour la pierre calcaire LS, révèle le développement d'un endommagement affectant le matériau et son réseau poreux. Des microfissures intergranulaires sont observées dans la matrice sparitique, et contournent les péloïdes. Une large et importante décohésion entre les péloïdes et la matrice est visible, ce qui mène au détachement et à la disparition de ces éléments. De plus, une nouvelle famille de pores, située autour de quelques µm, et inexistante à l'état sain, semble apparaître entre l'interface de la matrice micritique et sparitique. Cette hypothèse est vérifiée par les spectres de porosimétrie au mercure sur des fragments de pierres altérées (cf. V.2.5.2).

Figure V.2-19 - **GR** : Le grès des Vosges GR n'affiche quasiment aucune évolution de sa distribution de la taille des pores (cf. V.2.5.2), malgré une légère augmentation de sa porosité à 600 °C de l'ordre de 1,20 % (cf. V.2.5.1). La comparaison des fragments d'échantillons sain et après altération thermique laisse apparaître la disparition d'une grande partie de la matrice argileuse, conduisant à un matériau décohésif et beaucoup moins compact. Ceci semble expliquer

l'augmentation de la porosité de nature intergranulaire. L'état des échantillons altérés thermiquement, après rupture lors des essais mécaniques, laissaient déjà apparaître cette légère décohésion des grains en affichant une désolidarisation du matériau. De plus, il est observé dans des échelles plus fines, une altération du coating argileux conduisant à la formation de feuillets fins (grossissements × 660 et × 2000).

Figure V.2-20 - **EUV** : La distribution bimodale de la taille des pores de la pierre calcaire EUV, mis en avant par les analyses de porosimétrie au mercure (cf. IV.1.2.3) semble liée d'une part, à de la porosité fine et intragranulaire, et d'autre part à de la porosité intergranulaire entre cristaux de sparite, associée à un intervalle de dimension de pores plus importants. L'endommagement causé par le cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C sur la pierre EUV semble amener une forte fissuration (intergranulaire, intragranulaire et transgranulaire) des bioclastes largement présents dans ce matériau. Les cristaux de calcite associés à la matrice sparite laissent eux aussi apparaître une certaine décohésion amenant à une compacité beaucoup plus faible.

Figure V.2-21 - **MI** : Les observations microscopiques de la pierre calcaire MI, à l'état sain et altéré ne révèlent que très peu d'altération causée par le cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C. La phase liante de la pierre est composée essentiellement d'une matrice micritique et de quelques cristaux de sparite. Une porosité intergranulaire plus importante semble apparaître pour le fragment de pierre altérée, ce qui est retrouvé dans les résultats concernant l'évolution de la porosité totale en fonction de la température (cf. V.2.5.1). Seules quelques fissures intragranulaires affectant des cristaux de sparite sont à noter. L'exposition à un chauffage à 600 °C semble avoir une influence relativement modérée concernant cette pierre calcaire, qui ne témoigne pas d'une modification importante de son réseau poreux (cf. V.2.5.2). La fissuration thermique, très peu développée pour ce matériau, peut expliquer les bonnes performances mécaniques de cette pierre en fonction de la température.

Figure V.2-22 - **MX** : Comme mis en avant dans les observations au microscope optique (cf. IV.1.1.2), cette pierre est constituée de péloïdes et de fragments de bioclastes noyés dans une matrice bien diverse, associant majoritairement microsparite à micrite et sparite. Des pores de diamètre pic (~ 20 µm), caractéristiques d'une porosité intergranulaire, identifiée en IV.1.2.3 sont retrouvés dans les images numériques de la pierre à l'état sain. La valeur du diamètre pic pour la pierre altérée tend à diminuer d'après les spectres de porosimétrie au mercure : ceci est observé sur les images MEB, où les pores semblent relativement plus faibles (~ 10 µm). Des fissures intragranulaires sont observées sur les éléments figurés de la pierre altérée. De plus,

l'augmentation d'une porosité fine (0,1-1 µm) pour les pierres exposées au cycle de chauffage-refroidissement, identifié en V.2.5.2, est observée à travers la présence d'éléments fibreux et filamentaires.

Figure V.2-23 - **SA** : L'endommagement thermique de la microstructure de la pierre calcaire oolithique SA se traduit par une forte altération, à la fois des oolithes, mais aussi de la phase liante constituée de sparite et microsparite. Les nucléus présentent des traces d'altération importantes, voir leur totale disparition. Le cortex des oolithes est lui aussi fortement endommagé, où des fissures intragranulaires sont observées. De larges fissures intergranulaires affectant le ciment microsparitique sont observées ainsi qu'une possible coalescence de pores, ce qui peut expliquer l'augmentation de la porosité totale (~ 4 % à 600 °C) déterminée dans la partie V.2.5.1. De larges cristaux de calcite drusiques sont aussi observés mais ne présentent pas de traces de fissuration. Il est à noter que la proportion relative importante de la porosité associée à des pores fins (0,1-1 µm) semble se situer dans la partie fibreuse interne du cortex des oolithes.

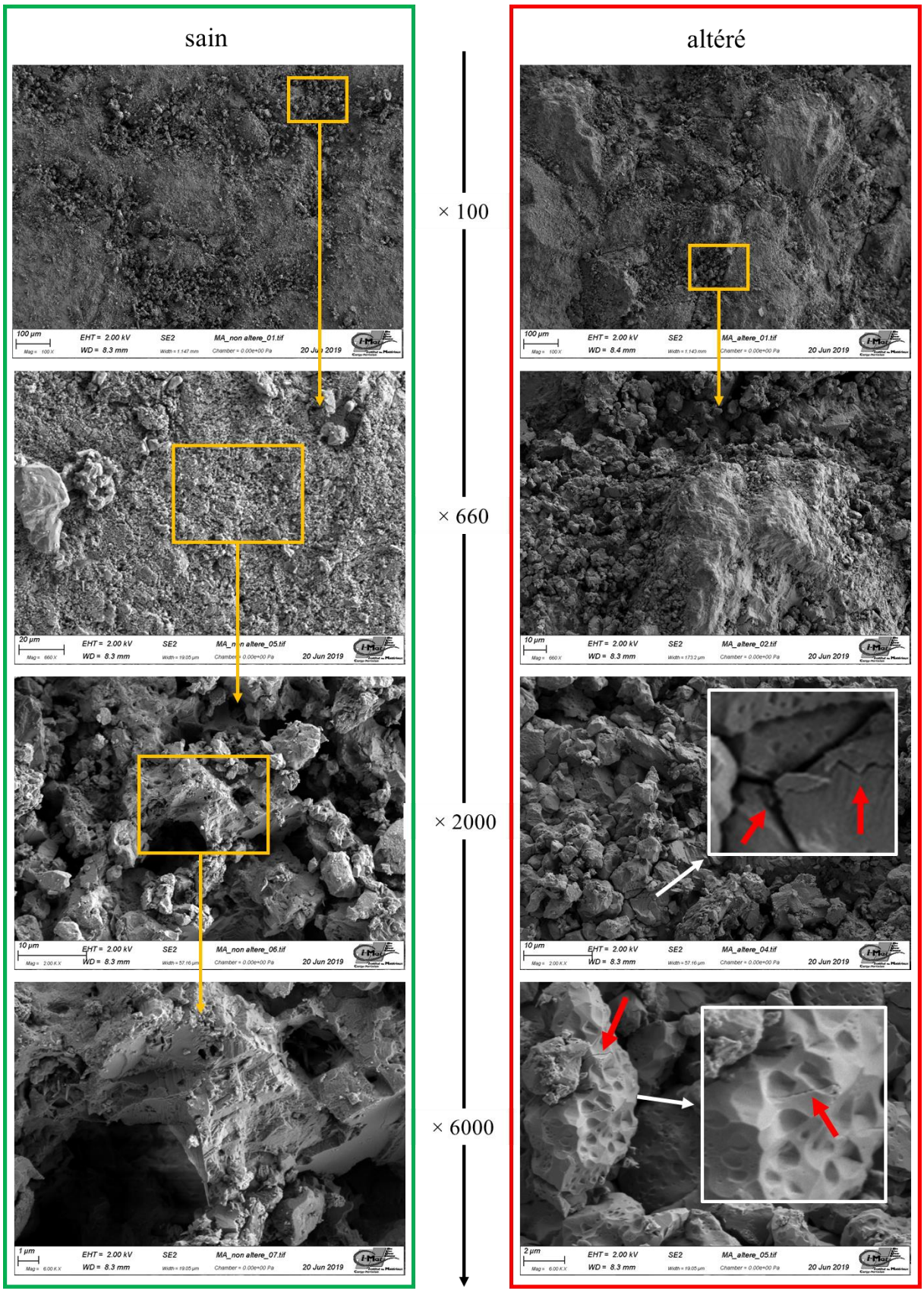


Figure V.2-17 - Observations MEB pour divers grossissements de MA : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

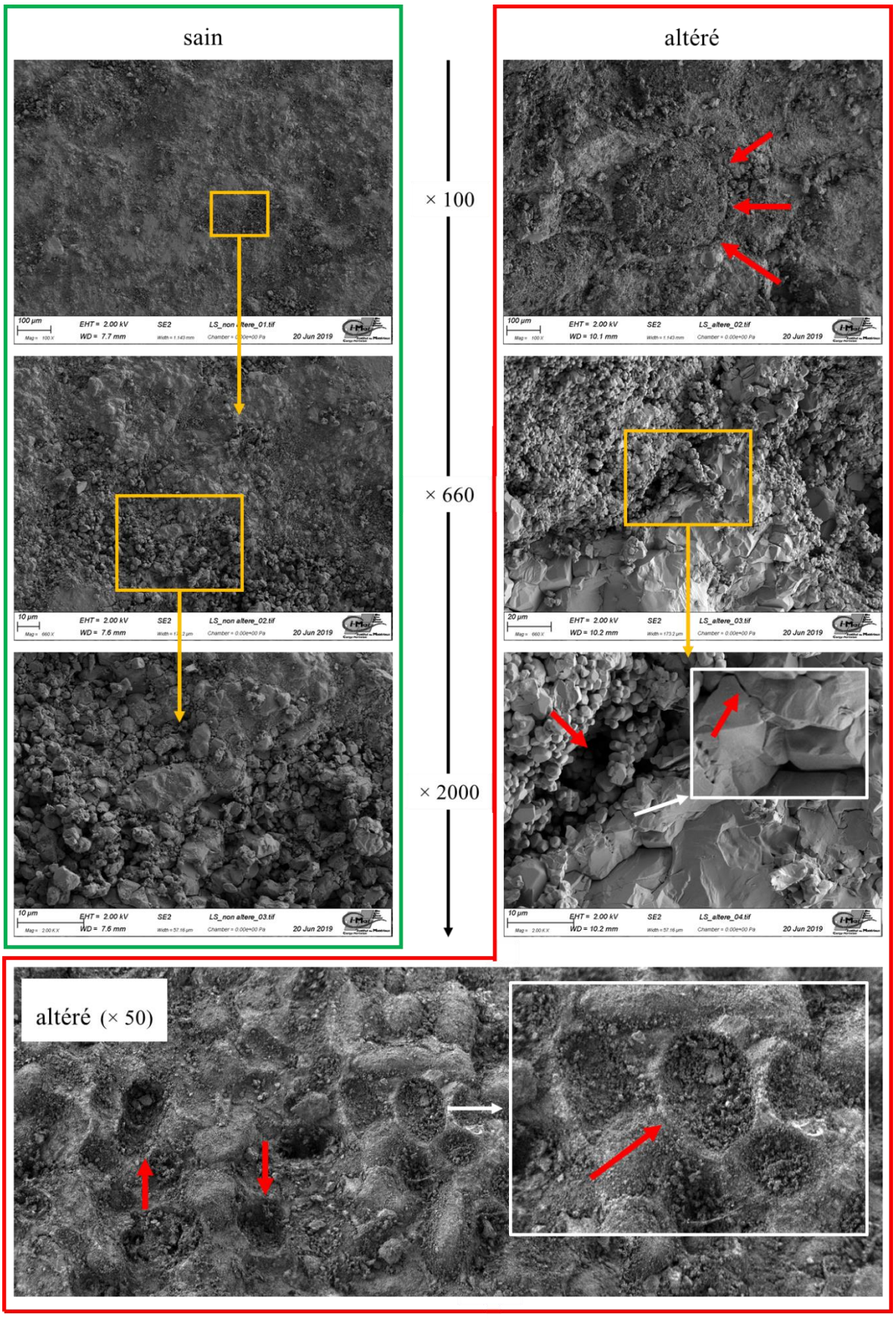


Figure V.2-18 - Observations MEB pour divers grossissements de LS : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

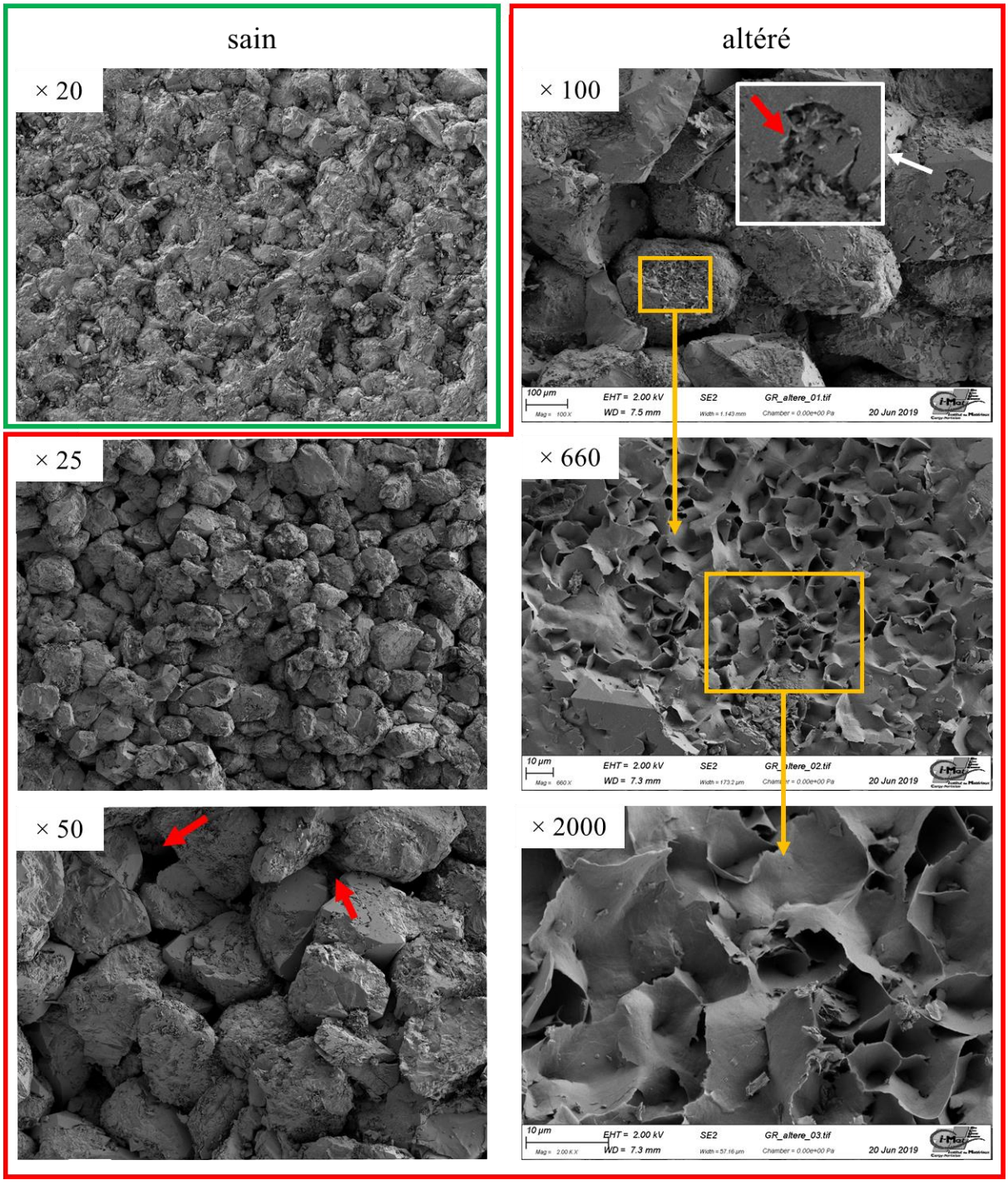


Figure V.2-19 - Observations MEB pour divers grossissements de GR : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

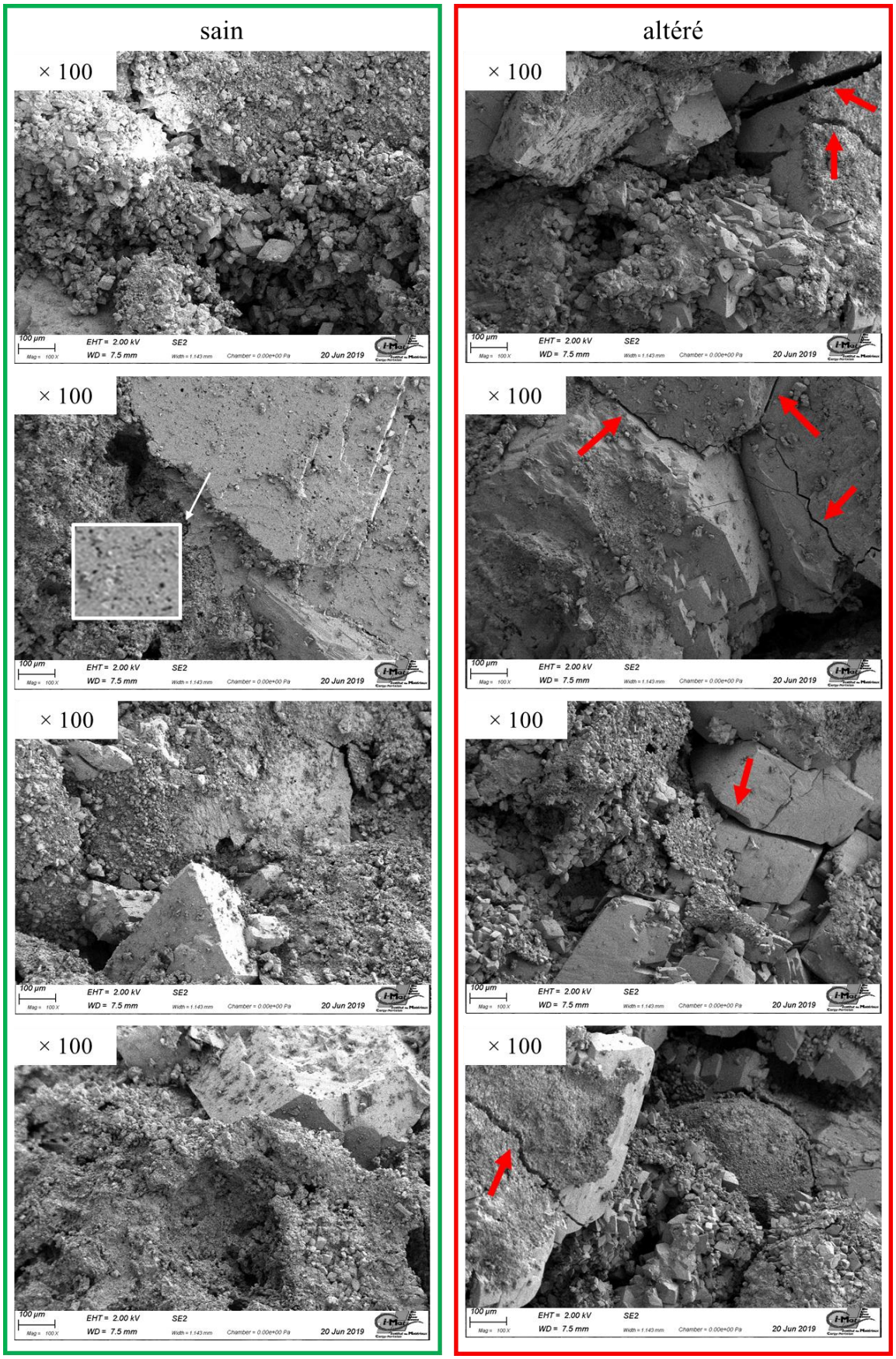


Figure V.2-20 - Observations MEB pour divers grossissements de EUV : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

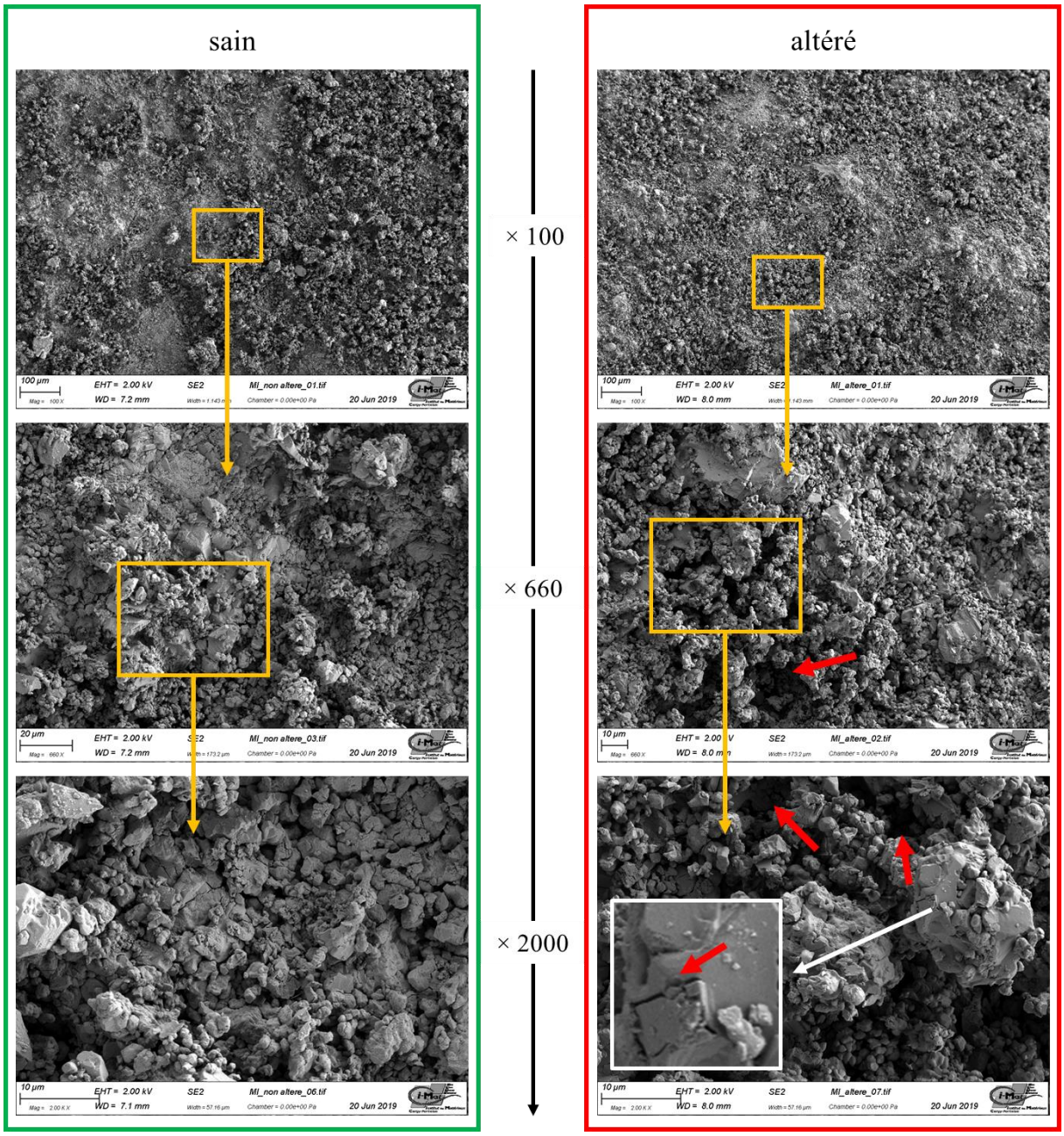


Figure V.2-21 - Observations MEB pour divers grossissements de MI : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

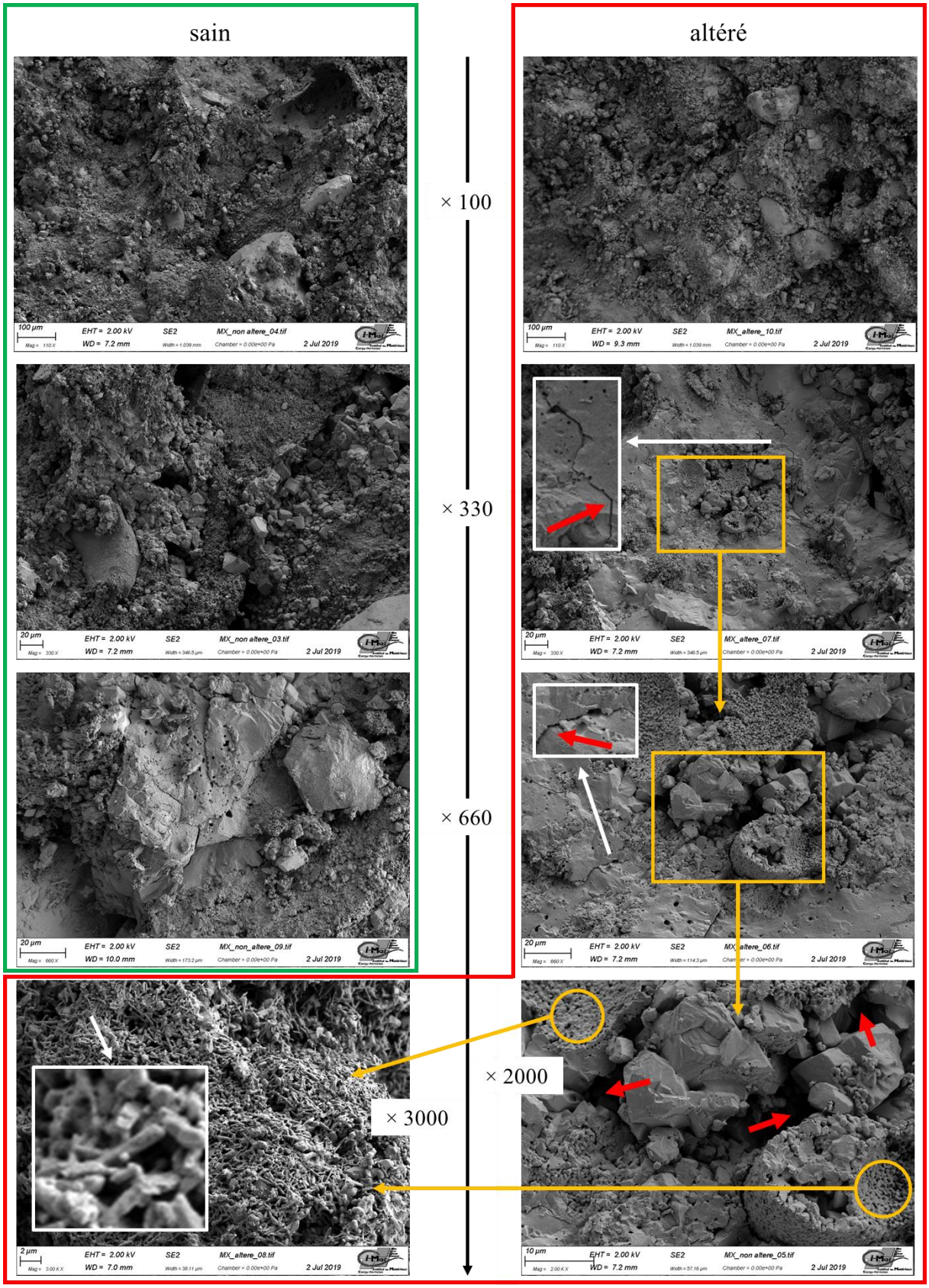


Figure V.2-22 - Observations MEB pour divers grossissements de MX : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

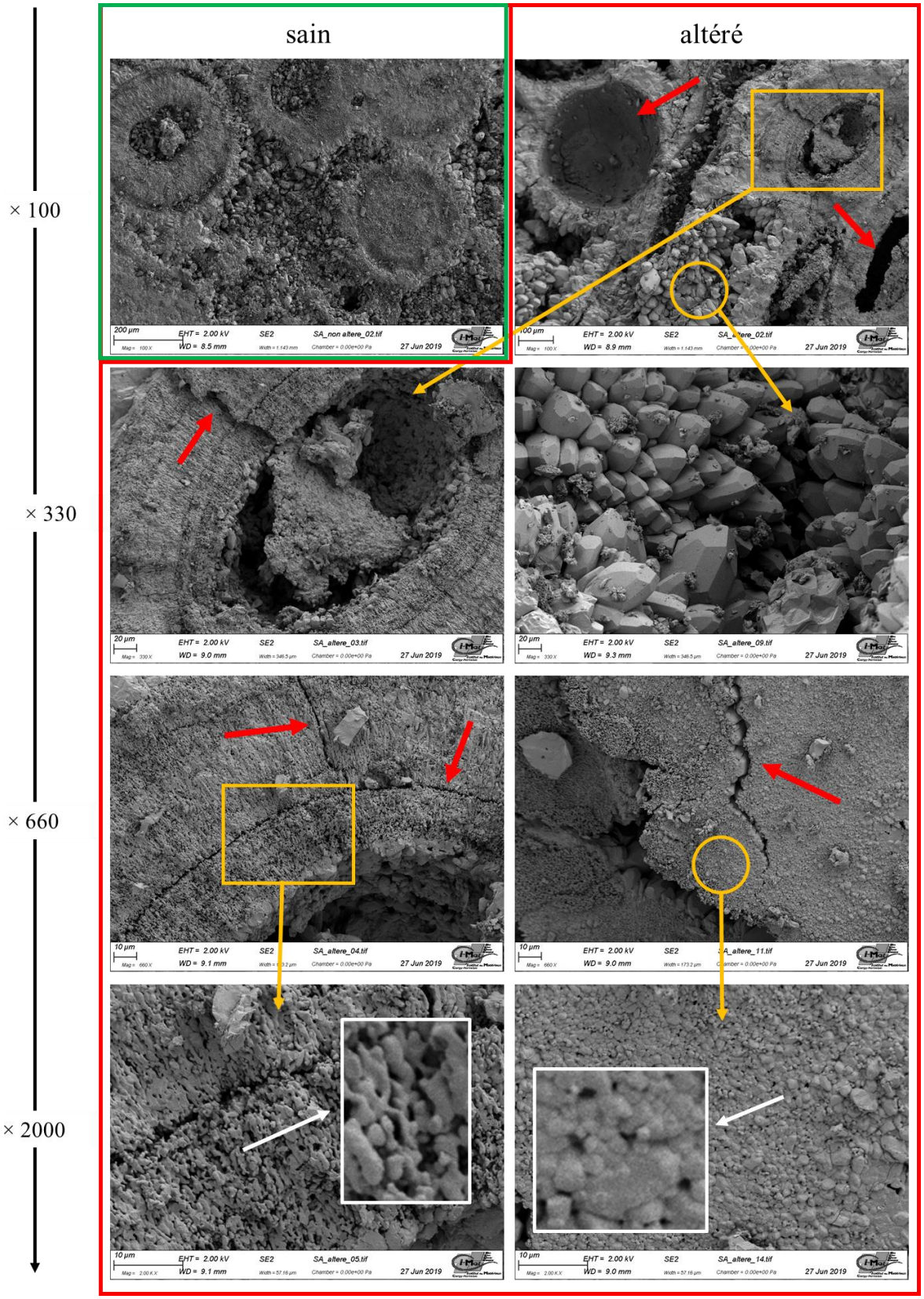


Figure V.2-23 - Observations MEB pour divers grossissements de SA : comparaison à l'état sain et altéré (post-chauffage à 600 °C)

V.2.6. Evolution des propriétés physiques

V.2.6.1. Perte de masse

L'évolution relative de la perte de masse résiduelle de l'ensemble des pierres étudiées, après sollicitations aux différents cycles de chauffage-refroidissement, est illustrée dans la Figure V.2-24-a. De plus, une comparaison des valeurs de perte de masse obtenues en résiduel sur éprouvettes cylindriques 8 × ϕ4 cm, et par analyses thermogravimétriques (ATG), est proposée dans la Figure V.2-24-b.

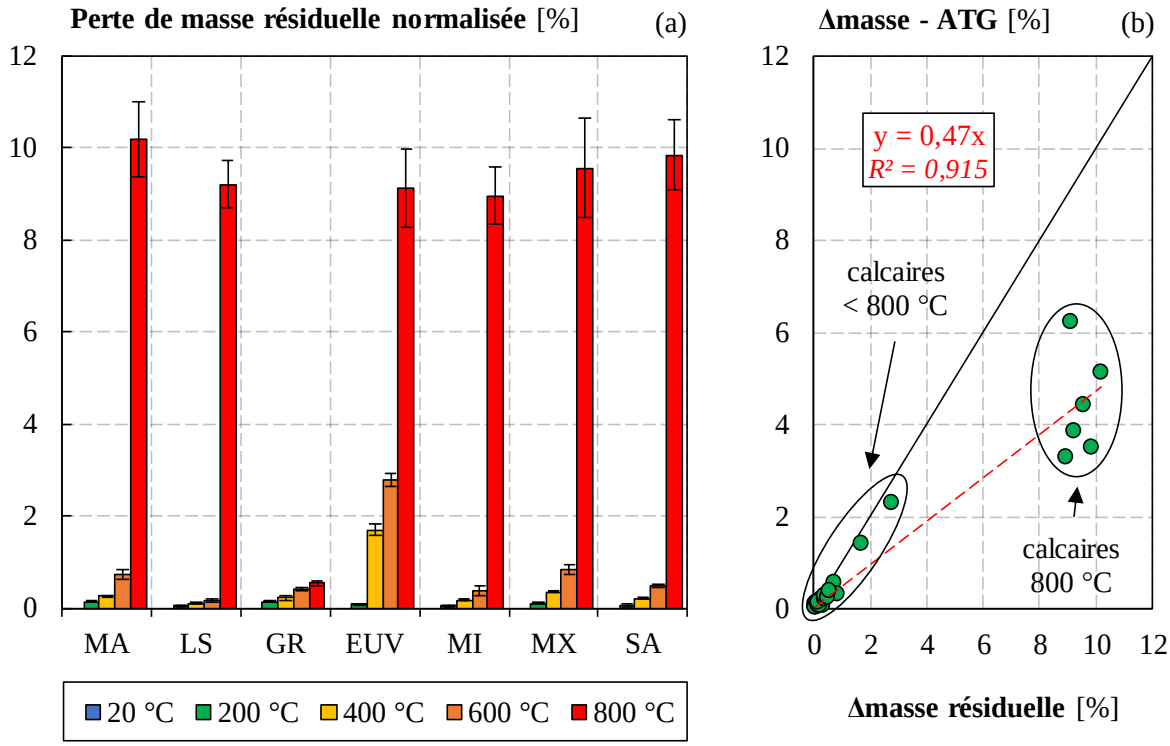


Figure V.2-24 - Evolution relative de la perte de masse en fonction de la température : (a) en résiduel sur éprouvettes ; (b) comparaison entre mesures en résiduel et par ATG

Tout d'abord, comme déjà évoqué précédemment dans la partie V.1.1, la principale cause de la perte de masse des pierres calcaires est liée au phénomène de décarbonatation de la calcite qui démarre dès 700 °C, et aboutit à une perte de masse de 44 % à 930 °C lorsque la réaction est complète. Néanmoins, la plus haute température atteinte parmi les quatre cycles de chauffage-refroidissement est 800 °C, ce qui se situe après le démarrage de la réaction, mais bien avant la fin de celle-ci. Ainsi, les pertes de masse des **pierres calcaires** à ce palier de température avoisinent les 10 %. Aux différents paliers de températures inférieures, jusqu'à 600 °C, les pertes de masse des pierres calcaires sont relativement faibles (< 1 %), excepté pour la pierre EUV, qui dès 400 °C, affiche une valeur de perte de 1,70 % et qui atteint 2,70 % à 600 °C. Ce phénomène est aussi observé par les analyses ATG, et s'explique par la combustion d'une faible quantité de

matières organiques. Concernant le **grès GR**, aucune perte de masse significative n'est affichée, et ce même au palier de 800 °C. En effet, le quartz, minéral principal de cette pierre, n'est associé à aucune transformation thermo-chimique amenant une perte de masse (la transformation polymorphique α-β à 573 °C est réversible et ne s'accompagne pas de perte de matière). Cependant, sa légère perte de masse à 600 et 800 °C (~ 1 %), peut être liée à la déshydroxylation de la kaolinite qui opère entre 400 et 600 °C. En effet, la très faible matrice liante de cette pierre a été identifiée dans la partie IV.1.1.2, comme argileuse et contenant notamment de la kaolinite.

Les valeurs de perte de masse déterminées après refroidissement sur les éprouvettes cylindriques, et celles obtenues par analyses ATG, semblent relativement similaires pour le grès et pour les pierres calcaires jusqu'à **600 °C**. Cependant, les pertes de masse des calcaires après le cycle de chauffage-refroidissement à **800 °C** sont quasiment le double de celles affichées par les courbes ATG. En effet, ces valeurs sont de l'ordre de 9-10 % pour la mesure en résiduel, tandis qu'elles sont comprises entre 3 et 6 % via les analyses thermogravimétriques. Cette différence semble s'expliquer par deux éléments. Premièrement, la vitesse de montée en température des cycles de chauffage-refroidissement (4 °C.min^{-1}) n'est pas la même que celle utilisée pour conduire les analyses ATG (10 °C.min^{-1}). Ainsi, la cinétique de la réaction de décomposition de la calcite peut être modifiée. Par ailleurs, un palier isotherme d'une durée de 1 heure est maintenu à 800 °C pour le chauffage des éprouvettes cylindriques. Secondement, les analyses ATG sont réalisées sur une très faible quantité de matière, broyée en poudre, tandis que la mesure de masse résiduelle est effectuée sur des éprouvettes cylindriques 8 × ϕ4 cm, après refroidissement. De ce fait, de petits fragments peuvent se détacher des éprouvettes de pierres lors de la manipulation. De plus, la fragilité certaine des pierres calcaires après refroidissement à 800 °C, notamment liée à la formation de portlandite, causée par la réhydratation de la chaux formée, augmente le risque d'effritement des échantillons, conduisant ainsi à surévaluer la perte de masse.

V.2.6.2. Masse volumique réelle ρ

L'évolution conjointe de la perte de masse liée aux transformations thermo-chimiques, et de la microstructure associée à l'endommagement thermique, entraîne une modification de la masse volumique des pierres étudiées, en fonction de la température. Ces variations sont présentées dans la Figure V.2-25.

Il est rappelé que la détermination expérimentale de la masse volumique, selon le protocole décrit dans la partie III.3.2.1, n'a pu être effectuée sur les pierres calcaires exposées au cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. En effet, l'évolution de l'état d'endommagement des éprouvettes s'amplifie au cours du temps, et ce de façon encore plus prononcée lorsque les échantillons sont mis en contact avec de l'eau, ce qui a pour conséquence de réhydrater la chaux formée, et de créer ainsi de la portlandite.

La tendance générale affichée par l'ensemble des pierres, consiste en une diminution de la masse volumique en fonction de l'élévation de la température. Cependant, et à la vue des écarts-types, cette variation demeure très légère et ne dépasse pas 4 %. En effet, la variation de la masse volumique est la conséquence d'une perte de masse liée à une transformation thermo-chimique d'un minéral constitutif de la pierre, ou bien d'une modification de sa microstructure associée à de la fissuration thermique. De ce fait, les pertes de masse des différentes pierres sont relativement faibles en dessous de 600 °C (cf. V.1.1 et V.2.6.1). Ainsi, la diminution de la masse volumique apparaît plutôt comme le résultat d'un phénomène de fissuration affectant le matériau.

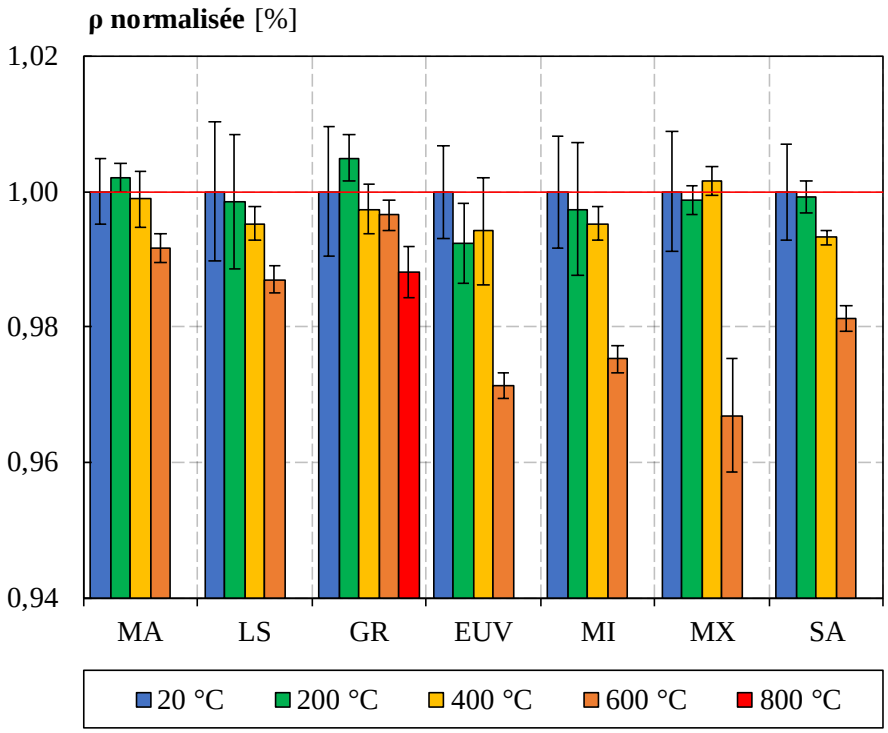


Figure V.2-25 - Evolution relative de la masse volumique en fonction de la température

V.2.6.3. Absorption d'eau par capillarité A

L'endommagement et la modification de la microstructure des pierres sous l'effet de hautes températures (cf. V.2.5.2), va amener un changement de comportement vis-à-vis de leur aptitude à absorber de l'eau. Ainsi, dans une logique de durabilité de ces matériaux exposés à des températures élevées, il convient de s'intéresser à l'évolution des propriétés de transfert de fluide, et notamment l'absorption d'eau par capillarité.

La Figure V.2-26 illustre les conséquences directes d'une altération par différents niveaux de hautes températures (400 et 600 °C) sur la capacité d'absorption d'eau par capillarité d'une même pierre calcaire (MX et EUV). Ainsi, à titre de comparaison, l'échantillon de pierre calcaire EUV ayant été soumis à un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C, absorbe une quantité d'eau (par unité de surface) 50 % supérieure par rapport à celle de la pierre saine. De plus,

l'endommagement thermique du matériau va conduire à une cinétique d'absorption d'eau beaucoup plus rapide, 1 heure au lieu des 4 heures nécessaires pour atteindre un palier de stabilisation pour la pierre non altérée.

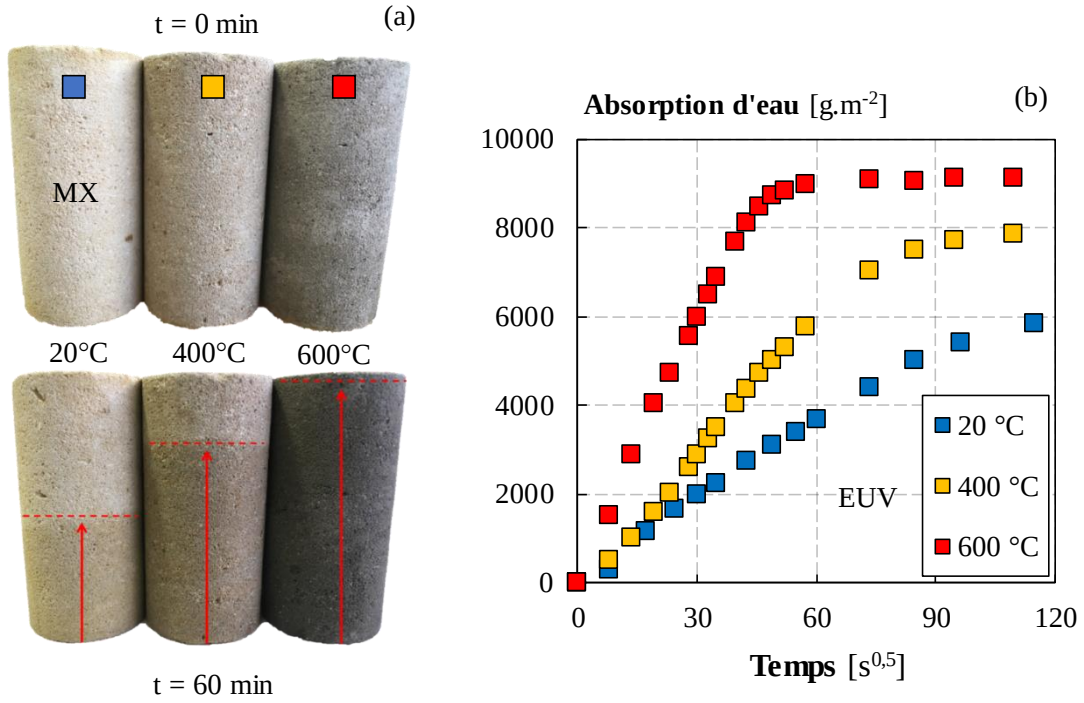


Figure V.2-26 - Effets de cycles de chauffage-refroidissement (400, 600 °C) sur la capacité d'absorption d'eau par capillarité : (a) observations visuelles sur des échantillons de MX ; (b) courbes d'imbibition capillaire d'échantillons sain et altérés thermiquement - exemple avec la pierre calcaire EUV

Les valeurs absolues du coefficient d'absorption capillaire A, en fonction de la température, sont présentées pour l'ensemble des pierres étudiées dans la Figure V.2-27. Le choix de réaliser cet essai seulement sur des échantillons ayant été exposés aux cycles thermiques de 400 et 600 °C, repose sur le fait de pouvoir analyser et comparer l'évolution de ce paramètre de transfert hydrique avec l'évolution du réseau poreux, déterminée expérimentalement par porosimétrie au mercure (cf. V.2.5.2).

La comparaison et l'analyse des valeurs du coefficient d'absorption capillaire des pierres saines ont déjà fait l'objet d'une discussion dans la partie IV.1.4.2.2, et une corrélation significative avec un paramètre du réseau poreux ($N_{HG\ (0,1\text{-}10\ \mu m)}$) a été démontrée dans la partie IV.2.2.

Un constat similaire pour l'ensemble des pierres étudiées peut être établi : une exposition à des cycles de chauffage-refroidissement entraîne une augmentation de la valeur du coefficient d'absorption capillaire. Celle-ci est d'autant plus forte que la température d'exposition est élevée.

Néanmoins, l'augmentation de la valeur de ce coefficient varie selon la pierre. Ainsi, la pierre calcaire **MI** et la pierre siliceuse **GR**, qui ont montré jusqu'à présent la meilleure stabilité mécanique vis-à-vis de hautes températures, affichent des évolutions relatives les plus faibles parmi l'ensemble des pierres étudiées : le coefficient d'absorption capillaire de MI, très élevé à l'état sain (224 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$), passe à une valeur de 275 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$ après le palier de 600 °C ; de la même manière, GR présente une augmentation relative légèrement inférieure à 40 % à ce dernier palier (600 °C). La pierre calcaire **MX**, qui affiche une valeur proche de celle de MI à l'état sain (209 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$), voit une augmentation beaucoup plus prononcée à 600 °C, atteignant la plus grande valeur parmi l'ensemble des pierres de l'étude (342 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$). La pierre la plus poreuse, **SA**, affiche une valeur de coefficient quasiment doublée entre l'état sain et après 600 °C, passant ainsi de 73 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$ à 138 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$. La pierre calcaire **EUV**, définie précédemment (cf. V.2.4 et V.2.5) comme très instable et sensible à une exposition thermique sévère, enregistre à 600 °C une augmentation absolue du coefficient d'absorption capillaire (+ 111 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$), valeur quasiment triplée par raport à l'état sain. Enfin, les deux pierres calcaires **MA** et **LS**, présentant les plus faibles valeurs de porosité totale, et associées à un coefficient de capillarité relativement bas à l'état sain (22 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$ et 48 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$), subissent la plus faible augmentation absolue : + 30 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$ pour MA, et + 22 $g.m^{-2}.s^{-0,5}$ pour LS. Cette variation absolue correspond tout de même à une augmentation relative importante de + 140 % pour la pierre MA à 600 °C, témoignant ainsi d'une influence certaine de cette température cible. Au contraire, la faible augmentation relative de la pierre LS (+ 40 %) la positionne avec MI et GR, comme les pierres les moins affectées.

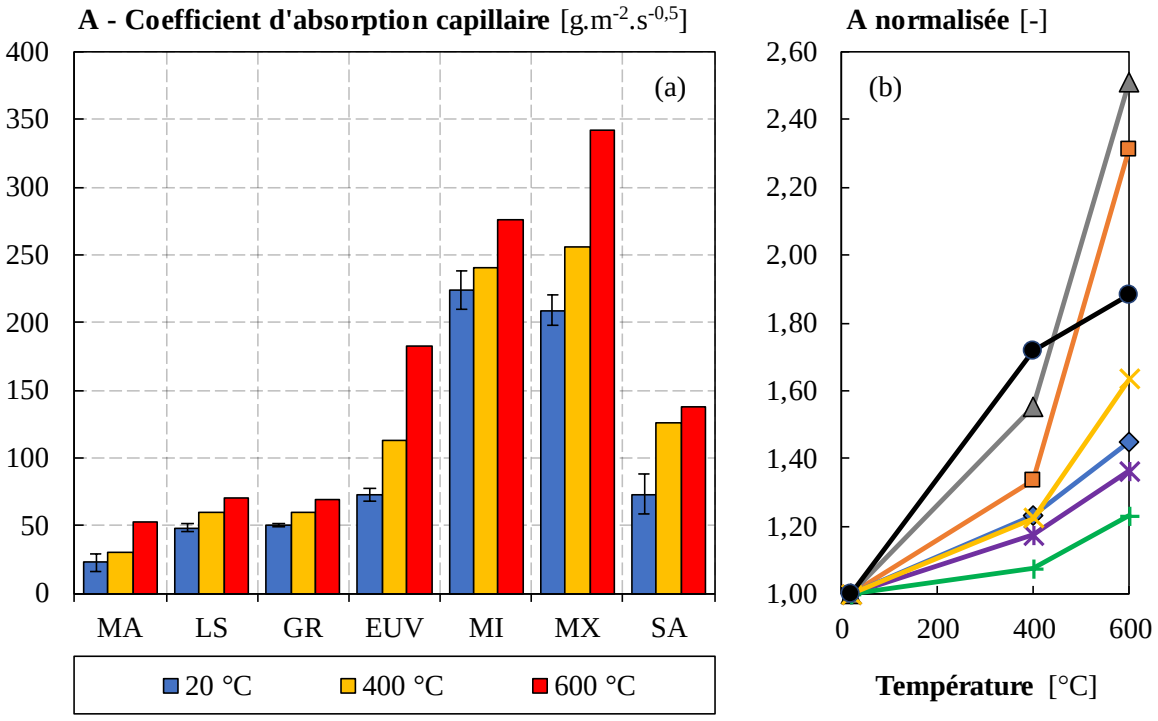


Figure V.2-27 - Evolution (a) absolue et (b) relative des valeurs du coefficient d'absorption d'eau par capillarité en fonction de la température

Au vu de la précédente classification des différentes pierres étudiées selon leur sensibilité à de hautes températures, basée conjointement sur l'évolution de propriétés mécaniques (cf. V.2.4), microstructurales (cf. V.2.5), physiques (cf. V.2.6) mais aussi à travers l'analyse de la déformation thermique (cf. V.1.2) et de la stabilité minéralogique (cf. V.1.1 et V.2.3), l'évolution du coefficient d'absorption d'eau par capillarité semble traduire les mêmes observations, et retranscrire l'endommagement thermique induit de la même manière. En effet, les pierres **GR** et **MI** définies jusqu'ici comme les moins sensibles affichent une augmentation relative modérée de ce coefficient, la plus faible en opposition à celle de la pierre **EUV**, peu résistante à de hautes températures.

De ce fait, un intérêt particulier a été porté sur l'analyse conjointe de l'évolution de ce coefficient hydrique et de l'évolution de la microstructure des pierres en fonction du niveau de température d'exposition. Ainsi, comme déjà évoqué dans la partie IV.2.2, le phénomène d'absorption d'eau par capillarité se produit pour une porosité associée à un intervalle de taille de pores bien spécifique. Celui-ci a été déterminé de façon statistique sur des données propres à nos pierres saines, et s'est montré cohérent avec les intervalles énoncés par d'autres auteurs de la littérature. Par conséquent, la Figure V.2-28 présente l'évolution du coefficient d'absorption capillaire A en fonction de la porosité N_{HG} absolue associée, et située dans l'intervalle de taille de pores 0,1-10 µm, puis plus largement 0,1-100 µm. Ce paramètre microstructural semble fortement régir l'aptitude d'une pierre à absorber de l'eau par capillarité, et son évolution en fonction de la température est reliable à celle du coefficient de capillarité.

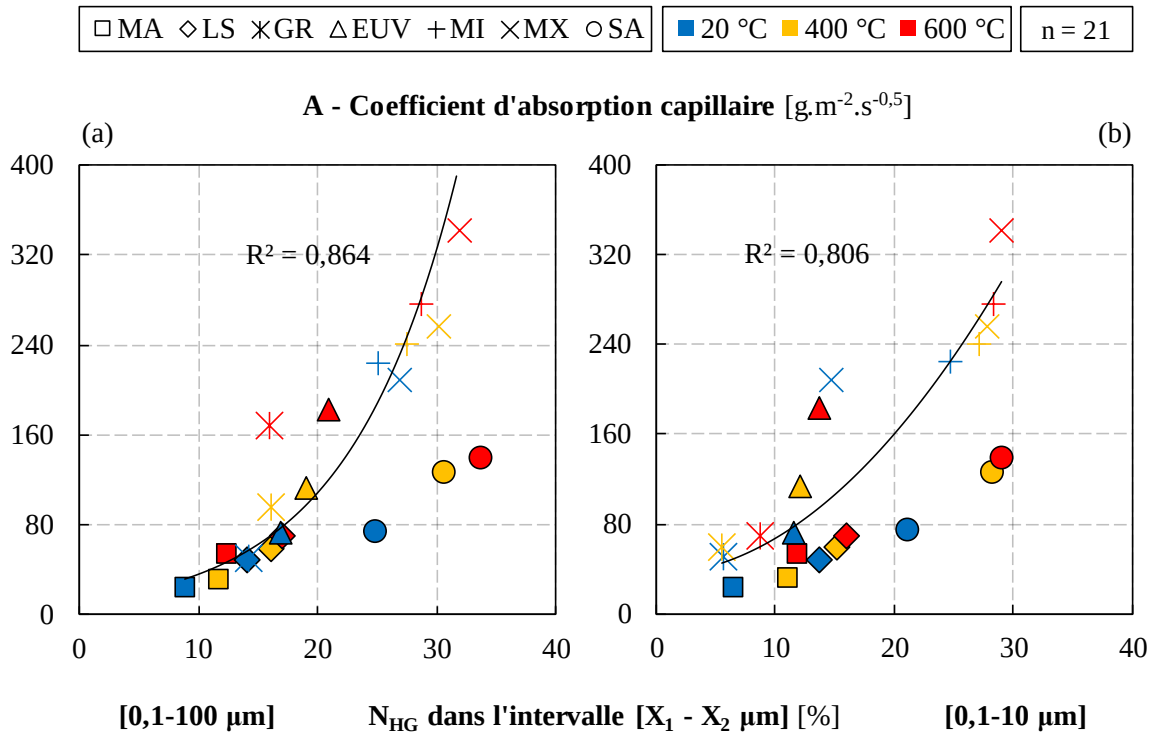


Figure V.2-28 - Relation entre l'évolution du coefficient d'absorption capillaire et l'évolution de la porosité N_{HG} située dans un intervalle spécifique

V.2.7. Etat résiduel de dégradation d'éprouvettes chauffées à 800 °C

Il apparaît essentiel de s'intéresser à l'évolution du comportement post-incendie, et notamment après refroidissement des pierres naturelles de construction ayant été exposées à de hautes températures. L'évolution au cours du temps de l'état de dégradation de ces matériaux est primordiale vis-à-vis des mesures de sécurité à prendre en compte pour pérenniser l'ouvrage, puis ainsi déterminer la nature des travaux de restauration à entreprendre.

De ce fait, une attention particulière a été portée sur l'évaluation de l'état de fissuration des éprouvettes des pierres étudiées, après une exposition à un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. Tout d'abord, une étude statistique de la fissuration apparente en surface des échantillons a été réalisée afin de quantifier puis d'analyser ce développement de l'endommagement. Dans un second temps, un suivi de l'état d'endommagement des éprouvettes altérées thermiquement a été mené au cours des 24 premières heures suivant la sortie du four.

V.2.7.1. Etude de la fissuration : densité surfacique de fissuration η, longueur et orientation des fissures

La Figure V.2-29 représente un échantillon des six pierres calcaires de notre étude, juste après l'ouverture du four, faisant suite à un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. Une reproduction des fissures surfaciques, observables à l'oeil nu, a été réalisée sur trois éprouvettes pour chaque type de pierre. Une étude statistique a été conduite en ayant recours à de l'analyse d'images, pour quantifier cette fissuration. A noter que la pierre GR ne fait pas partie de cette étude, étant donné qu'aucune fissure visible à l'oeil nu n'a été détectée sur les différentes éprouvettes.

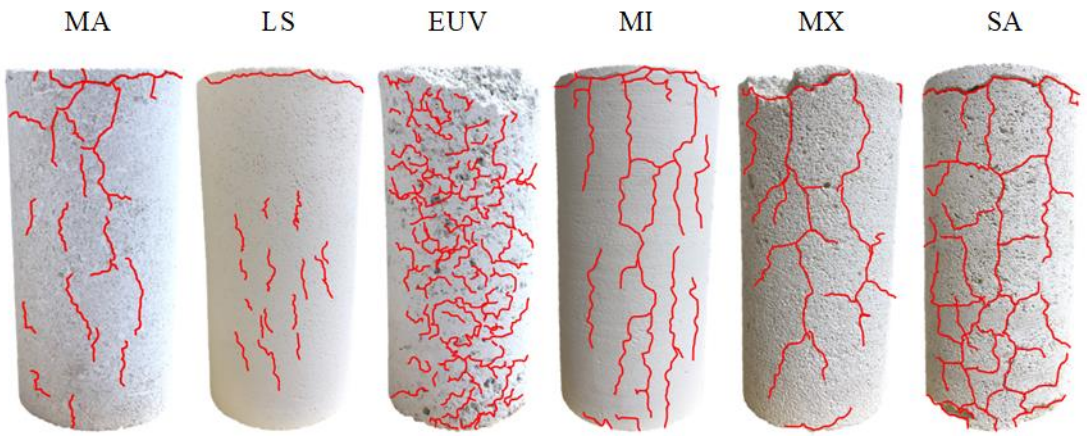


Figure V.2-29 - Reproduction de la fissuration des échantillons à la sortie du four après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C

La densité de fissuration surfacique η des échantillons est exprimée en cm/cm², et est définie comme étant le rapport de la longueur cumulée des fissures détectées par unité de surface observée. Les valeurs moyennes et écart-types sont repris dans le Tableau V.2-2 qui présente aussi la longueur médiane de fissures L_{50}, et la valeur moyenne de ténacité K_{IC}, paramètre mécanique qui caractérise la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. De plus, en complément de cette quantification de la fissuration, la Figure V.2-30-b permet de juger la distribution relative de ces fissures en fonction de leurs longueurs, et de leurs orientations à travers la Figure V.2-33.

Tableau V.2-2 - Valeurs moyennes de la densité surfacique de fissuration η, et de la longueur médiane de fissures L_{50} des échantillons de pierres calcaires après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C ; valeurs à l'état sain de la ténacité K_{IC}

Code	η [cm/cm²]	L_{50} [cm]	K_{IC} * [MPa.m^{0,5}]
MA	**1,04** ± 0,08	**1,16**	**0,59** ± 0,12
LS	**0,65** ± 0,04	**1,04**	**0,41** ± 0,18
EUV	**2,51** ± 0,26	**1,01**	-
MI	**1,06** ± 0,12	**2,42**	**0,11** ± 0,02
MX	**1,24** ± 0,15	**2,21**	**0,17** ± 0,03
SA	**1,91** ± 0,19	**1,99**	**0,17** ± 0,04

(* : valeurs issues de [Walbert, 2015])

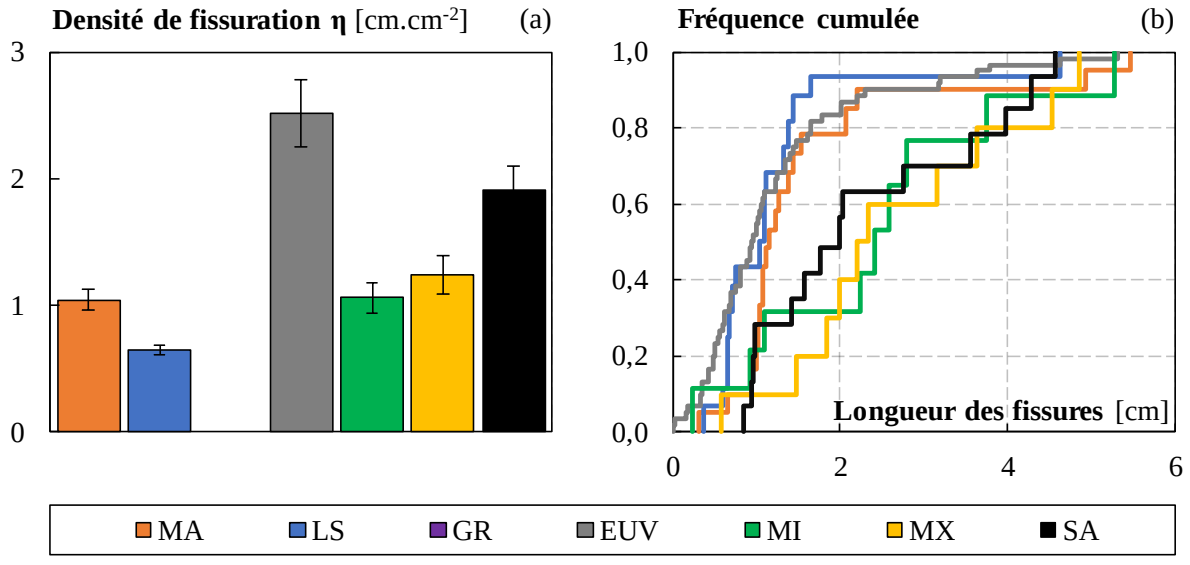


Figure V.2-30 - (a) Densité surfacique de fissuration et (b) Distribution de la longueur des fissures après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C

La pierre calcaire **EUV** affiche de loin, la plus grande densité de fissuration avec une valeur moyenne de 2,51 cm/cm². Ces fissures sont, pour une grande majorité (~ 80 %), d'une longueur inférieure à 2 cm. Vient ensuite la pierre calcaire **SA** avec une valeur moyenne de densité de fissuration légèrement inférieure à 2,00 cm²/cm, mais distribuée de façon différente : 60 % en dessous de 2 cm, 20 % entre 2 et 4 cm, et 20 % au-delà de 4 cm. La pierre **MX** présente une valeur moyenne de 1,24 cm²/cm distribuée de façon analogue à celle de SA. Les pierres calcaires **MA** et **MI** possèdent toutes les deux une valeur moyenne de densité fissurale très proche, respectivement 1,04 cm²/cm et 1,06 cm²/cm. Néanmoins, les fissures de MA sont essentiellement inférieures à 2 cm, tandis que celles de MI sont réparties de manière quasi-équitable entre les 3 intervalles de longueurs de fissures établis. Enfin, la pierre **LS** affiche le plus faible taux de fissuration (0,65 cm²/cm), réparti de façon similaire aux pierres MA et EUV.

De manière générale, ces valeurs de densité de fissuration semblent en accord avec les précédents résultats et reflètent plutôt bien les degrés de sensibilité à de hautes températures des différentes pierres. La pierre calcaire EUV qui voit ses propriétés intrinsèques très affectées par une exposition thermique affiche une densité fissurale en surface d'échantillons très importante par rapport aux autres pierres de l'étude. La pierre **GR**, de nature minéralogique différente vis-à-vis des pierres calcaires, s'est montrée jusqu'à présent résistante aux différents cycles de chauffage-refroidissement et ne présente aucune fissure macroscopique même après le palier de 800 °C. Les pierres calcaires LS et MI qui ont une bonne stabilité physique et mécanique à des températures élevées, affichent des valeurs de densité fissurale légèrement inférieures aux autres calcaires. Au contraire, les valeurs plus élevées de fissuration de MX, mais surtout SA, corroborent les résultats précédents mettant en avant l'influence importante de hautes températures sur l'évolution de leurs propriétés physico-mécaniques.

Au vu des éléments affichés dans la Figure V.2-30-b, deux groupes de pierres se distinguent par rapport au mode de distribution de la longueur des fissures. En effet, les pierres **MA**, **LS** et **EUV** affichent des fissures essentiellement inférieures à 2 cm, tandis que le second groupe composé des pierres **MI**, **MX** et **SA** témoignent d'une distribution fissurale plus largement et équitablement répartie, allant jusqu'à 5 cm. Il est important de rappeler qu'une forte dépendance de l'opérateur existe sur l'appréciation des résultats. En effet, bien que les fissures soient identifiables grâce à la résolution de la prise des photos, il n'est pas toujours évident de définir et reproduire les fissures comme telles. Le début et la fin d'une fissure sont jugés sur sa forme (transgranulaire, radiale, intergranulaire, intragranulaire) et dépendent donc de l'appréciation de l'opérateur.

Néanmoins, au vu des précédentes observations de ce chapitre, et de la Figure V.2-31, plusieurs hypothèses peuvent être établies, expliquant ces longueurs de fissures différentes. Comme déjà remarqué à travers les observations microscopiques MEB (cf. V.2.5.3), la pierre

calcaire SA affiche un fort endommagement de sa microstructure, avec notamment une altération prononcée de ses oolithes. En effet, il a été parfois observé un détachement du nucléus, et de larges fissures transgranulaires (traversant à la fois le cortex et le nucléeus) qui rejoignaient des fissures intergranulaires affectant la phase liante. Ainsi, cela peut nous amener à penser que la connexion/liaison de fissures, à la fois transgranulaires, intragranulaires et intergranulaires conduit à des fissures de plus longues dimensions. Au contraire, la pierre calcaire MA voit sa microstructure altérée de façon différente : les fissures sont de nature intergranulaires et sont localisées entre l'interface grains/matrice. Ce type d'altération du réseau poreux ne permet pas aussi facilement aux fissures de s'interconnecter entre elles ; les fissures observables sont alors de plus petites dimensions.

De plus, on peut souligner l'influence de la résistance à la fissuration (ténacité) sur la longueur des fissures : les pierres calcaires **MA** et **LS** avec les plus grandes valeurs de ténacité ($K_{IC} > 0{,}40$ MPa.m^{0,5}) sont celles affichant des fissures de plus petites dimensions, en opposition aux plus longues fissures présentées par **MI**, **MX** et **SA** où $K_{IC} < 0{,}20$ MPa.m^{0,5}.

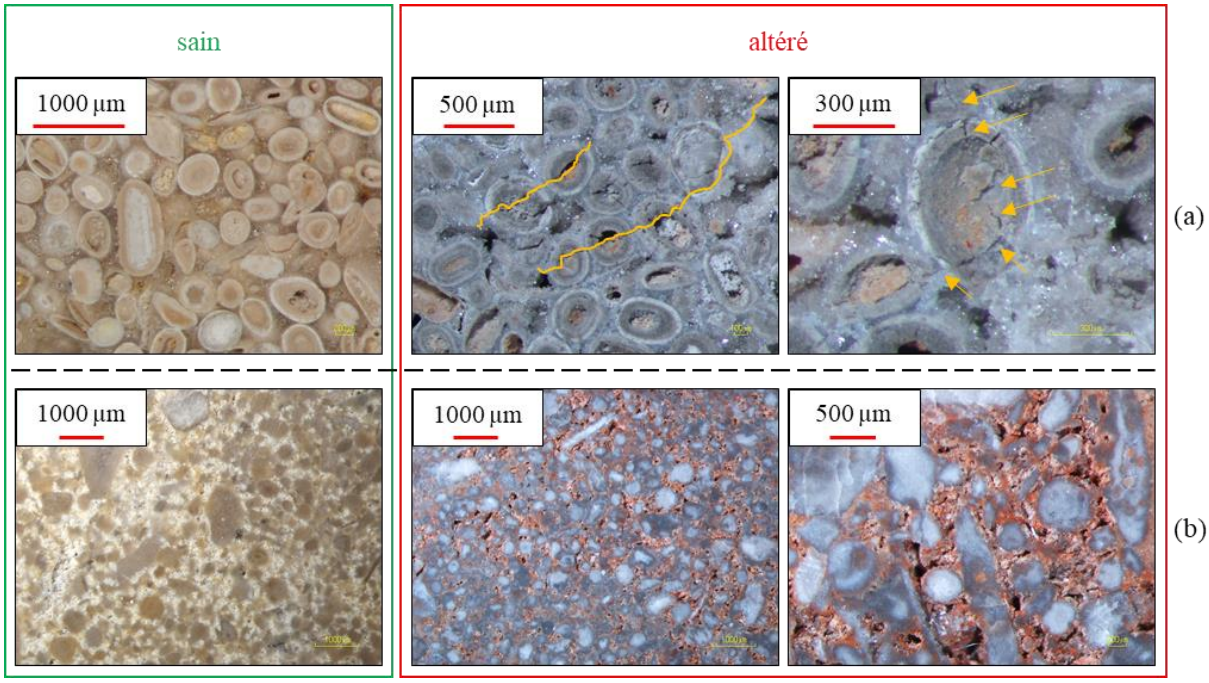


Figure V.2-31 - Observations à la loupe binoculaire d'échantillons polis de pierres saines et altérées (600 °C) : (a) SA ; (b) MA

La Figure V.2-33 renseigne sur un autre paramètre lié à la densité fissurale des échantillons de pierres chauffées à 800 °C : l'orientation des fissures. Ainsi, cette figure permet la visualisation simultanée de la longueur et de l'orientation des fissures, détectées en surface des éprouvettes. Par définition, l'orientation d'une fissure est assimilée à l'angle formée entre la base de référence du repère, et la droite représentant statistiquement au mieux la fissure réelle détectée (cf. Figure

V.2-32). Le choix est pris de considérer la pointe la plus basse de la fissure, comme origine du repère.

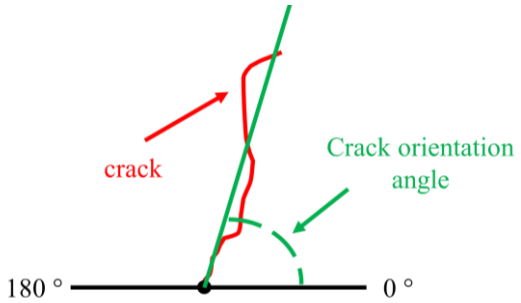


Figure V.2-32 - Définition de l'orientation d'une fissure

Il ne s'agit pas ici de corréler la longueur des fissures avec leur angle d'orientation ou bien avec la densité fissurale d'un échantillon, mais plutôt d'apprécier qualitativement si certains modes ou réseaux de fissuration peuvent être distingués.

Dès lors, on observe que la plupart des fissures, notamment celles de petites dimensions, apparaissent comme verticales, en affichant un angle d'orientation entre 80 ° et 100 ° (cas de la pierre **MA**, **LS**, **MI**). De plus, un nombre de fissures plus important, ce qui équivaut à une densité de fissuration élevée, amène l'apparition de fissures plus longues et admises comme horizontales (~ 0 ° ou ~ 180 °) ou bien tangentielles (20-80 °, et 100-160 °). Une altération prononcée d'une pierre, associée au développement important de fissures semble faciliter des chemins de fissuration où de petites fissures s'interconnectent entre elles pour former de plus longues fissures. Au vu des précédents résultats, les pierres les moins endommagées présentent une fissuration principalement orientée selon l'axe longitudial de l'éprouvette (LS, MI). Avec l'augmentation de l'endommagement, la fissuration devient plus isotrope ce qui visuellement correspond à une phase de faïençage de la surface de l'éprouvette (cas de la pierre **EUV**, **MX**, **SA**). On peut alors y voir une représentation du mécanisme de fissuration lié à la déformation thermique (retrait) : une fissuration tout d'abord selon la plus grande dimension de l'éprouvette, puis une fissuration perpendiculaire à la première génération de fissure pour aboutir à un faïençage.

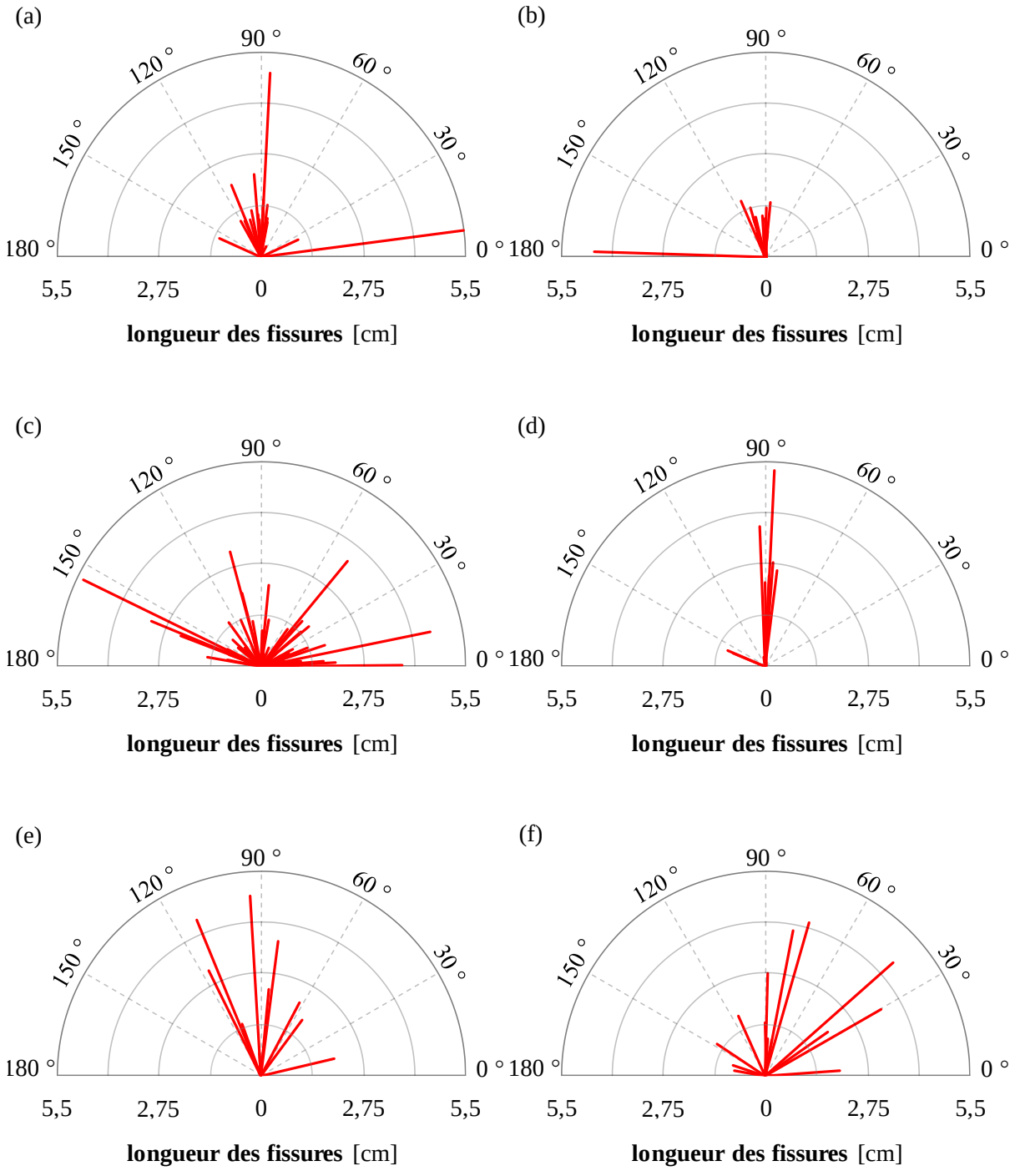


Figure V.2-33 - Distribution de la longueur et de l'orientation des fissures après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C

(a) MA ; (b) LS ; (c) EUV ; (d) MI ; (e) MX ; (f) SA

V.2.7.2. Evolution de l'état d'endommagement après 24 heures

Suite à la décarbonatation de la calcite contenue dans les pierres calcaires qui démarre dès 700 °C, de la chaux est formée. Sa réhydratation au contact de l'humidité de l'air ambiant amène à la création de portlandite, qui s'accompagne d'une forte augmentation de volume, selon la réaction décrite dans l'équation 1.1 et 1.2 du Chapitre I.

La Figure V.2-34 illustre cette problématique avec la photo de cinq pierres calcaires (MA, LS, MI, MX, SA) parmi les six étudiées, après avoir subi un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C. Ces mêmes échantillons sont présentés dans le même ordre, à la sortie du four (soit à la fin du refroidissement jusqu'à température ambiante), puis 24 heures après, en étant exposés à une température et humidité relative contrôlées : 20 ± 1 °C et 50 %.

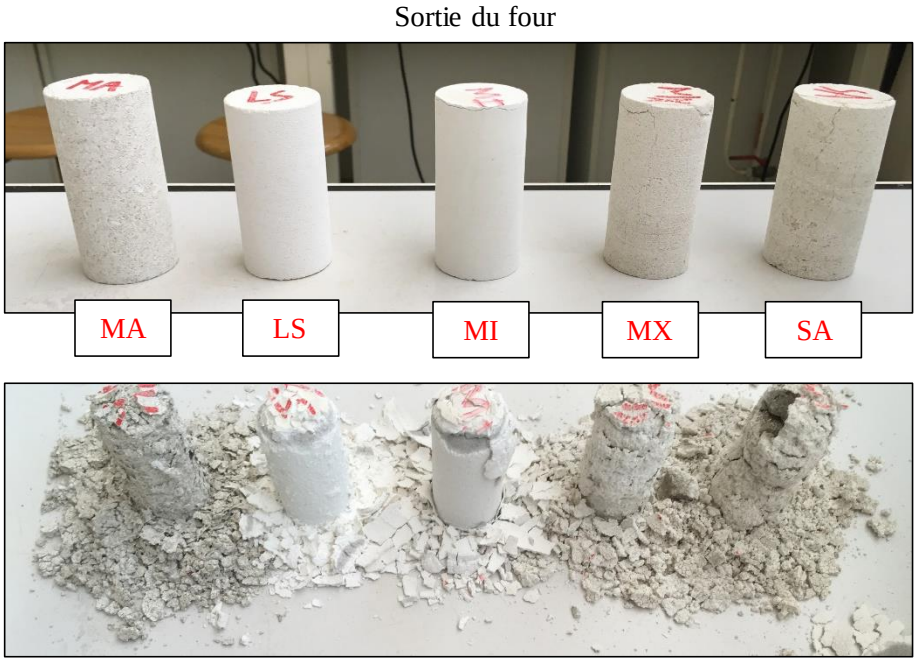


Figure V.2-34 - Etat des échantillons après un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C : comparaison entre l'état à la sortie du four et l'état après 24 heures de conservation dans une salle à température et humidité relative contrôlées (20 °C et 50 %)

La Figure V.2-35 synthétise l'impact de la réhydratation de la chaux, qui par formation de portlandite, entraîne au cours du temps le développement de l'état d'endommagement des échantillons. Les six pierres calcaires étudiées, sont affichées pour comparaison à l'état sain, puis à la sortie du four (avec reproduction des fissures macroscopiques) et enfin 24 heures après.

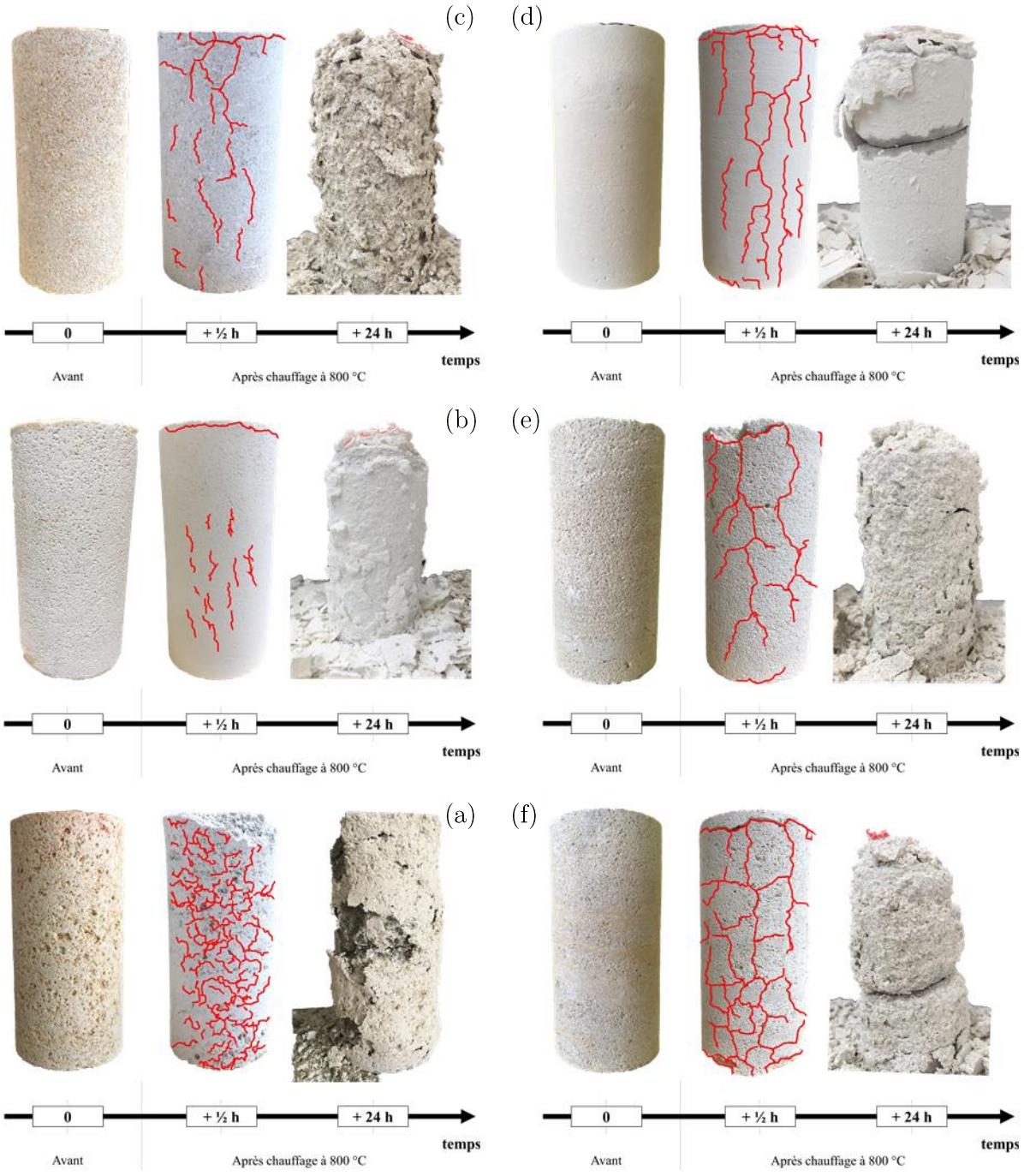


Figure V.2-35 - Comparaison et conséquences d'un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C sur l'évolution de l'état d'un même échantillon à différents instants : avant, à la sortie du four et après 24 heures de conservation dans une salle à température et humidité relative contrôlées (20 °C et 50 %)

(a) MA ; (b) LS ; (c) EUV ; (d) MI ; (e) MX ; (f) SA

Toutes les pierres calcaires semblent très affectées mais témoignent de niveaux de dégradation variables. Ces différents états d'altération post-24 heures, vont d'un effritement important de la première couche extérieure enveloppant l'échantillon, avec pertes de masse, jusqu'à une décohésion sévère du matériau amenant à une désagrégation totale de la pierre.

Ainsi, 30 minutes après la fin du cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C, les pierres **MA**, **LS** et **MI** présentent des valeurs de résistance en compression supérieures à 15 MPa (respectivement 27, 18 et 16 MPa) tandis que le reste des calcaires **EUV**, **MX** et **SA** ne résistent plus à des valeurs supérieures à 7 MPa.

La différence de comportement mécanique et de stabilité structurelle à l'échelle de l'échantillon, affichée par ces pierres 24 heures après l'exposition à une très haute température, semble liée à plusieurs paramètres intrinsèques. Tout d'abord, il apparaît évident que les performances mécaniques initiales de la pierre jouent un rôle important : ainsi, une pierre possédant des performances mécaniques élevées, affichant une perte relative de 60 % de celles-ci, demeurera toujours plus résistante qu'une pierre peu performante initialement, avec les mêmes pertes relatives après exposition thermique sévère. De plus, l'évolution de la dégradation du matériau, intervenant de la surface vers le coeur de l'éprouvette, laisse penser qu'une porosité élevée ou bien une diffusivité hydrique élevée, amènera à une cinétique de dégradation plus importante. Enfin, l'effet d'échelle ou l'influence de la taille de l'échantillon n'intervient pas ici dans notre cas, étant donné que toutes les éprouvettes sont de mêmes dimensions. De plus, l'application d'un maintien de palier de 1 heure aux températures cibles a permis une homogénéisation complète de la température au sein de la pierre (vérifiée par thermocouples, cf. V.1.4).

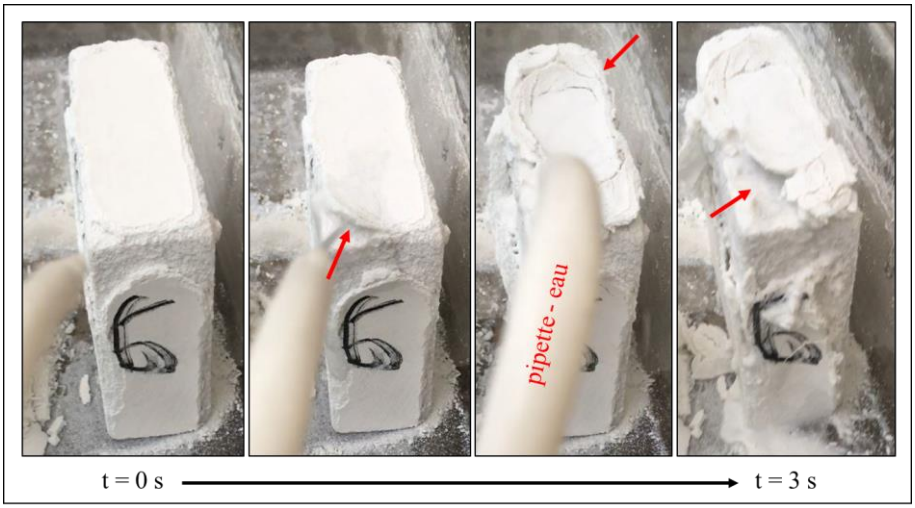


Figure V.2-36 - Influence d'une mise en contact d'un échantillon chauffé à 800 °C avec de l'eau : gonflement, craquellement et déstructuration immédiate

Ces différentes observations expérimentales mettent en lumière une problématique importante visant les ouvrages construits en pierres calcaires. En effet, en cas d'incendie, l'intervention des pompiers se traduira majoritairement par une mise en contact importante d'eau avec le matériau pierre. Selon l'intensité et la durée du feu, si la pierre est parvenue à atteindre une température voisine de 700 °C, voir plus, la réaction de décarbonatation de la calcite prendra place. La conséquence directe de cette réhydratation consistera en un affaiblissement sévère de la pierre réduisant la capacité portante de l'ouvrage. La Figure V.2-36 illustre la reproduction expérimentale menée en laboratoire, consistant à venir asperger d'eau, une mini-dallette de pierre calcaire ayant subi un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C, dès sa sortie du four. Une réaction instantanée entraîne un dégagement de chaleur important provenant de la pierre, qui présente en quelques secondes des signes important de craquellement, gonflement puis se désagrège de plusieurs millimètres sur la couche extérieure. La température en surface de l'échantillon est enregistrée à l'aide de thermocouples, et s'élève de 22 °C à 88 ± 6 °C en l'espace de 3 secondes, créant ainsi un très fort gradient thermique sur un matériau déjà endommagé.

V.2.8. Conclusion

Cette seconde sous-partie s'est intéressée à l'influence de différents niveaux de hautes températures sur l'évolution des propriétés résiduelles des pierres de construction, après refroidissement. Dans cette logique, des échantillons des pierres étudiées ont été soumis à des cycles de chauffage-refroidissement (200, 400, 600 et 800 °C) sous une faible vitesse de chauffage (4 °C.min^{-1}), afin d'assurer une homogénéisation complète de la température au sein du matériau et d'éviter ainsi une fissuration liée à un gradient thermique qui ne traduirait pas un comportement intrinsèque du matériau à une température donnée. Par la suite, et après refroidissement, des essais de caractérisation de diverses natures, ont été menés afin d'évaluer l'évolution et la dépendance à la température des propriétés intrinsèques des pierres.

Tout d'abord, des observations visuelles, à l'échelle macroscopique, des échantillons sortant du four après les différents cycles de chauffage-refroidissement ont permis, dans un premier temps, d'appréhender certaines modifications affectant le matériau : fissurations macroscopiques, changement de couleur. En ce sens, il s'est avéré utile et nécessaire d'avoir recours à des analyses colorimétriques, à l'aide d'un appareil technique dédié. Ainsi, des caractéristiques bien spécifiques ont pu être établies concernant l'évolution du changement de couleur des pierres de construction après une exposition à différents niveaux de température. De ce fait, il est possible d'évaluer les températures maximales atteintes par la pierre lors d'un incendie, en reliant l'évolution des paramètres colorimétriques à certaines transformations thermo-chimiques de minéraux se produisant à une température cible, et qui entraîne un changement de couleur. Par conséquence, une exposition thermique sévère sur des pierres calcaires se traduit par une diminution des paramètres a* et b* et d'un assombrissement de l'échantillon jusqu'à 600 °C. A noter, que la

présence initiale d'hydroxyde de fer (goethite) au sein de la pierre peut laisser transparaitre une couleur rougeâtre dès 250 °C, liée au phénomène de rubéfaction qui témoigne de la déshydratation de la goethite pour former de l'hématite. Dès lors que la température atteinte par la pierre dépasse 700 °C, entrainant le démarrage de la réaction de décarbonatation de la calcite, un fort blanchissement de la pierre est observé : la clarté L*, troisième paramètre colorimétrique, tend alors vers une valeur élevée et caractéristique à l'ensemble des calcaires.

Des analyses DRX opérées sur des fragments de pierres chauffés à différents niveaux de hautes températures ont mis en évidence la modification minéralogique des pierres étudiées. La calcite, minéral principal des pierres calcaires, s'efface dès 700 °C où des traces de chaux (produit issu de la décarbonatation), et de portlandite (résultant de l'hydratation de la chaux) sont identifiables. Le grès des Vosges GR ne laisse apparaître aucune modification de sa composition minéralogique à travers ces analyses, dans les gammes de température abordées.

Différents essais destructifs et non-destructifs ont permis d'établir l'évolution des propriétés mécaniques jusqu'à 800 °C. Bien qu'il soit difficile de généraliser une tendance d'évolution propre à l'ensemble des pierres, lié à des paramètres intrinsèques grandement influents (présentés ci-après), une élévation de température entraîne une diminution des performances mécaniques. Ces pertes s'échelonnent à des amplitudes variées selon la pierre considérée, et ce même pour des pierres issues de la même famille des calcaires.

La composition minéralogique de la pierre, et plus précisément la présence de minéraux secondaires, est un facteur aggravant la sensibilité mécanique du matériau soumis à de hautes températures. Un développement de l'endommagement à travers de la fissuration est alors lié à des incompatibilités de déformation : forte et brusque dilatation du quartz à 573 °C rapport à la calcite, retrait précoce de la dolomite par rapport à la calcite toujours en expansion. De plus, les caractéristiques texturales de la pierre (éléments figurés : oolithes, péloïdes, bioclastes ; phase liante : matrice micritique, sparite, microsparite) conduisant à des grains de dimensions variables et agencés de différente façon, sont tout autant des paramètres influençant le comportement mécanique à hautes températures. Des phénomènes de déformation thermique différentielle génèrent une augmentation locale de contraintes. Ainsi, la taille des grains s'impose comme un paramètre défavorable dans le cas où ceux-ci sont de grandes dimensions conduisant alors à des déformations absolues plus larges. Ainsi, et rejoignant les conclusions établies en V.1.5 traitant notamment de la déformation thermique au cours du chauffage, la pierre calcaire EUV affiche des pertes mécaniques très importantes dès 200 °C, tandis que les pierres calcaires MI ou LS, ne présentent qu'une diminution significative au-delà de 600 °C. La pierre siliceuse GR n'accusant pas de transformations thermo-chimiques majeures associées à des modifications irréversibles, témoigne d'une bonne stabilité mécanique résiduelle après refroidissement. Enfin, une prédiction et évaluation non-destructive des chutes de performances mécaniques en fonction de la température est proposée en utilisant les résultats de vitesses des ondes ultrasons.

Le développement de l'endommagement thermique de ces pierres de construction lorsqu'elles sont exposées à de hautes températures a pour conséquence directe une modification de leur structure porale. De ce fait, il a été observé une augmentation de la porosité totale en fonction de la température, pour l'ensemble des pierres. Ces gains de porosité ont été corrélés de façon significative, aux variations de vitesse des ondes P, qui traduisent une densification de la microfissuration au sein du matériau. De plus, des essais de porosimétrie au mercure ont renseigné la façon dont la distribution porale a été affectée par ces cycles de chauffage-refroidissement. En complément, des observations microscopiques MEB ont validé les analyses précédemment établies par porosimétrie au mercure, et ont mis en lumière certaines spécificités affectant le développement de réseaux de fissuration.

Les transformation thermo-chimiques, et les modifications des propriétés microstructurales engendrées par des expositions thermiques sévères conduisent aussi à une évolution des propriétés physiques des pierres altérées. La variation de perte de masse résiduelle a été établie après les différents traitements thermiques et sa comparaison à celle obtenue par analyses ATG a été discutée. L'influence des cycles de chauffage-refroidissement sur l'évolution de la masse volumique des différentes pierres a été investiguée et n'induit qu'une très légère diminution de ce paramètre. L'altération thermique des pierres modifie grandement ses propriétés de transfert hydrique. En effet, les coefficients d'absorption d'eau par capillarité ont été déterminés expérimentalement après différents cycles de chauffage-refroidissement. Il en ressort que l'ensemble des pierres étudiées présente une modification importante de leur capacité à absorber de l'eau lorsque ces matériaux sont en contact direct avec ce fluide. L'évolution de ce coefficient en fonction de la température a été reliée à l'évolution d'un paramètre du réseau poreux, déjà identifiée (cf. IV.2.2) comme déterminant vis-à-vis de ce paramètre hydrique.

Enfin, un intérêt tout particulier a été porté sur l'état de dégradation résiduel des différentes pierres calcaires après refroidissement, lors d'un cycle thermique à 800 °C. Une étude statistique de la fissuration en surface des échantillons, juste après refroidissement, a abouti à une bonne corrélation entre l'établissement d'un paramètre de densité de fissuration, et la sensibilité thermique des différentes pierres de l'étude. Un suivi de l'état d'endommagement des échantillons des pierres calcaires, au cours des 24 premières heures suivant l'ouverture du four, a été assuré afin d'évaluer l'impact négatif de la réhydratation de la chaux sur la désagrégation d'une partie du matériau. En effet, après 24 heures, la totalité des échantillons de calcaires témoigne d'un développement avéré de l'état d'altération. Les pierres les plus résistances ont seulement présenté une fine couche friable et fragilisée, tandis que les pierres les plus sensibles étaient totalement désagrégées. Une démonstration expérimentale visant à reproduire l'effet direct d'une projection d'eau sur une pierre chauffée à 800 °C, après refroidissement, met en avant la problématique liée à l'intervention des pompiers sur site lors d'un incendie. L'apport et la mise en contact importante d'eau sur un matériau déjà largement endommagé, contribue fortement à réduire la capacité structurelle du matériau.

La dernière sous-partie V.3 de ce Chapitre V aborde à présent la simulation numérique visant à reproduire l'exposition à de hautes températures des pierres étudiées. Une comparaison des résultats obtenus numériquement avec les résultats obtenus expérimentalement peut permettre de vérifier les hypothèses émises sur les mécanismes d'altération des pierres.

V.3. Simulation numérique

V.3.1. Introduction

Une simulation numérique a été réalisée à l'aide de *Code_Aster*, logiciel libre de calculs aux éléments finis développé par le service de recherche et développement d'EDF. Le but de cette simulation numérique consiste, en utilisant les données expérimentales obtenues dans les parties V.1 et V.2, à prédire de manière générale le comportement des pierres de construction lors d'un incendie. Ainsi, l'évolution de la distribution de la température, des contraintes mécaniques générées, et de l'état d'endommagement du matériau sont obtenues tout au long de la montée en température.

Les résultats doivent amener à une meilleure compréhension de l'évolution de l'altération au sein du matériau lors d'une exposition thermique sévère, et d'estimer la part du matériau endommagé. L'objectif est de contribuer à l'analyse de la tenue structurale de l'ouvrage post-incendie, et apporter des éléments de recommandation vis-à-vis des mesures à prendre en compte pour la stabilisation de l'ouvrage incendié, et vis-à-vis de sa restauration par la suite. En effet, la détermination de la profondeur de mur significativement endommagé lors d'un incendie, est primordiale afin de procéder à la réparation de celui-ci, ou à la substitution d'une partie des matériaux altérés.

V.3.2. Description de la modélisation thermo-mécanique avec prise en compte d'un modèle d'endommagement

V.3.2.1. Définition des lois de comportement

V.3.2.1.1. Equation de la chaleur

La réalisation d'un bilan d'énergie, et l'expression de la loi de Fourier conduit à l'équation générale de conduction de la chaleur dans un corps supposé homogène :

$$\vec{\nabla} . \left[\lambda(T)\, \vec{\nabla} T\right] + P(\vec{r}) = \rho(T)\, C_P(T)\, \frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.1}$$

Où T : température en K ; λ : conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$; ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$; P : énergie produite au sein même du matériau en $W.m^{-3}$ (pas considérée dans cette étude numérique) ; C_P : capacité thermique massique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$

V.3.2.1.2. Modèle d'endommagement de Mazars

Le modèle d'endommagement revisité de Mazars, présenté dans les manuels de référence d'EDF R&D [Hamon, 2013], et implémenté sous Code_Aster est utilisé dans le cadre de cette simulation numérique. Il correspond à une amélioration du modèle d'endommagement original de Mazars [Mazars, 1984].

Tout modèle d'endommagement comporte à la fois, un critère qui définit une condition pour que l'endommagement démarre et évolue, et une loi d'évolution de la variable d'endommagement. Ces deux éléments caractéristiques du modèle sont présentés par la suite.

Tout d'abord, la contrainte est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = (1 - D)\, E\varepsilon^e \tag{5.2}$$

Où D : variable d'endommagement défini ci-après ; E : matrice de Hooke ; ε^e : déformation élastique où $\varepsilon^e = \varepsilon - \varepsilon^{th}$ avec ε^{th} : déformation thermique définie par :

$$\varepsilon^{th} = \alpha \left(T - T_{ref}\right) I_d \tag{5.3}$$

Où α : coefficient de dilatation thermique ; T : température ; I_d : matrice identité

Seuil d'endommagement

[Mazars, 1984] a proposé un modèle isotrope d'endommagement pour le béton et les géomatériaux, établi à partir de résultats expérimentaux. L'évolution de l'endommagement dépend d'une déformation équivalente ε_{eq} qui traduit l'état local d'extension du matériau : tant qu'elle reste inférieure à un certain seuil, le matériau ne s'endommage pas et ses modules ne varient pas. Si le seuil est atteint, la variable d'endommagement D évolue suivant une loi d'endommagement que le modèle doit préciser.

Dans le modèle de Mazars original, la déformation équivalente ε_{eq} est donnée par :

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\langle\varepsilon_1\rangle_+^2 + \langle\varepsilon_2\rangle_+^2 + \langle\varepsilon_3\rangle_+^2} \tag{5.4}$$

Où e_i : déformation principale dans la direction i et où $\langle e_i \rangle_+ = e_i$ si $e_i \geq 0$ ou bien $\langle e_i \rangle_+ = 0$ si $e_i < 0$

La définition de la déformation équivalente du modèle revisité, appelée maintenant $\varepsilon_{eq}^{corrigée}$, est utilisée par la suite. Elle introduit un coefficient γ qui donne de meilleurs résultats lorsque le matériau se trouve en compression biaxiale :

$$\varepsilon_{eq}^{corrigée} = \gamma \sqrt{\langle \varepsilon_1 \rangle_+^2 + \langle \varepsilon_2 \rangle_+^2 + \langle \varepsilon_3 \rangle_+^2} \tag{5.5}$$

Le coefficient γ est défini par l'expression suivante :

$$\gamma = -\frac{\sqrt{\langle \overline{\sigma_1} \rangle_-^2 + \langle \overline{\sigma_2} \rangle_-^2 + \langle \overline{\sigma_3} \rangle_-^2}}{\langle \overline{\sigma_1} \rangle_- + \langle \overline{\sigma_2} \rangle_- + \langle \overline{\sigma_3} \rangle_-} \tag{5.6}$$

Où $\overline{\sigma_i}$: contrainte principale effective dans la direction i, et $\langle . \rangle_-$ sa partie négative, c'est-à-dire $\langle \overline{\sigma_i} \rangle_- = \overline{\sigma_i}$ si $\overline{\sigma_i} \leq 0$ ou bien $\langle \overline{\sigma_i} \rangle_- = 0$ si $\overline{\sigma_i} > 0$. La valeur de γ est bornée entre 0 et 1, et est calculé uniquement lorqu'au moins une contrainte principale est négative, c'est-à-dire en compression.

L'endommagement est initié dès lors qu'un certain seuil est dépassé. Le modèle de Mazars propose que ce seuil soit la déformation correspondante à la contrainte maximale lors d'un essai uniaxial de traction directe ε_{D0}. Si l'on suppose que le comportement est linéaire jusqu'à la contrainte maximale en traction, on peut écrire :

$$\varepsilon_{DO} = \frac{\sigma_T}{E_0} \tag{5.7}$$

Où σ_T : résistance en traction, appelée aussi R_T tout au long de ce manuscrit ; E_0 : module d'élasticité sans endommagement. Le critère d'endommagement s'écrit alors :

$$F = \varepsilon_{eq}^{corrigée} - r \leq 0 \tag{5.8}$$

Où r : seuil actuel, égal au sein initial ε_{DO} s'il n'a jamais été atteint, ou à la plus grande valeur atteinte par $\varepsilon_{eq}^{corrigée}$ dans le cas contraire. La surface du critère $F = 0$, qui correspond à la limite d'élasticité, est affiché dans la Figure V.3-1, où σ_C représente la résistance en compression, nommé R_C dans ce manuscrit.

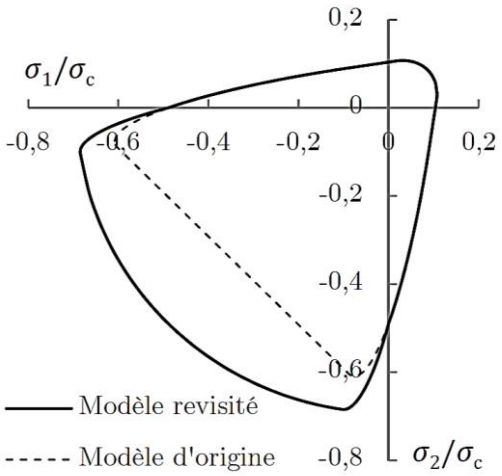


Figure V.3-1 - Tracé du critère d'endommagement du modèle de Mazars dans l'espace de contraintes principales avec $\sigma_3 = 0$

Evolution de l'endommagement

Etant donné que l'effet de l'endommagement n'est pas le même en traction et compression, Mazars considère que, pour un état de contraintes multiaxial, la variable d'endommagement D est une combinaison linéaire de deux variables d'endommagement associées respectivement aux contraintes de traction D_T et de compression D_C :

$$D = \alpha_C D_C + \alpha_T D_T \tag{5.9}$$

En l'absence de compression $\alpha_C = 0$, en l'absence de traction $\alpha_T = 0$, et dans tous les cas, on a $\alpha_C + \alpha_T = 1$. Ces facteurs α_i qui déterminent la contribution de traction ou de compression sont déterminés en fonction de l'état de déformation du point étudié. Les lois d'évolution des deux variables d'endommagement sont :

$$D_C = 1 - \frac{\varepsilon_{D0}(1 - A_C)}{r} - \frac{A_C}{exp[B_C(r - \varepsilon_{D0})]} \tag{5.10}$$

$$D_T = 1 - \frac{\varepsilon_{D0}(1 - A_T)}{r} - \frac{A_T}{exp[B_T(r - \varepsilon_{D0})]} \tag{5.11}$$

Où ε_{D0} : déformation seuil, déterminée expérimentalement ; r : valeur actuelle du seuil ; A_C, B_C, et A_T, B_T : déterminés expérimentalement à partir des courbes contrainte-déformation d'un essai de compression et de traction.

L'identification de ces différents paramètres du modèle d'endommagement est expliquée et présentée par la suite, dans la partie V.3.2.3.3.

V.3.2.2. Géométrie, maillage et conditions aux limites

V.3.2.2.1. Simulation n°1 : simulation 2D d'un chargement thermique sur éprouvettes cylindriques

La première simulation numérique correspond à une étude de cas permettant d'aborder des aspects plus phénoménologiques et théoriques. Elle consiste à venir appliquer un chargement thermique sévère sur une éprouvette cylindrique de dimensions 8 × ϕ4 cm et d'ainsi reproduire numériquement les sollicitations thermiques de ces mêmes éprouvettes lors de la campagne expérimentale. Les dimensions et conditions aux limites appliquées sont synthétisées dans la Figure V.3-2.

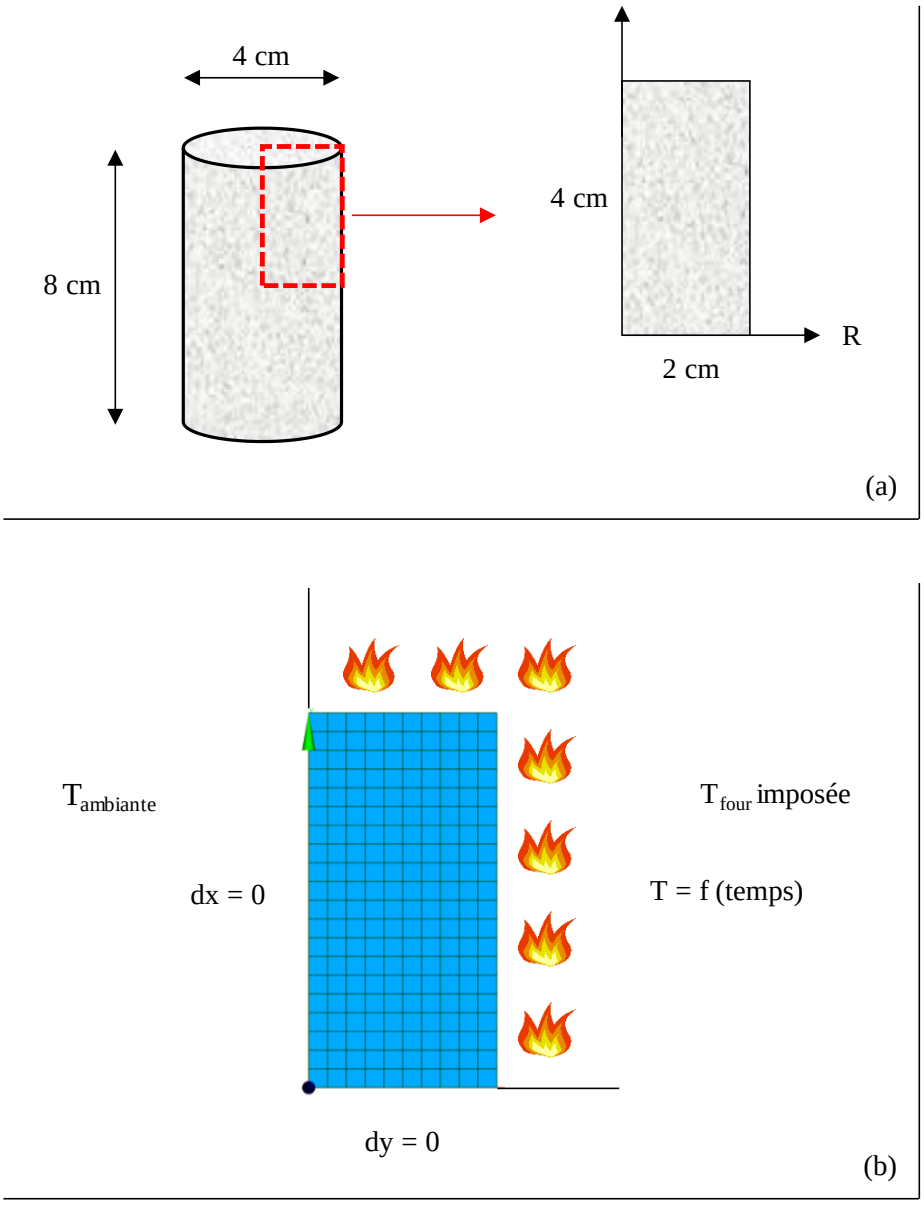


Figure V.3-2 - Scénario 1 : (a) Illustration de la géométrie modélisée ; (b) Maillage de l'élément et conditions aux limites appliquées

Un maillage associé à une représentation 2D axisymétrique de l'éprouvette cylindrique est réalisée (rayon de 2 cm et d'une hauteur de 4 cm). Les déplacements dx et dy, sur les bords internes de l'éprouvette sont bloqués. Les deux autres bords externes sont exposés à un chauffage jusqu'à 800 °C, piloté à une vitesse de montée en température constante (4, 8, 12, 16 °C.min^{-1}).

V.3.2.2.2. Simulation n°2 : simulation 3D d'un chargement thermique unifacial d'une épaisseur de mur

La seconde simulation numérique s'apparente davantage à une étude de cas proche de la réalité. Elle consiste à une exposition thermique sévère de type unifacial d'une épaisseur de mur. L'ensemble du mur est considéré comme homogène et constitué seulement du matériau pierre. Les dimensions et conditions aux limites appliquées sont synthétisées dans la Figure V.3-3.

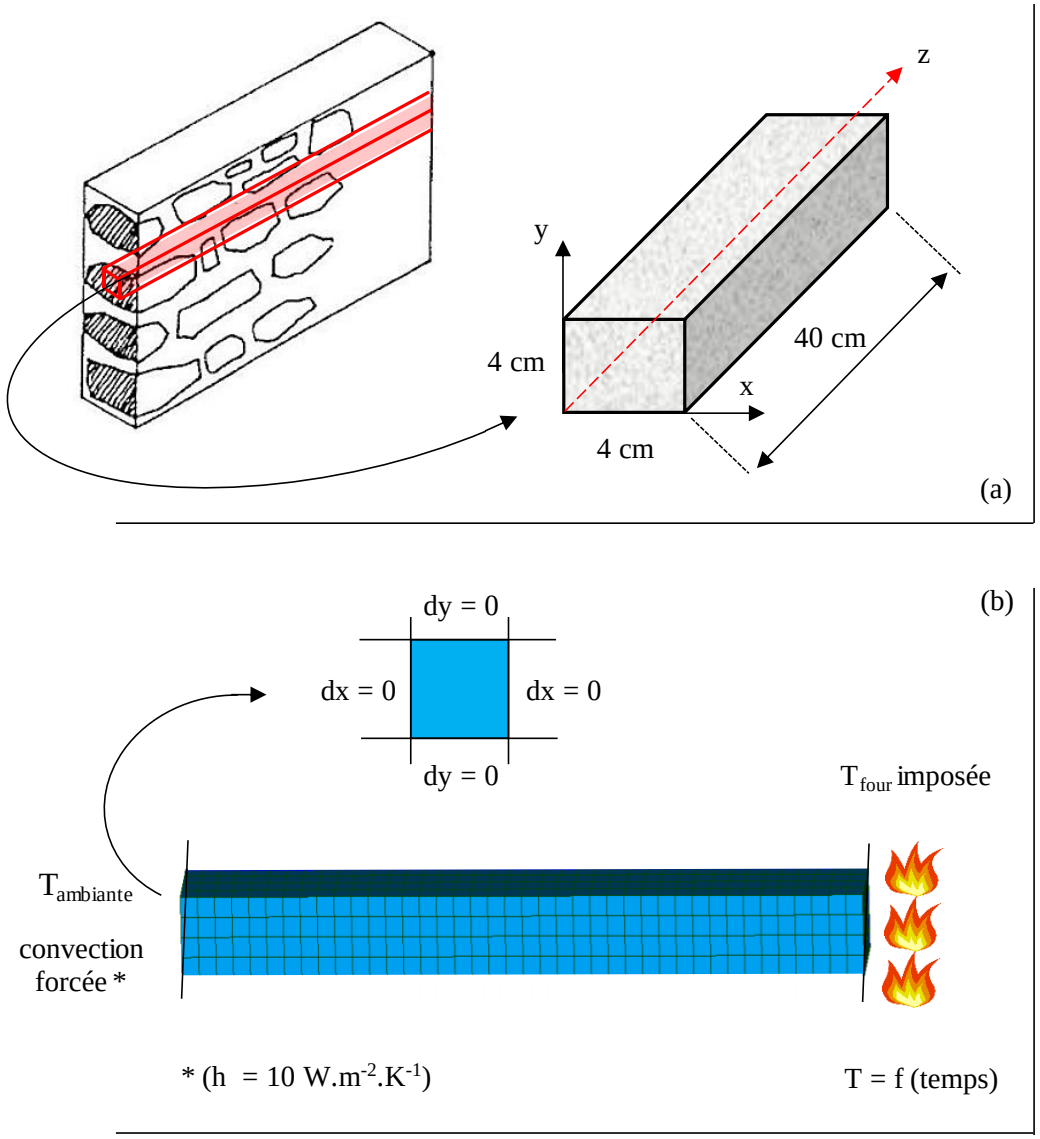


Figure V.3-3 - Scénario 2 : (a) Illustration de la géométrie modélisée ; (b) Maillage de l'élément et conditions aux limites appliquées

L'épaisseur de mur est fixée à 40 cm. Le chargement thermique est appliqué sur la seule face externe du mur, et l'évolution du flux thermique au sein de celui-ci est considéré unidimensionnel. Une convection forcée h est appliquée sur la face interne, non exposée au chargement thermique. Les déplacements dy et dx sont bloqués pour les deux faces supérieures et latérales du mur. Afin de reproduire des conditions proches rencontrées lors d'un incendie, la température maximale de chauffage est définie à 600 °C et la montée en température se fait à une vitesse constante de 30 °C.min^{-1}.

V.3.2.3. Paramètres du modèle

V.3.2.3.1. Paramètres relatifs aux propriétés thermiques

Les différents paramètres d'entrée du modèle numérique, relatifs aux propriétés thermiques des pierres, sont présentés dans le Tableau V.3-1.

Les valeurs de ces trois paramètres des pierres à l'état sain sont regroupées dans le Tableau IV.3-1 du Chapitre IV, tandis que leurs évolutions relatives en fonction de la température sont observables dans les différentes sous-parties du Chapitre V.

De plus, les valeurs numériques de ces trois paramètres en fonction de la température sont affichées en Annexe A.

Tableau V.3-1 - Valeurs des paramètres thermiques d'entrée du modèle

Paramètres	-	valeurs
conductivité thermique	$\boldsymbol{\lambda}$	cf. V.1.3
masse volumique	$\boldsymbol{\rho}$	cf. V.2.6.2
capacité thermique	$\mathbf{C_P}$	cf. V.1.3

V.3.2.3.2. Paramètres relatifs aux propriétés mécaniques

Les différents paramètres d'entrée du modèle numérique, relatifs aux propriétés mécaniques des pierres, sont présentés dans le Tableau V.3-2.

Les valeurs de ces trois paramètres des pierres à l'état sain sont regroupées dans le Tableau IV.3-1 du Chapitre IV, tandis que leurs évolutions relatives en fonction de la température sont observables dans les différentes sous-parties du Chapitre V.

De plus, les valeurs absolues et dépendantes de la température des coefficients de dilatation thermique linéaire des différentes pierres étudiées sont affichées dans le Tableau V.1-1 du

Chapitre V. Les valeurs de l'évolution du module d'élasticité en fonction de la température sont affichées en Annexe A.

Tableau V.3-2 - Valeurs des paramètres mécaniques d'entrée du modèle

Paramètres	-	valeurs
coefficient de dilatation thermique linéaire	**α**	cf. V.1.2.2
module d'élasticité	**E**	cf. V.2.4.2

V.3.2.3.3. Identification des paramètres du modèle de Mazars

L'identification des différents paramètres du modèle d'endommagement de Mazars, définis précédemment dans la partie V.3.2.1.2, est réalisée en effectuant de nombreuses simulations numériques d'essais de compression et traction, en faisant varier un à un les valeurs des différents paramètres. Les valeurs de ces paramètres sont validées lorsqu'elles permettent l'obtention de courbes similaires à celles obtenues expérimentalement (cf. Figure V.3-4).

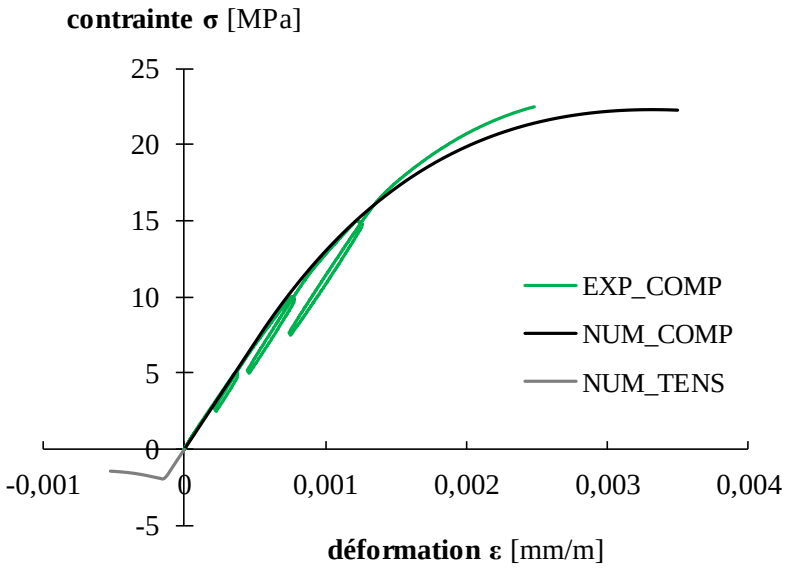


Figure V.3-4 - Comparaison expérimentale et numérique des courbes contrainte-déformation pour l'identification des paramètres du modèle d'endommagement de Mazars : exemple de MI

Les valeurs des différents paramètres du modèle d'endommagement de Mazars, sont reprises dans le Tableau V.3-3. Il est à noter que seules les pierres calcaires **MA**, **MI** et **MX** ont été retenues pour l'identification de ces paramètres.

Tableau V.3-3 - Valeurs des paramètres du modèle d'endommagement de Mazars

code	A_C	A_T	B_C	B_T	K	ε_{D0}
MA	1,0	0,4	1015	9000	0,7	0,00012
MI	1,2	0,3	1015	9000	0,7	0,00014
MX	1,3	0,4	1323	14000	0,7	0,00013

V.3.3. Résultats et discussion

V.3.3.1. Simulation n°1

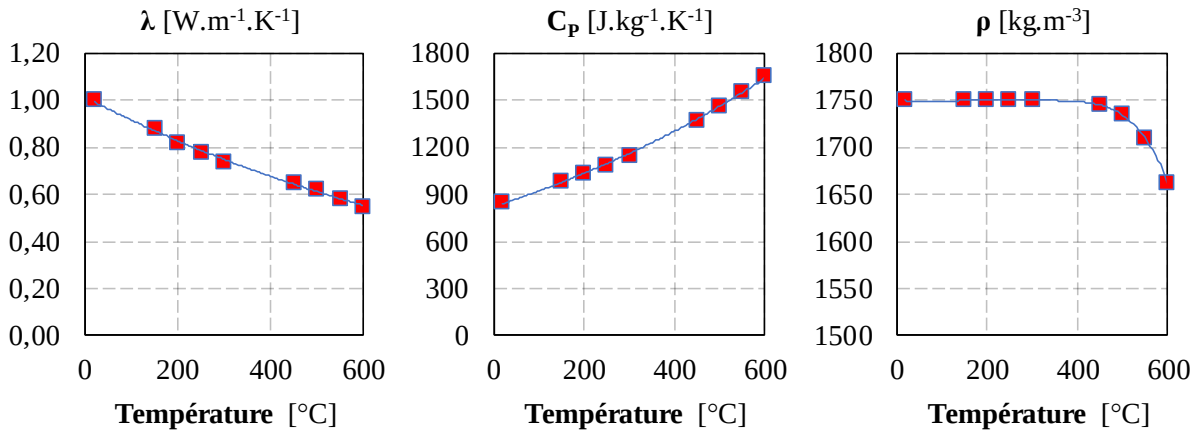
V.3.3.1.1. Influence de la vitesse de chauffage sur le gradient thermique

Une étude préliminaire a été réalisée, visant à déterminer l'influence de la vitesse de montée en température sur le gradient thermique généré. Ainsi, un exemple de résultats de cette analyse paramétrique est présenté dans la Figure V.3-5-b qui correspond à une simulation purement thermique d'une pierre *témoin* (λ = 1,0 W/m.K ; C_P = 850 J/kg.K ; ρ = 1750 kg/m^3) chauffée jusqu'à 600 °C, à différentes vitesses : 4, 8, 12 et 16 °C/min. L'évolution en fonction de la température des trois paramètres d'entrée du modèle est basée sur la tendance générale des résultats expérimentaux obtenus pour les pierres de l'étude (cf. Figure V.3-5-a). Le choix de réaliser cette analyse sur une pierre tendre et poreuse, et donc de faible conductivité thermique, repose sur le fait de vouloir obtenir des valeurs de gradient thermique élevées, et par conséquent associées à un scénario des plus défavorables.

On observe qu'une montée en température de 4 °C/min amène un gradient thermique maximal à 600 °C de l'ordre de 39 °C (sur 2 cm). Cette valeur atteint 122 °C (sur 2 cm) lorsque la vitesse de chauffage est fixée à 16 °C/min. Ainsi, la vitesse de chauffage de 4 °C/min, utilisée durant toute la campagne expérimentale de caractérisation, permet de minimiser l'effet du gradient thermique sur le développement de l'endommagement du matériau.

Comme déjà évoqué, l'instrumentation expérimentale d'échantillons avec des thermocouples a permis la détermination du gradient thermique des différentes pierres étudiées lors d'un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C (cf. V.1.4). Les valeurs de gradient thermique obtenues à 600 °C étaient toutes de l'ordre de 20-35 °C (sur 2 cm) et ne dépassait pas 40 °C (sur 2 cm) dans le cas le plus défavorable.

(a)



(évolution en fonction de la température, basée sur les essais expérimentaux)

(b)

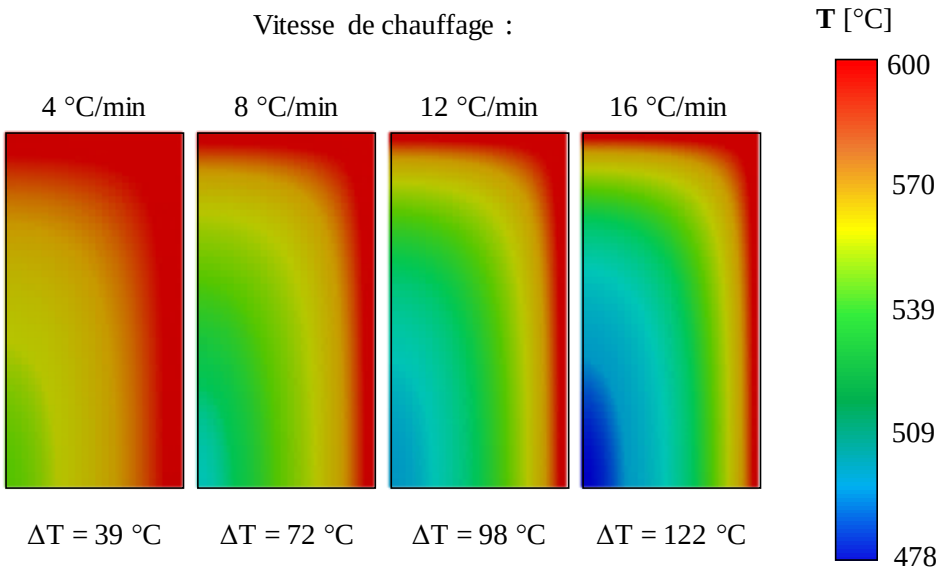


Figure V.3-5 - (a) Paramètres thermiques en fonction de la température de la pierre témoin ; (b) Influence de la vitesse de chauffage sur le gradient thermique généré dans une éprouvette cylindrique (8 × φ4 cm) lorsque $T_{surface}$ = 600 °C

V.3.3.1.2. Comparaison des gradients thermiques ΔT obtenus expérimentalement et numériquement

La vitesse de montée en température étant à présent fixée à 4 °C.min^{-1}, il convient alors de comparer les résultats expérimentaux et numériques concernant l'évolution de la différence de température entre la surface et le centre d'un échantillon cylindrique (8 × ϕ4 cm), pour un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C. Ainsi, la Figure V.3-6 illustre cette comparaison pour la

pierre calcaire **SA**. Deux cas de simulation numérique ont été testés : le premier cas en tenant compte de l'évolution des paramètres thermiques (λ, ρ, C_P) en fonction de la température tandis que le second cas considère des valeurs constantes, et égales à celles de l'état sain pour ces trois paramètres.

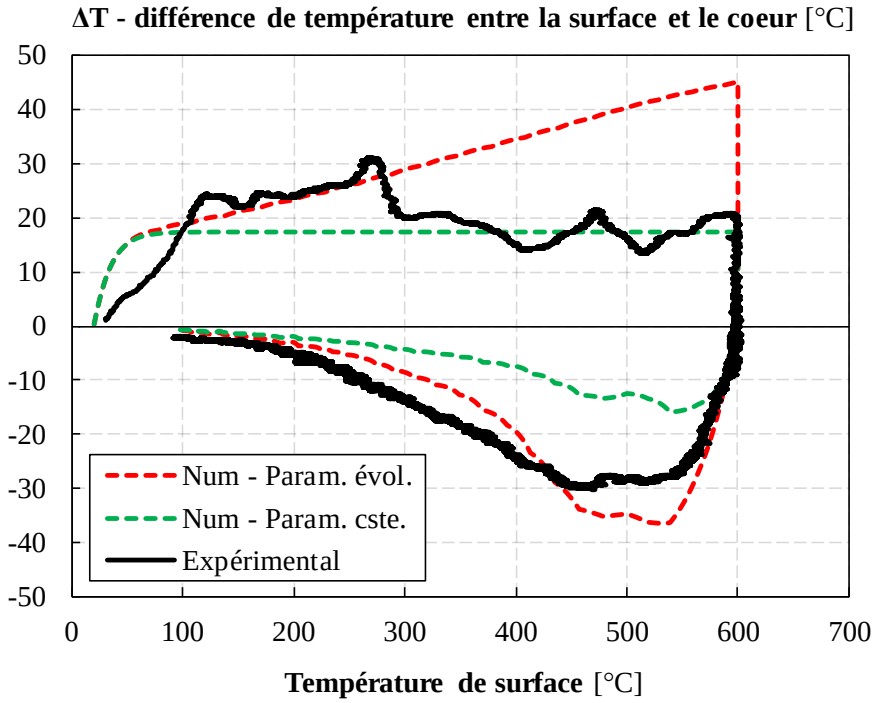


Figure V.3-6 - Comparaison expérimentale et numérique de l'évolution du gradient thermique en fonction de la température : exemple de SA

L'allure générale de ces deux courbes obtenues numériquement diffèrent en certains points de celle déterminée expérimentalement :

- Tout d'abord, on observe dans le cas expérimental, une augmentation progressive de la différence de température qui tend à se stabiliser lorsque la température de surface atteind 120 °C. Les simulations numériques conduisent dans leur cas à une phase d'augmentation progressive de cette différence de température plus courte, qui s'estompe dès 60 °C en température de surface ;

- Le pic à 270 °C relevé pour la courbe expérimentale, et supposé en lien avec la fusion d'un constituant de la colle époxy utilisée (cf. V.1.4), n'est logiquement pas retrouvé dans les courbes théoriques, étant donné que cette variation est n'est pas due aux propriétés intrinsèques de la pierre ;

- L'influence des conditions émises concernant la dépendance ou non à la température des paramètres λ, ρ, C_P est clairement observée : dans le cas de paramètres constants, la différence de température est stabilisée à 18 °C tout au long du chauffage, tandis

dans le cas où les paramètres sont définis en fonction de la température, cette différence de température ΔT progresse linéairement pour atteindre 44 °C lorsque la phase de montée en température est finie ($T_{surface}$ = 600 °C). La courbe expérimentale affiche des valeurs relativement proches du cas numérique où les paramètres sont constants ;

- Sur la phase de refroidissement, il est observé que l'évolution de la différence de température obtenue par simulation numérique est sous-estimée par rapport à celle déterminée expérimentalement. Cependant, l'allure de l'évolution générale est elle respectée.

V.3.3.1.3. Evolution des contraintes σ_{XX} et σ_{YY} générées en fonction de l'élévation de température

Les résultats numériques donnant l'évolution des contraintes (selon l'axe x et y) en fonction de la température et du rayon de l'éprouvette sont présentés dans la Figure V.3-7. L'illustration de ces résultats concerne la simulation thermo-mécanique appliquée à la pierre calcaire **MI**, étudiée dans la campagne expérimentale.

De 20 °C et jusqu'à 200 °C, on observe une augmentation progressive et linéaire des contraintes de traction au sein de l'échantillon, à l'exception de la surface exposée au chauffage, où des contraintes de compression se développent. On note que les valeurs de contraintes de traction sont d'autant plus élevées lorsqu'on s'approche du centre de la pierre. En effet, la dilatation empêchée en surface (là où le chauffage commence) par la partie intérieure (là où la température est plus faible) amène au développement d'une contrainte en compression en surface. La dilatation thermique en surface entraîne la partie intérieure à se dilater et développe ainsi une contrainte en traction à l'intérieur.

Ensuite, on note une stabilisation des valeurs de contraintes de traction au cœur de l'éprouvette jusqu'à 400 °C, tandis que des contraintes de traction atteignent un pic au sein du matériau. Un pic maximum concernant des contraintes de compression sont aussi à noter à cette même valeur de 400 °C. Il s'en suit une forte diminution des contraintes, à la fois de compression et traction, jusqu'à 500 °C. Les contraintes de traction au sein du matériau sont stabilisées à la même valeur de ~ 1 MPa, alors qu'un nouveau pic en compression est observée en surface à la température de 600 °C, mais d'amplitude plus faible que celui de 400 °C. Après 600 °C, les contraintes diminuent fortement pour atteindre un état quasi-stable à 700 °C, puis la nature des contraintes est inversée : la surface de l'éprouvette est en traction tandis que le reste de l'éprouvette est en compression. Ceci s'explique par le passage d'un comportement dilatant du matériau jusqu'à 700 °C, à un comportement contractant au-delà (cf. V.1.2.1), se matérialisant ainsi, non plus par une augmentation mais par une diminution du coefficient de dilatation thermique jusqu'à atteindre des valeurs négatives (cf. V.1.2.2).

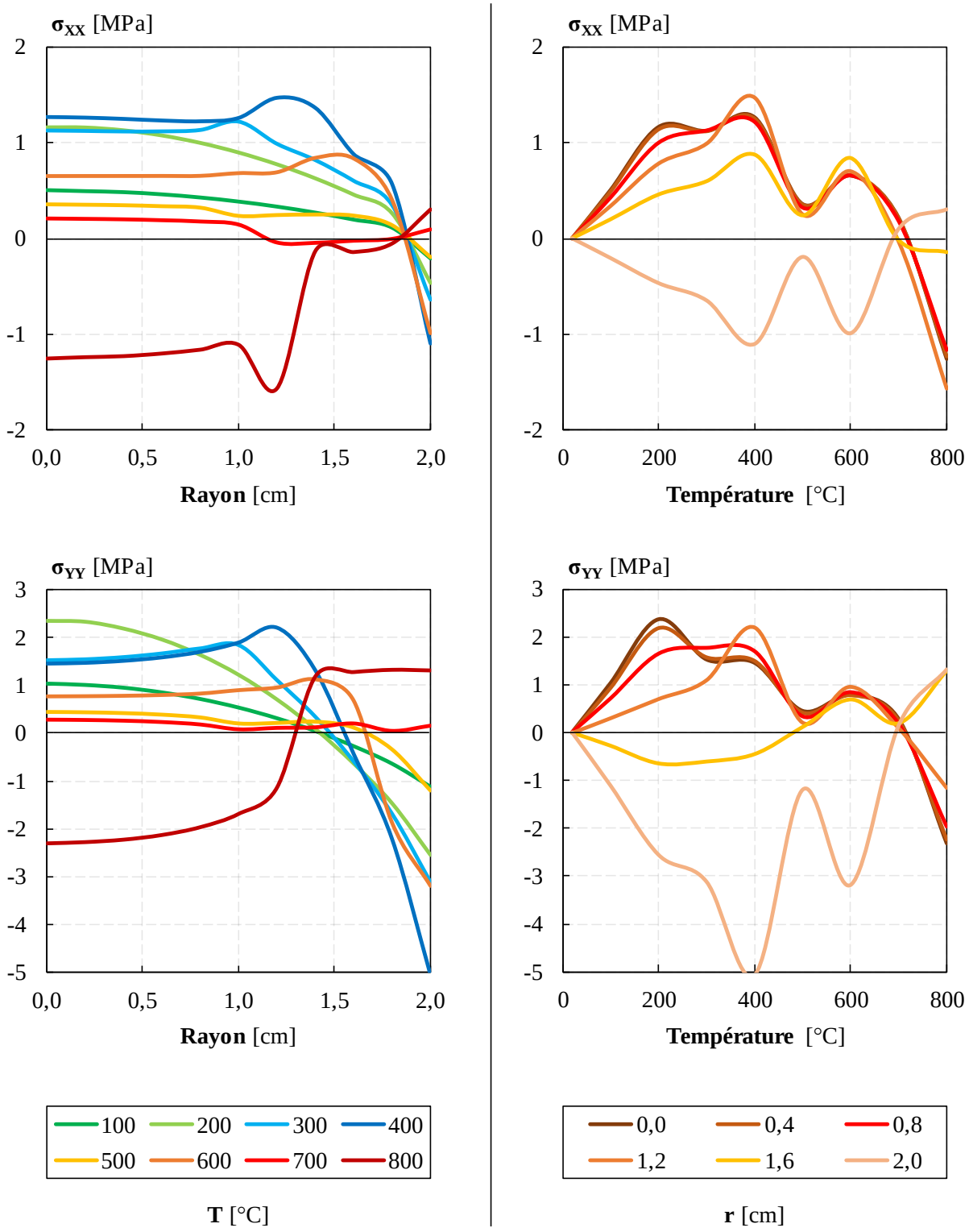


Figure V.3-7 - Evolution des contraintes σ_{XX} et σ_{YY} : (gauche) en fonction du rayon de l'échantillon à différentes températures ; (droite) en fonction de la température pour différentes positions - exemple de MI

V.3.3.1.4. Evolution de l'endommagement D en fonction de l'élévation de température

La Figure V.3-8 affiche l'évolution de la variable d'endommagement au cours de l'élévation de la température. Dans ce cas-ci, le paramètre d'endommagement D correspond à une moyenne des valeurs d'endommagement (présentées précédemment), calculées pour chaque maille. Il est aussi proposé une juxtaposition de l'évolution des contraintes (cf. V.3.3.1.3) mais aussi de la variation du coefficient de dilatation thermique afin d'avancer de possibles explications concernant son influence sur le développement de l'endommagement thermique.

Tout d'abord, comme évoqué dans la partie V.1.2.2, les valeurs du coefficient de dilatation thermique de la pierre calcaire **MI** varie entre 6 $\times 10^{-6}$ et 23 $\times 10^{-6}$ $°C^{-1}$ selon la température considérée. Les différents phénomènes thermo-chimiques, ou de fissuration pouvant expliquer ces variations sont discutés dans la partie V.1.2.1 et V.1.2.2.

Jusqu'à environ **200 °C**, l'élévation de la température entraîne une dilatation empêchée des grains situés en surface de l'échantillon exposé. Cela amène à la création de contraintes de traction au sein du matériau, et de contraintes de compression au cœur de l'éprouvette. En effet, il est judicieux de rappeler que les bords extérieurs de l'éprouvette sont bloqués mécaniquement par la partie intérieure où le coefficient de dilatation est plus faible de par sa température moins élevée, et qu'ils subissent donc l'effet de la dilatation des grains, qui engendre de la traction.

L'initiation de l'endommagement à **215 °C** est relié au pic affiché par les contraintes de traction au cœur et à la légère stabilisation des contraintes de compression en surface. La résistance en traction de la pierre étant plus faible que sa résistance en compression, le début de l'endommagement est localisé au cœur de l'éprouvette.

L'endommagement s'accentue de nouveau vers **350 °C**, où une seconde phase d'augmentation des contraintes de compression et traction amène à un pic à 400 °C.

Le développement de l'endommagement s'estompe à **430 °C**, lors de la diminution des contraintes, et atteint une valeur de plus de 40 %. Une faible variation du coefficient de dilatation thermique vers 500 °C aggrave légèrement la valeur d'endommagement à **520 °C**.

L'état d'endommagement se stabilise jusqu'à **713 °C**, puis progresse fortement pour atteindre 90 % à **800 °C**. L'initiation de cette dernière phase de développement de l'endommagement est à lier à l'inversion de la nature des contraintes opérant entre la surface et au sein de l'éprouvette.

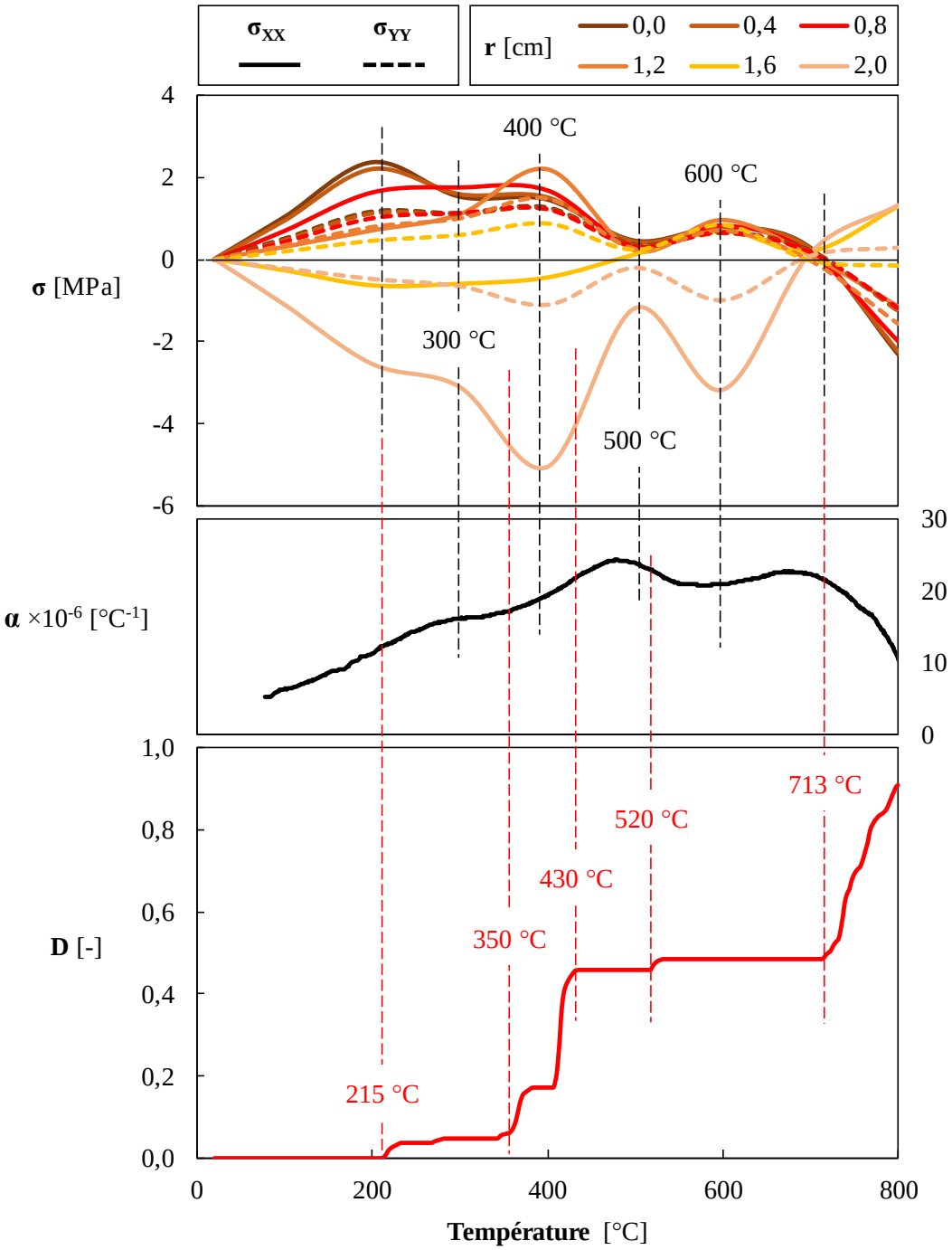


Figure V.3-8 - Evolution superposée des contraintes, du coefficient de dilatation thermique et de l'endommagement en fonction de la température : exemple de MI

A titre d'exemple, la Figure V.3-9 permet la comparaison de l'évaluation de l'état d'endommagement du matériau à travers l'utilisation de deux variables différentes ; une basée sur des résultats expérimentaux utilisant l'évolution relative du module d'élasticité, et une autre de façon numérique reposant sur une variable liée à un modèle d'endommagement.

Les valeurs de ces variables d'endommagement sont relativement similaires jusqu'à 400 °C, puis divergent légèrement jusqu'à 800 °C. En effet, la variable d'endommagement numérique présente des valeurs différentes à celles issues des résultats expérimentaux : 50 % contre 60 % à 600 °C, puis 70 % contre 90 % à 800 °C.

Néanmoins, ces différences de valeurs peuvent en grande partie s'expliquer par le fait que l'évaluation de l'endommagement fait par les mesures expérimentales repose sur des essais réalisés à froid, après refroidissement tandis que la variable d'endommagement avancée par la simulation numérique témoigne d'un comportement à chaud, lors de la phase de chauffage du matériau.

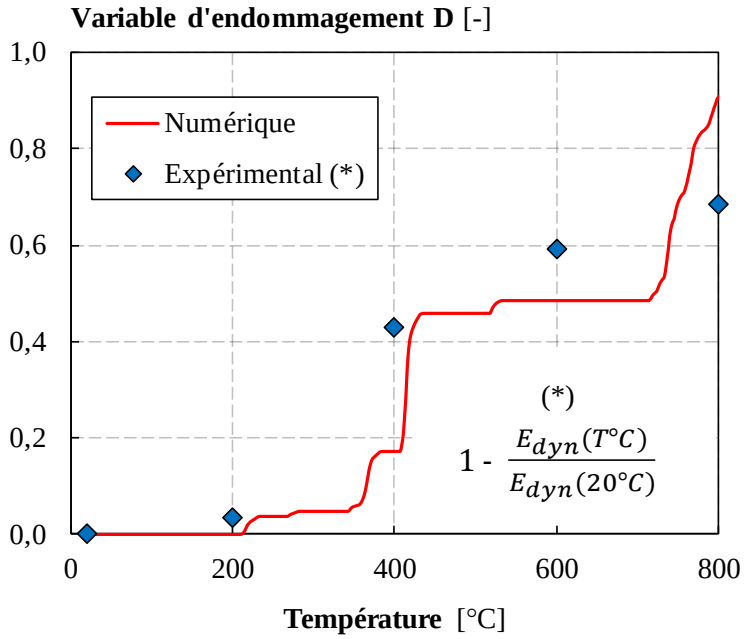


Figure V.3-9 - Comparaison expérimentale et numérique de l'évolution de l'endommagement en fonction de la température : exemple de MI

V.3.3.2. Simulation n°2

V.3.3.2.1. Distribution de l'endommagement D à travers l'épaisseur du mur au cours de l'élévation de la température

Les résultats concernant la simulation numérique d'un mur d'épaisseur de 40 cm, supposé homogène et constitué seulement de la pierre calcaire **MA**, sont présentés dans la Figure V.3-10.

L'intérêt de cette simulation est porté par l'obtention de la distribution de la température et du développement de l'endommagement au sein de l'épaisseur de mur en fonction d'une forte et soudaine élévation de température. Ces raisons expliquent la valeur importante de la vitesse de chauffage (30 °C.min^{-1}). Néanmoins, cette simulation tend à renseigner sur l'échelle matériau et non pas à l'échelle structurale, où les joints de mortier ne sont pris en compte.

L'évolution de la température en différents points du mur laisse apparaître le fort développement de gradient thermique entre la surface exposée et ces différentes profondeurs. Ainsi, lorsque la température maximale et ciblée de 600 °C est atteinte, un gradient thermique de 200 °C est observé sur 1 cm, 330 °C sur 2 cm et plus de 500 °C sur 5 cm. Il en résulte un développement de l'état d'endommagement tout au long de l'élévation de la température et qui se traduit différemment selon la profondeur du mur.

En effet, dès le palier de 200 °C, on observe l'initiation de l'endommagement qui s'opère à 4 cm par rapport à la surface exposée. Il est bon de noter que la valeur d'endommagement maximal est localisée à 1 cm de la surface chauffée. Ainsi, ce pic associé à un endommagement de l'ordre de 50 %, est expliqué par le fort gradient thermique et la brusque et soudaine dilatation des grains situés en surface qui viennent exercer une forte traction sur le matériau situé plus en profondeur : la résistance en traction de la pierre étant plus faible que sa résistance en compression, l'endommagement se développe plus fortement en cette position. Le même phénomène est observé pour le palier de température suivant (300 °C) avec des valeurs d'autant plus importantes (60 %). Au final, l'exposition du mur à une rapide élévation de température à 600 °C, se traduit par un endommagement affectant plus de 10 cm d'épaisseur du mur. La moitié de ces 10 cm de mur voit même leur valeur d'endommagement atteindre 60 %.

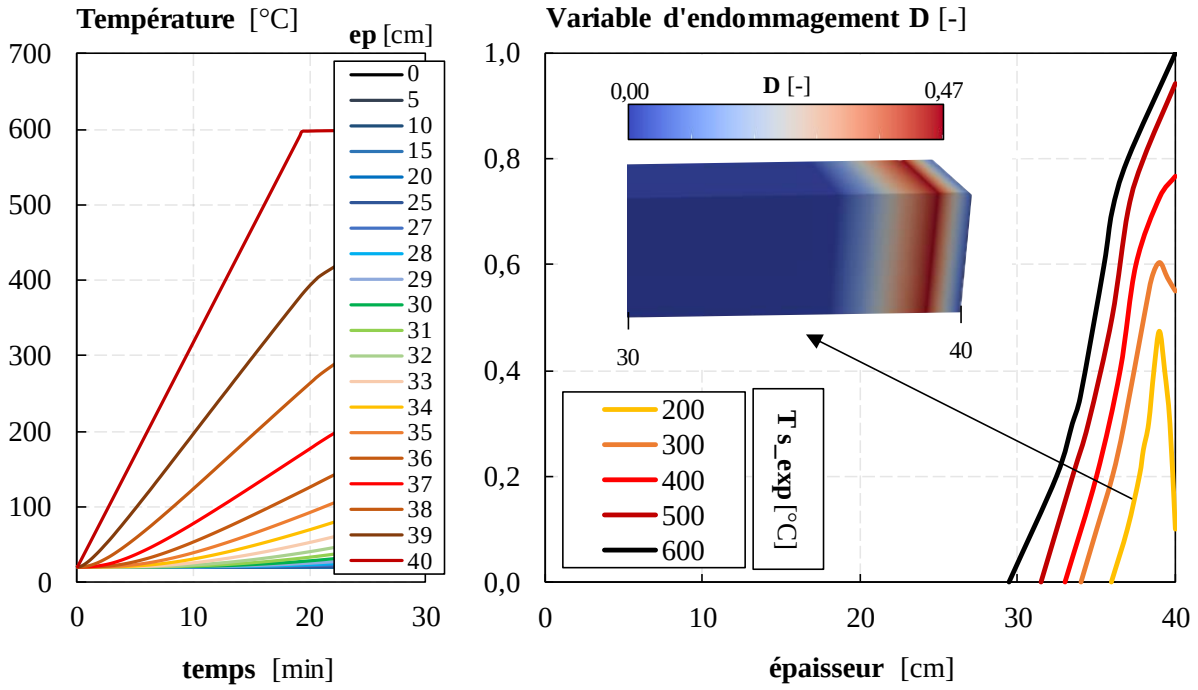


Figure V.3-10 - Evolution de la température (gauche) et de l'endommagement au sein de l'épaisseur du mur en fonction de la température en surface exposée (droite) : exemple de MA

V.3.3.2.2. Influence de la durée d'exposition au feu sur l'évolution de la distribution de la température et de l'endommagement D à travers l'épaisseur du mur

Cette partie vise à étudier l'influence de la durée d'exposition au feu, une fois la température maximale atteinte, sur l'évolution de la distribution de la température et de l'endommagement à travers l'épaisseur de mur.

L'évolution de la distribution de la température à travers l'épaisseur de mur, à différents instants, peut être appréciée sur la Figure V.3-11. Logiquement, les forts gradients thermiques mis en évidence dans la partie précédente (Figure V.3-10) tendent à diminuer en fonction du temps. Ainsi, une heure après avoir atteint le palier de 600 °C, le gradient initial de 200 °C à 1 cm de la surface passe à présent à 80 °C. La température située à 5 cm par rapport à la surface chauffée, demeure néanmoins légèrement inférieure à 300 °C, tandis que celle à 10 cm est de 135 °C. Deux heures sont nécessaires (t_0 + 2 h) pour voir 4 cm du mur atteindre 400 °C, et 4 heures (t_0 + 4 h) pour que 9 cm avoisinent les 300 °C.

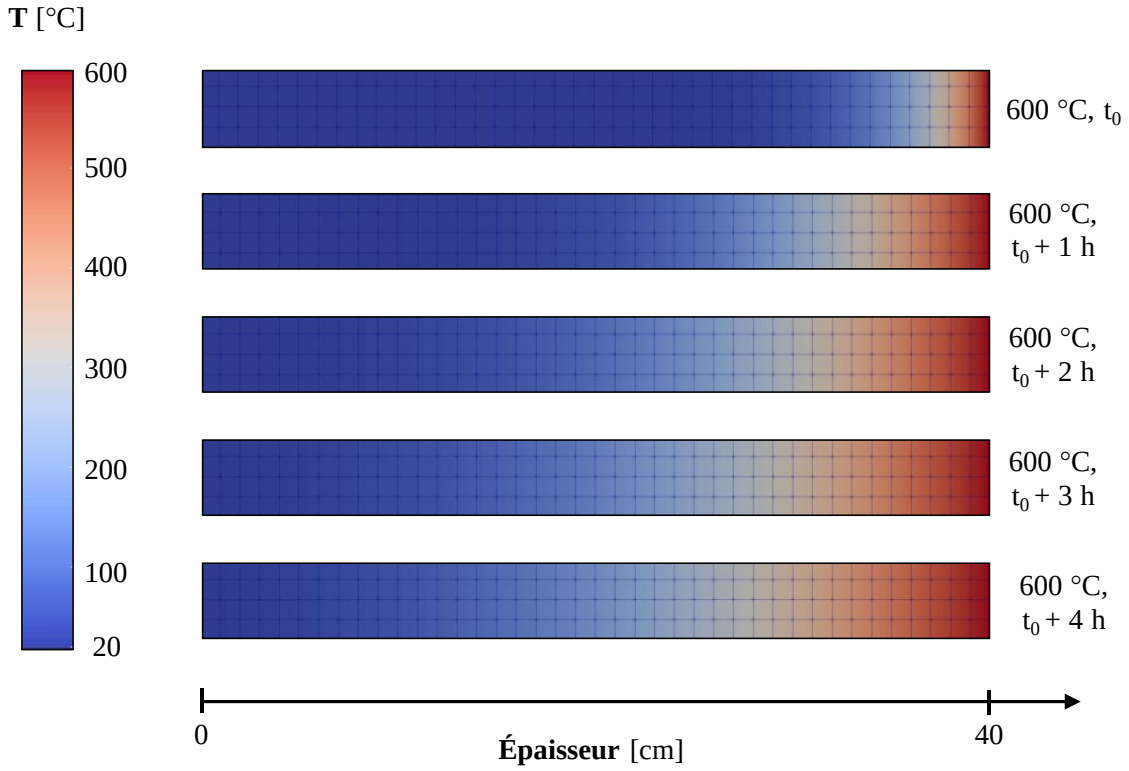
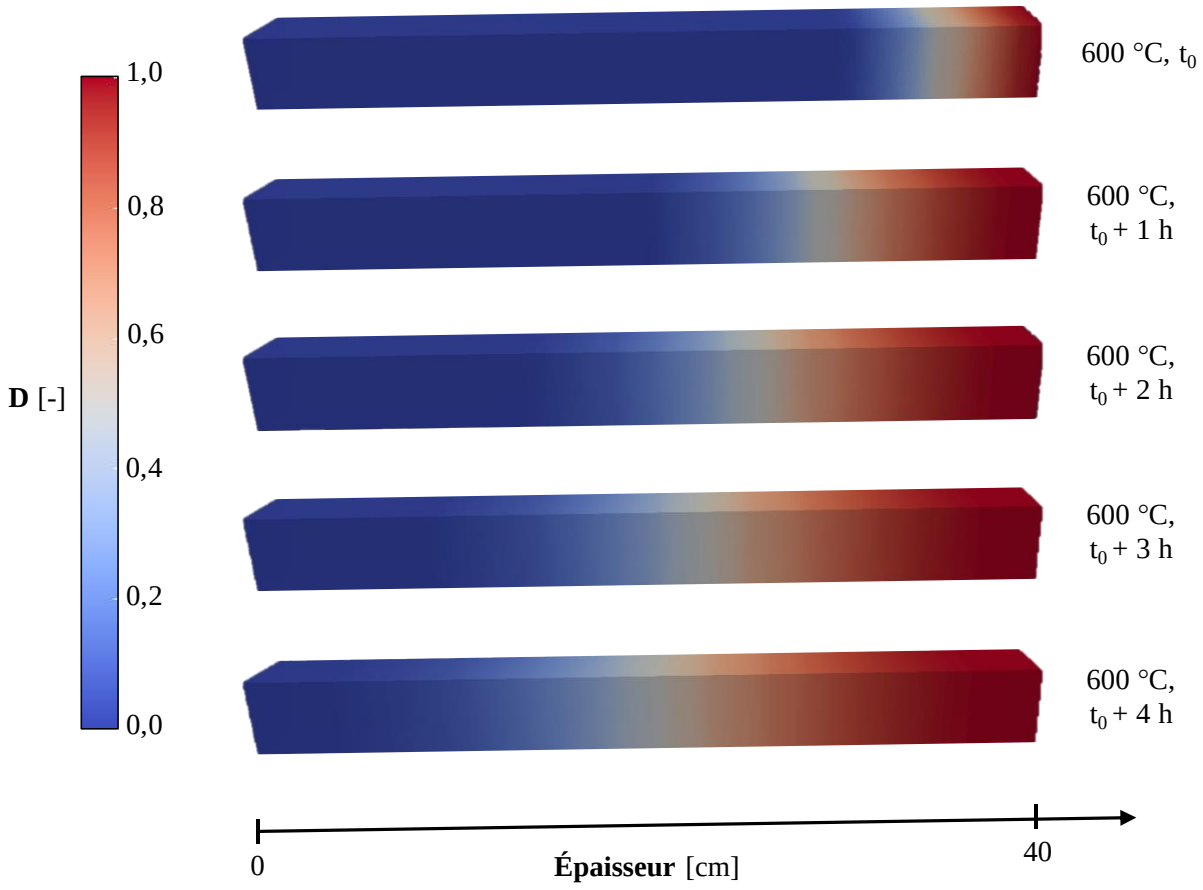


Figure V.3-11 - Evolution du champs de température au sein de l'épaisseur du mur à différents instants : exemple de MA

La double représentation de la Figure V.3-12 renseigne sur l'évolution de l'endommagement à travers l'épaisseur de mur à différents temps, après avoir atteint le palier de 600 °C. L'endommagement atteint à 600 °C impliquait 10 cm d'épaisseur de mur à valeur variable.



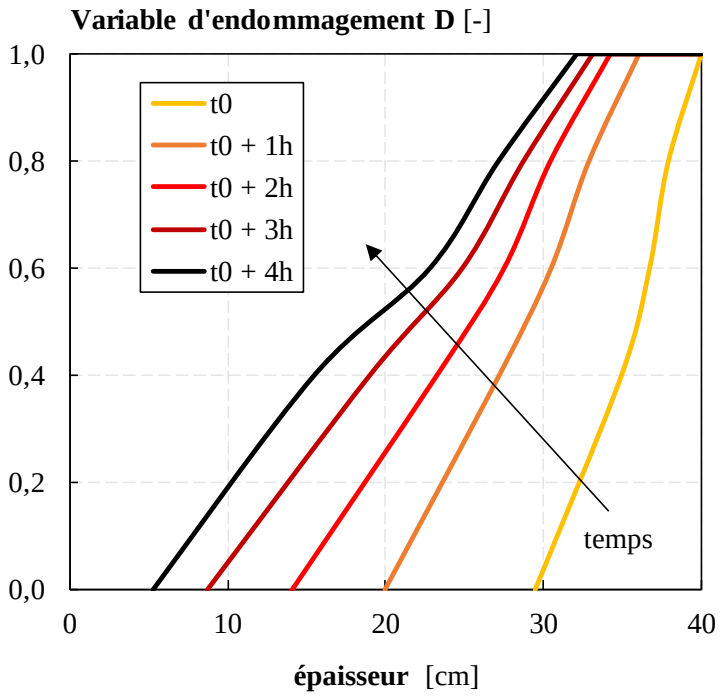


Figure V.3-12 - Evolution de l'endommagement au sein de l'épaisseur du mur à différents instants : exemple de MA

L'intérêt du graphique représentant l'évolution de l'endommagement selon la profondeur de mur, à différents instants, repose sur la possibilité d'instaurer différentes valeurs de seuil d'endommagement, et de les relier ultérieurement et expérimentalement à des actions à mener selon l'amplitude d'altération de l'ouvrage. Par exemple, un endommagement de l'ordre de 20 % peut s'accompagner d'actions de réparation, tandis qu'un endommagement au-delà de 40 % peut induire un remplacement de la pierre altérée. Ainsi, dans notre cas abordé, et basé sur les définitions précédentes de seuil, une exposition d'une heure à 600 °C, entraînerait la réparation de 8 cm d'épaisseur de mur et le remplacement potentiel de 4-5 cm. Une exposition de plus longue durée (1 heure) conduirait à voir ces épaisseurs passer respectivement à 17 cm et 13 cm. Ces valeurs de seuil demeurent cependant et bien évidemment hypothétiques et nécessitent une validation avec un cas expérimental associé.

V.3.4. Conclusion

Cette troisième sous-partie a présenté une étude numérique visant à simuler le comportement thermo-mécanique des pierres de construction soumises à de hautes températures. Un modèle d'endommagement [Mazars, 1984] a été intégré à cette modélisation numérique. Les différents paramètres d'entrée de cette simulation ont été déterminés expérimentalement au cours de ce Chapitre V.

Deux études de cas ont été traités et discutés.

La première simulation consistait à reproduire un cycle de chauffage-refroidissement sur une éprouvette cylindrique, comme réalisé lors de la campagne expérimentale (cf. V.2). L'influence de la vitesse de chauffage sur la génération d'un gradient thermique a été démontrée. L'évolution du gradient thermique pour une pierre étudiée, a été comparée à l'évolution du gradient obtenue expérimentalement et s'est avérée convenable et conforme. Une analyse détaillée et conjointe des contraintes générées selon l'épaisseur de l'éprouvette en fonction de la température, et de l'évolution du coefficient de dilatation thermique a permis d'appréhender le développement de l'endommagement au cours de l'élévation de la température.

La seconde simulation traitait de la reproduction d'un cas plus concret et réaliste : l'exposition à une haute température, avec une très forte vitesse de chauffage, d'une seule face d'un mur. L'intérêt de ce second cas était de simuler l'évolution de la distribution de la température et de l'endommagement au sein de l'épaisseur du mur. Une analyse des résultats sur la première phase de montée en température a été menée, tout comme sur la seconde phase où l'influence du maintien à la température cible sur le développement de l'endommagement a été investiguée. Ainsi, les principaux résultats obtenus permettent d'établir la profondeur de mur présentant un endommagement et de le quantifier pour toute position dans l'épaisseur, et ce en fonction de la température. Néanmoins, il a été rappelé que certaines hypothèses simplificatrices

avaient été prises et que seule l'échelle matériau avait été considérée. De plus, une confrontation avec une reproduction expérimentale s'avère nécessaire afin de valider ces résultats numériques.

V.4. Conclusion

Rappel des objectifs.

L'objectif général de ce Chapitre V était d'étudier le comportement de diverses pierres naturelles de construction lorsque celles-ci sont exposées à de hautes températures. Bien que cette thématique ait été abordée par de nombreux auteurs dans la littérature (cf. Chapitre I), il n'en demeure pas moins que de nombreuses interrogations restent toujours sans réponses, et qu'un véritable consensus peine à être établi concernant certaines caractéristiques. Ainsi, une démarche expérimentale a été mise en place dans un but d'/de :

- identifier les mécanismes élémentaires affectant la stabilité thermique des pierres ;
- dégager les paramètres intrinsèques gouvernant la sensibilité à de hautes températures ;
- évaluer les effets de hautes températures sur l'évolution des propriétés des pierres ;
- contribuer au diagnostic post-incendie de l'état d'altération de la pierre en œuvre.

Rappel de la démarche expérimentale.

Les pierres investiguées durant cette thèse concernaient six calcaires et un grès, renvoyant à une large diversité en termes de caractéristiques intrinsèques : la porosité totale de ces pierres varie entre 10 % et 30 %, tandis que la résistance en compression s'échelonne entre 10 MPa et 75 MPa. L'étude du comportement à hautes température de ces pierres s'est réalisée selon deux volets distincts. Une première méthode de caractérisation dite *à chaud*, permettant l'identification des mécanismes élémentaires lors de la phase de chauffage et refroidissement. Une seconde méthode de caractérisation dite *en résiduel* qui conduit à l'obtention de l'évolution des propriétés des pierres ayant été soumises à différents cycles de chauffage-refroidissement à 4 °C.min^{-1} (200, 400, 600, 800 °C°).

Identification des mécanismes élémentaires au cours du chauffage et refroidissement.

Processus thermo-chimiques : influence de la minéralogie. Les pierres calcaires présentent un comportement thermique similaire, lié à la prédominance du minéral calcite : stable jusqu'à 700 °C, il se décarbonate au-delà pour afficher une perte de masse de 44 % à 930 °C. Les

différences de perte de masse observées à 1000 °C pour les calcaires, peuvent être dues à la combustion de matières organiques (370 °C), ou bien à la présence de minéraux secondaires. En effet, la dolomite se décompose à des températures plus précoces, dès 600 °C. La pierre siliceuse apparaît très stable tout au long du chauffage jusqu'à 1000 °C. Le quartz, minéral prépondérant, est identifié à l'aide d'un pic endothermique à 573 °C, traduisant le changement d'état polymorphique, mais n'induit aucune perte de masse.

Déformation thermique : influence de la minéralogie, agencement et taille des grains, texture, porosité. Les pierres calcaires affichent une déformation thermique généralisable, qui est différente de celle présentée par la pierre siliceuse. Tout d'abord, les pierres calcaires se dilatent progressivement puis se contractent consécutivement à la perte de masse engendrée par la décarbonatation de la calcite. La phase de dilatation peut afficher de légères perturbations au cours du chauffage, causées par la nature polyphasique de certaines pierres. Ainsi, une fissuration du matériau peut être la conséquence de déformations thermiques différentielles liées à des incompatibilités de déformation entre minéraux (calcite, dolomite, quartz). L'amplitude de déformation affichée par les différentes pierres calcaires peut varier du simple au triple, et dépend largement de paramètres pétrophysiques. Les pierres constituées de larges grains agencés dans une matrice compacte se dilatent plus largement que les pierres disposant d'une faible cohésion petits grains-matrice. De plus, à l'inverse de l'idée généralement admise, les pierres calcaires (de notre étude) les moins poreuses ne sont pas celles qui se dilatent le plus. La porosité semble avoir moins d'influence que la texture de la pierre sur la déformation thermique. La microfissuration induite par une incompatibilité locale de déformation thermique influe aussi sur la déformation globale au cours du chauffage et sur une déformation résiduelle dilatante plutôt que contractante. La pierre siliceuse affiche une déformation, en fonction de la température, qui évolue en deux phases différentes : une large dilatation progressive jusqu'à 573 °C, puis une stabilisation jusqu'à 1000 °C. Malgré une dilatation relativement forte jusqu'à 573 °C, la pierre siliceuse affiche une sensibilité thermo-mécanique jusqu'à 1050 °C plus faible que les pierres calcaires, dans le sens où sa déformation résiduelle n'est que de faible amplitude.

Réponse thermique : influence de la minéralogie, porosité, propriétés thermiques. Les valeurs de propriétés de transferts thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique, diffusivité thermique) des pierres à l'état sain sont régies par leur nature minéralogique, mais aussi par leur structure porale (porosité, fissuration, discontinuités). A même valeur de porosité, une pierre siliceuse est plus conductrice qu'une pierre calcaire, de par les propriétés thermiques du quartz et de la calcite. L'évolution relative des propriétés thermiques en fonction de la température se traduit par une diminution de la conductivité et de la diffusivité, et d'une augmentation de la chaleur spécifique massique. Ces variations sont dues d'une part à la nature même du minéral (dépendance à la température), et d'autre part au développement de l'endommagement (fissurations, discontinuités) qui peut se produire pour des niveaux de température plus élevés. L'évolution absolue des propriétés thermiques de ces pierres se

retranscrit aisément à travers la différence de températures entre la surface et le centre d'éprouvettes soumises à un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C. La faible vitesse de chauffage appliquée (4 °C.min-1) minimise le développement d'un endommagement lié à un fort gradient thermique.

Effets de hautes températures sur les propriétés résiduelles des pierres.

Sur les performances mécaniques. En comparaison aux pierres calcaires, la pierre siliceuse présente un comportement mécanique (résistance en compression, résistance en traction, module d'élasticité) plus stable face à de hautes températures, et son évolution n'est que peu impactée jusqu'à 400 °C. Au-delà, une diminution progressive des propriétés mécaniques jusqu'à 800 °C est constatée, mais celle-ci est peu importante. Les calcaires présentent des pertes de propriétés mécaniques très variables mais qui globalement se divisent en deux phases : une première jusqu'à 400 °C où la diminution de résistance en compression/traction n'excède que rarement 30 %, puis une seconde phase où les pertes s'amplifient et peuvent atteindre 80 % pour les plus impactées à 800 °C. Il est à noter que certains calcaires présentent de faibles pertes de performances, similaires à celles du grès. Là encore, certains paramètres intrinsèques ont une forte influence sur l'évolution des propriétés des pierres en fonction de la température. La nature minéralogique de la pierre, et plus précisément la présence de minéraux secondaires, est un facteur augmentant la sensibilité mécanique du matériau soumis à de hautes températures. Ceci s'explique par le développement de fissurations, causées par des incompatibilités de déformation. De plus, les caractéristiques texturales se traduisant par des grains de dimensions variables et agencés de façon différente, sont tout autant des paramètres agissant sur le comportement mécanique à hautes températures. Ainsi, des grains de grandes dimensions apparaissent comme défavorable, conduisant alors à des déformations absolues plus larges et à une détérioration de la microstructure.

Sur l'évolution de l'état de dégradation de la pierre après incendie. La longueur des fissures à la surface des éprouvettes des pierres calcaires, après refroidissement lors d'un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C, a montré une bonne concordance avec les valeurs de ténacité des pierres à l'état sain. Un suivi de l'état d'altération des échantillons, au cours des 24 premières heures suivant la fin du refroidissement, a mis en avant l'impact néfaste du processus de réhydratation de la chaux (obtenue par décomposition de la calcite dès 700 °C) par exposition à l'humidité de l'air ambiant. Un développement de l'endommagement se produit de la surface exposée de l'échantillon vers son centre, conduisant les pierres calcaires les plus sensibles à un état de friabilité avancé. Concernant la pierre siliceuse, un cycle thermique à 800 °C n'amène aucune fissuration visible à l'œil nu.

Sur la durabilité des pierres altérées. L'exposition à de hautes températures entraîne une altération du réseau poreux et une modification de la distribution de la taille d'accès aux pores.

Des analyses de porosimétrie mercure, couplées à des observations microscopiques ont permis ce constat spécifique à chacune des pierres. Les degrés d'endommagement de la microstructure des différentes pierres sont en bonne adéquation avec les degrés de sensibilité jusque-là établis. L'augmentation de la porosité totale des pierres altérées après les différents cycles thermiques, pose question vis-à-vis de leur durabilité face à de futures expositions à des conditions environnementales agressives. En effet, la détérioration du réseau poreux conduit à une augmentation du coefficient d'absorption d'eau par capillarité. Les pierres calcaires témoignent d'une augmentation plus prononcée que la pierre siliceuse. Cette capacité d'absorption d'eau plus importante pour les pierres altérées au cours d'un incendie, peut engendrer et amplifier des problématiques d'altération par cycles de gel-dégel. L'étude au gel-dégel de ces pierres fait l'objet d'une campagne expérimentale réalisée lors de cette thèse, où les résultats sont exposés dans le Chapitre VI.

Diagnostic post-incendie des pierres altérées.

Outils et méthodes d'évaluation. Différentes techniques expérimentales ont été abordées durant cette thèse, et certaines d'entre-elles apparaissent à présent comme intéressantes vis-à-vis de leur pertinence à être employées afin d'évaluer/estimer/analyser les conséquences directes d'un incendie sur la pierre en œuvre. Des analyses DRX opérées sur une faible quantité de matière peut permettre l'identification de la température maximale atteinte par la pierre lors de l'incendie. En effet, pour les pierres calcaires, la présence ou au contraire, disparition (partielle) des pics de calcite, accompagnée par l'apparition de chaux, ou consécutivement de portlandite, renseigne sur le niveau de température subi par le matériau. Néanmoins, cette méthode ne semble porter ses fruits que dans le cas où le minéral constitutif est associé à une transformation thermo-chimique irréversible : c'est le cas de la décarbonatation de la calcite (pierres calcaires), mais pas de la transformation d'état réversible du quartz (pierre siliceuse). En complément, l'analyse du changement de couleur par colorimétrie présente certains avantages, dans la mesure où une base de données concernant la pierre altérée a déjà été établie : méthode non-destructive et réalisable facilement sur terrain, analyses simples, faible coût lié à l'achat/utilisation/maintenance de l'appareil. Cependant, là encore, l'obtention de résultats probants (détermination de la gamme de température maximale atteinte) est dépendante de la spécificité (minéraux constitutifs) de la pierre investiguée. En effet, certaines transformations thermo-chimiques sont associées à un changement de couleur : c'est le cas pour les pierres contenant de la goethite qui en se transformant en hématite (dès 250 °C) affichent une couleur brune/rougeâtre (phénomène de rubéfaction), ou bien pour les calcaires qui s'assombrissent fortement en présentant une diminution significative de la teinte de couleur (a* et b*) jusqu'à 600 °C, puis blanchissent (nette augmentation de L*) dès lors que de la portlandite est formée, témoin du début de la décarbonatation de la calcite à 700 °C. Enfin, la mesure de la vitesse des ondes P s'impose comme

une méthode non-destructive, simple d'utilisation et qui peut conduire à l'estimation de la température atteinte, ou bien à l'évaluation des chutes de performances mécaniques, en se référant à une base de données expérimentales ciblée (cf. V.2.4.3).

Apport de méthodes numériques. Le recours à des simulations numériques nécessite la connaissance de paramètres thermiques et mécaniques, déterminable de façon expérimentale. Les cas de simulation abordés durant cette thèse (cf. V.3) concernent uniquement l'échelle matériau, et non pas l'échelle structurelle. La modélisation numérique correspond à une simulation thermo-mécanique avec prise en compte d'un modèle d'endommagement (Mazars). Les paramètres thermiques et mécaniques sont déterminés expérimentalement au cours de ces travaux. Les résultats numériques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales concernant la différence de température entre la surface et le centre de l'échantillon pour une pierre donnée. La seconde simulation numérique visant à reproduire la sollicitation unidirectionnelle d'une face d'un mur à une montée en température (600 °C) rapide (30 °C.min^{-1}), permet l'établissement du profil de température/endommagement à travers l'épaisseur du mur, et de son évolution en fonction de la montée en température, mais aussi de la durée de l'exposition à la température cible. Ces calculs permettent la détermination de l'épaisseur de mur endommagé en fonction de la durée de l'incendie. La base de données expérimentales établie durant ces travaux de thèse, concernant notamment les pierres calcaires, peut servir à alimenter des simulations numériques visant à reproduire les effets d'un incendie sur le matériau pierre, puis passer dans un second temps à l'échelle de l'ouvrage.

Chapitre VI

Comportement au gel-degel des pierres de construction

Ce Chapitre VI s'intéresse au comportement thermo-hydrique à basse température et plus précisément à l'altération des pierres de construction étudiées lorsque celles-ci sont soumises à des expositions cycliques de gel-dégel. Les paramètres de cycles imposés sont présentés dans la partie III.4.2.2, tandis que le protocole de préparation des échantillons et le détail des différents degrés de saturation testés sont rappelés dans la partie III.4.2.3. Ce chapitre se compose de quatre sous-parties.

La **première sous-partie** aborde l'étude de la réponse thermique des éprouvettes des différentes pierres étudiées. Ainsi, comme expliqué en III.3.5.3, le suivi de la température en surface et cœur de l'échantillon lors de cycles de gel-dégel, est rendu possible grâce à une instrumentation à l'aide de thermocouples. Les différentes pierres sont testées sous différentes saturations : en conditions naturelles à 48 heures, puis en saturation totale sous vide. Un intérêt particulier est porté sur l'identification des paramètres environnementaux et microstructuraux qui régissent l'évolution de la température et les différentes phases rencontrées lors d'une exposition au gel-dégel.

La **seconde sous-partie** vise à évaluer l'évolution de l'endommagement des pierres au cours des cycles de gel-dégel. Pour se faire, de nombreux essais de caractérisation réalisés à différents paliers, après un certain nombre de cycles d'exposition, sont menés afin d'établir l'évolution des propriétés physiques (vitesse des ondes P, perte de masse), mécaniques (résistance en compression, résistance en traction) et du réseau poreux (porosité totale, distribution de la taille des pores).

La **troisième sous-partie** présente le développement d'un modèle statistique simple afin de prédire la cinétique et l'amplitude d'endommagement de pierres de construction soumises à des cycles de gel-dégel. Ce modèle est établi sur la base de données expérimentales obtenue dans la sous-partie précédente et a pour objectif l'identification et l'analyse de l'influence des paramètres environnementaux et intrinsèques sur le développement de l'altération par phénomène de gel-dégel des pierres de construction.

La **quatrième sous-partie** met en avant les résultats obtenus à la suite d'une simulation expérimentale visant à reproduire les effets de cycles de gel-dégel sur un mur exposé thermiquement d'une seule face. Le dispositif expérimental mis en place est détaillé. Un suivi de température, à l'aide de thermocouples, est assuré tout au long des cycles de gel-dégel, à différentes positions dans une dallette, censée représenter une épaisseur de mur exposée d'un côté à une température ambiante positive, et de l'autre à des variations cycliques de température.

VI.1. Réponse thermique des éprouvettes au cours des cycles de gel-dégel

VI.1.1. Influence du degré de saturation S_R

Les sept pierres étudiées ont fait l'objet d'une étude expérimentale visant à investiguer la réponse thermique de ces échantillons lors d'une exposition à des cycles de gel-dégel. Ainsi, pour chaque type de pierre, six éprouvettes ont été équipées de thermocouples localisés en surface et au cœur de l'échantillon (cf. III.3.5.3). Par la suite, trois d'entre-elles ont été soumises à une saturation en condition naturelles à 48 heures (cf. III.3.2.2) tandis que les trois autres ont été saturées totalement - $S_R = 100$ % - sous vide (cf. III.3.2.1). Enfin, l'ensemble de ces six éprouvettes ont été exposées à plusieurs cycles de gel-dégel, selon la procédure décrite dans la partie III.4.2.

Pour rappel, les différentes valeurs de degré de saturation en conditions naturelles à 48 heures S_{48}, communément appelé *coefficient de Hirschwald* [Hirschwald, 1912], sont exposées dans la partie IV.1.2.2.

La Figure VI.1-1 présente un exemple des résultats obtenus concernant l'évolution de la température en surface et au cœur de l'échantillon lors d'un cycle de gel-dégel. Seuls trois graphiques sont affichés et illustrent l'influence de l'état de saturation de l'échantillon sur la réponse thermique d'une même pierre. Ces trois pierres correspondent aux pierres calcaires **MA** et **SA**, respectivement la moins poreuse et la plus poreuse, tandis que la troisième pierre affichée est **GR**, pierre siliceuse de nature minéralogique différente et de porosité totale moyenne.

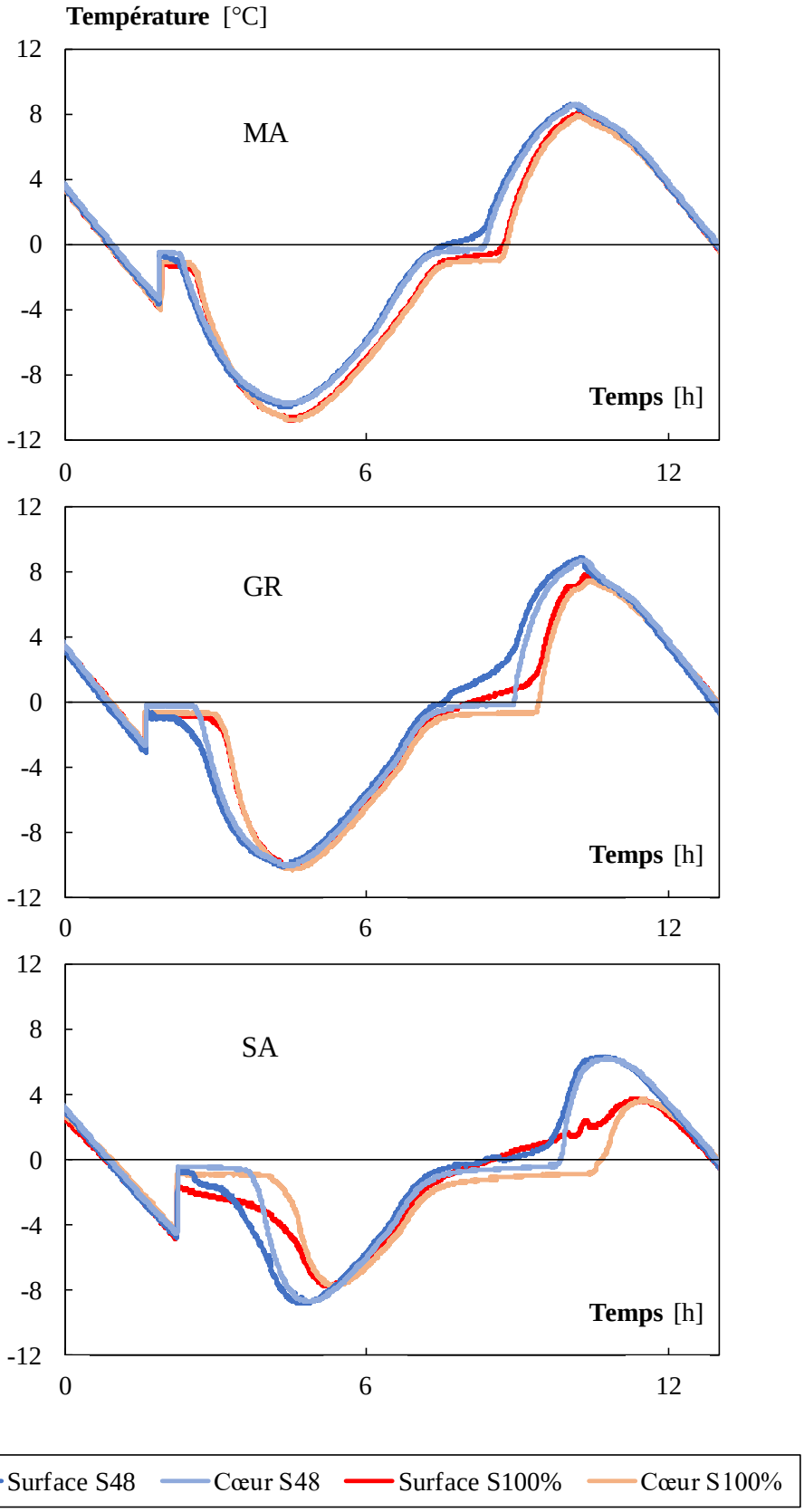


Figure VI.1-1 - Evolution de la température au coeur et en surface d'échantillons soumis à un cycle de gel-dégel : influence du degré de saturation sur la réponse thermique (S_{48} : saturation en conditions naturelles à 48 heures ; $S_{100\%}$: saturation totale sous vide)

Ces diverses courbes traduisant l'évolution de la température, affichent les différentes phases caractéristiques rencontrées lors des processus de gel et dégel, déjà évoquées dans l'étude bibliographique II.1.1, et reprises dans la Figure VI.1-2.

L'eau contenue dans la pierre demeure à l'état liquide et ce même à des températures en dessous de 0 °C : c'est le phénomène de surfusion caractérisé par son point de congélation, température négative maximale au-delà de laquelle la transformation d'eau en glace va démarrer. S'agissant d'une réaction exothermique, la température remonte brusquement et tend à se stabiliser à des températures négatives proches de 0 °C. A ce stade, la température de la pierre reflète l'équilibre entre l'apport de chaleur dû à la formation de la glace et la perte de chaleur dans l'environnement. Cette température reste stable tant que toute l'eau susceptible de geler n'est pas transformée en glace. Une fois l'eau transformée en glace, le dégagement de chaleur s'arrête et la température au sein de la pierre peut s'abaisser de nouveau jusqu'à atteindre la température minimale T_{min}. La remontée en température vers 10 °C, dictée par la chambre froide va conduire la température de la pierre à se stabiliser de nouveau à des températures proches de 0 °C, où le processus de dégel va se produire. A la fin de cette étape de liquéfaction de l'eau, la température se remet à augmenter jusqu'à T_{max}, température maximale associée à la température cible positive du cycle de gel-dégel.

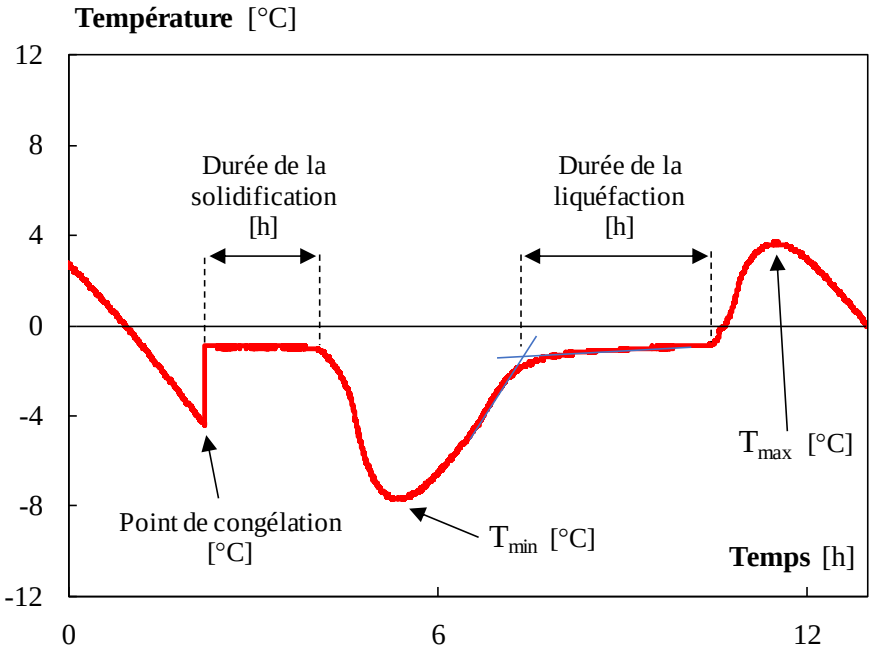


Figure VI.1-2 - Illustration et définition des différentes phases rencontrées lors d'un cycle de gel-dégel

Il est important de souligner que malgré que ces trois pierres présentent ces diverses phases caractéristiques associées aux processus de gel et dégel, les différents paramètres évoqués peuvent afficher quelques divergences. Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par la

morphologie du réseau poreux (cf. VI.1.3), mais aussi à la teneur en eau des échantillons : plus la teneur en eau est élevée, plus la durée des phases de gel et dégel s'allonge. Ainsi, à l'échelle d'une même pierre, une saturation totale amène systématiquement à des durées de solidification et liquéfaction plus importantes que lors d'une saturation partielle S_{48}. Ceci est d'autant plus prononcée lorsque la pierre présente une forte porosité totale et un degré de saturation à 48 heures relativement moyen : cas de la pierre calcaire SA où $N_T = 30{,}7 \pm 1{,}3$ % et $S_{48} = 62{,}6 \pm 1{,}1$ %. De plus, on peut noter que, dû au fait que les phases de gel et dégel peuvent être relativement longues (SA), les températures T_{min} et T_{max} affichées sont alors de plus faible amplitude que celles présentées par une pierre moins poreuse et contenant moins d'eau (MA). En effet, une teneur en eau élevée va engendrer une quantité de chaleur latente (de solidification de l'eau ou de fusion de la glace, $L = \pm 334$ kJ.kg^{-1}) plus importante à consommer ou relarguer.

L'intégralité des résultats pour l'ensemble des pierres est affichée dans le Tableau VI.1-1, qui regroupe la durée des phases de solidification (gel) et de liquéfaction (dégel) aux deux états de saturation testés.

Tableau VI.1-1 - Durée de la phase de solidification et de liquéfaction pour chaque pierre associée à son degré de saturation

Code	S_R [%]	Durée de la phase de solidification [h]	Durée de la phase de liquéfaction [h]
MA	S_{48}	**0,39**	**0,97**
	100	**0,59**	**1,16**
LS	S_{48}	**0,63**	**1,29**
	100	**0,67**	**1,44**
GR	S_{48}	**0,90**	**1,48**
	100	**1,32**	**1,85**
EUV	S_{48}	**0,96**	**1,43**
	100	**1,14**	**1,74**
MI	S_{48}	**1,09**	**2,18**
	100	**1,14**	**2,28**
MX	S_{48}	**1,49**	**2,15**
	100	**1,71**	**2,54**
SA	S_{48}	**1,37**	**2,05**
	100	**1,71**	**2,78**

La Figure VI.1-3 illustre la relation linéaire liant la durée de la phase de liquéfaction à celle de solidification, en mettant en avant l'influence relative du degré de saturation et de la porosité totale de l'échantillon. Ainsi, une augmentation du degré de saturation pour une même pierre, et de la porosité totale conduit à une teneur/quantité en eau plus importante, amenant par conséquence à des phases de gel et dégel plus longues.

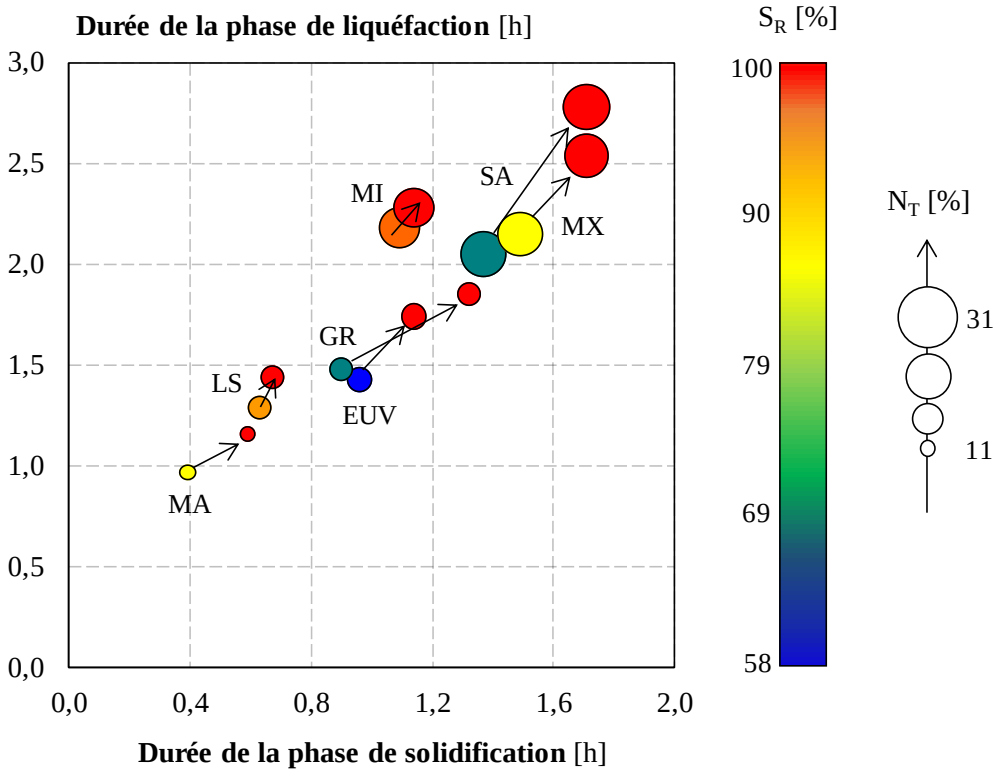


Figure VI.1-3 - Relation entre la durée de la phase de liquéfaction et de solidification en fonction du degré de saturation et de la porosité totale de la pierre

VI.1.2. Comparaison des différentes pierres saturées totalement sous vide $S_R = 100$ %

Afin de s'affranchir de l'influence du degré de saturation sur la réponse thermique d'une même pierre, mis en lumière dans la partie précédente (cf. VI.1.1), il est à présent décidé de limiter l'analyse approfondie de la réponse thermique des différentes pierres à une seule et même condition : saturation totale sous vide $S_R = 100$ %.

De ce fait, la Figure VI.1-4 présente l'évolution de la température au cœur des sept pierres lors d'un cycle de gel-dégel. La durée des phases de gel et dégel mais aussi les températures T_{min} et T_{max} sont directement liées à la porosité totale de la pierre, ou bien à sa teneur en eau qui en résulte. En ce sens, on observe que la durée des phases de gel et dégel augmente avec la porosité

totale de la pierre : le graphique met ainsi en évidence l'ordre chronologique suivant **MA**, **LS**, **GR/EUV**, **MI**, **MX** puis **SA**.

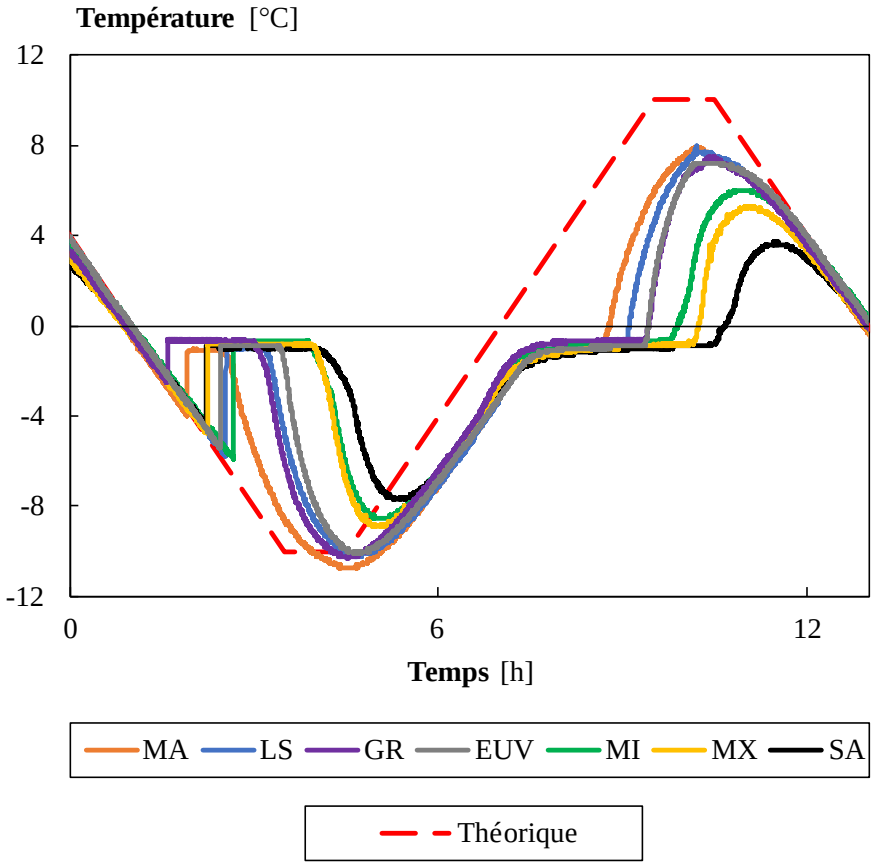


Figure VI.1-4 - Comparaison de la température au coeur des pierres saturées à 100 % lors d'un cycle de gel-dégel

Cependant, les valeurs de point de congélation affichées par ces différentes pierres ne répondent nullement à une quelconque influence du degré de saturation, ou bien de la valeur de porosité totale de la pierre. La partie suivante VI.1.3 tend à démonter l'influence du réseau poreux à travers plusieurs paramètres microstructuraux sur les valeurs de point de congélation, marquant la fin du phénomène de surfusion.

VI.1.3. Influence des paramètres du réseau poreux

Le diamètre critique d_{10}, et le coefficient de dispersion C_D, sont deux paramètres renseignant sur la morphologie du réseau poreux. Ils ont déjà été introduits et définis dans la partie IV.1.2.3. Néanmoins, pour rappel, le coefficient C_D donne des indications concernant le type de distribution de la taille des pores : distribution homogène ($C_D = 1$), ou bien au contraire hétérogène (C_D élevée). Quant au diamètre critique d_{10}, il correspond au $1/10^{ème}$ de la porosité envahie par le mercure lors d'un essai de porosimétrie au mercure et informe donc sur la finesse du réseau

poreux. La Figure VI.1-5 relie les valeurs de point de congélation des sept pierres obtenues en saturation totale (cf. VI.1.2), avec leurs valeurs associées de paramètres du réseau poreux.

La Figure VI.1-5-a semble indiquer qu'une diminution de la valeur du paramètre d_{10} abaisse le point de congélation. En complément, la Figure VI.1-5-b laisse apparaître un abaissement du point de congélation lié à une diminution du paramètre C_D. Le gel de l'eau s'initie dans les pores de plus grandes dimensions et se développe ensuite dans les plus petits pores par continuité du milieu poreux. Ainsi, une valeur faible du paramètre d_{10} est à relier à un réseau poreux fin, (du moins) à un réseau où ses pores de plus grandes dimensions demeurent cependant associés à de faibles valeurs. L'apport supplémentaire du paramètre C_D qui renseigne sur l'homogénéité du réseau poreux, permet la distinction entre deux pierres présentant une même valeur de d_{10}, mais affichant une distribution de la taille d'accès aux pores différente.

En effet, la pierre calcaire **MA** avec une valeur de d_{10} élevée (64,0 µm) affiche le point de congélation le moins bas (- 4,14 °C). Cependant, la pierre calcaire **EUV** qui possède le plus grand d_{10} (70,0 µm) témoigne d'un point de congélation (- 5,51 °C) beaucoup plus bas. Ceci peut néanmoins s'expliquer par sa valeur de C_D beaucoup plus faible (3,0) que celle de MA (C_D = 17,8). Les pierres **SA**, **GR** et **MX** possèdent un d_{10} relativement proche, autour d'une valeur de 30,0 µm. Par contre, les valeurs de C_D nettement moins élevées de **GR** (1,1) et MX (1,5) en comparaison à SA (9,4) conduisent à un point de congélation légèrement plus bas. Enfin, les pierres calcaires **LS** et **MI**, qui témoignent de valeurs de d_{10} (1,5 µm) et C_D (~ 1) quasi-similaires et les moins importantes parmi l'ensemble des pierres, possèdent les points de congélation les plus bas (- 6,19 °C et - 6,12 °C).

Un troisième paramètre lié à la microstructure des pierres est avancé pour tenter d'expliquer l'abaissement du point de congélation : $N_{T\ <1\ \mu m}$, qui correspond à la proportion absolue de porosité totale associée à des pores de rayon inférieur à 1 µm. En effet, en se basant sur la théorie de [Fagerlund, 1971] qui établit que la pression dans les pores les plus petits abaisse le point de congélation, il semble important de confronter cette théorie avec nos données expérimentales.

Le Tableau VI.1-2 reprend l'ensemble des valeurs des différents paramètres du réseau poreux jusque-là discutés, avec les valeurs de point de congélation des sept pierres lors d'une saturation totale.

La Figure VI.1-6 met en avant l'influence conjointe de ces trois paramètres sur l'abaissement du point de congélation. Tandis qu'il a été démontré précédemment que les deux premiers paramètres d_{10} et C_D jouent un rôle important sur les valeurs de point de congélation (cf. VI.1-5), l'influence avérée de la microporosité $N_{T\ <1\ \mu m}$ n'apparaît pas clairement dans ce cas.

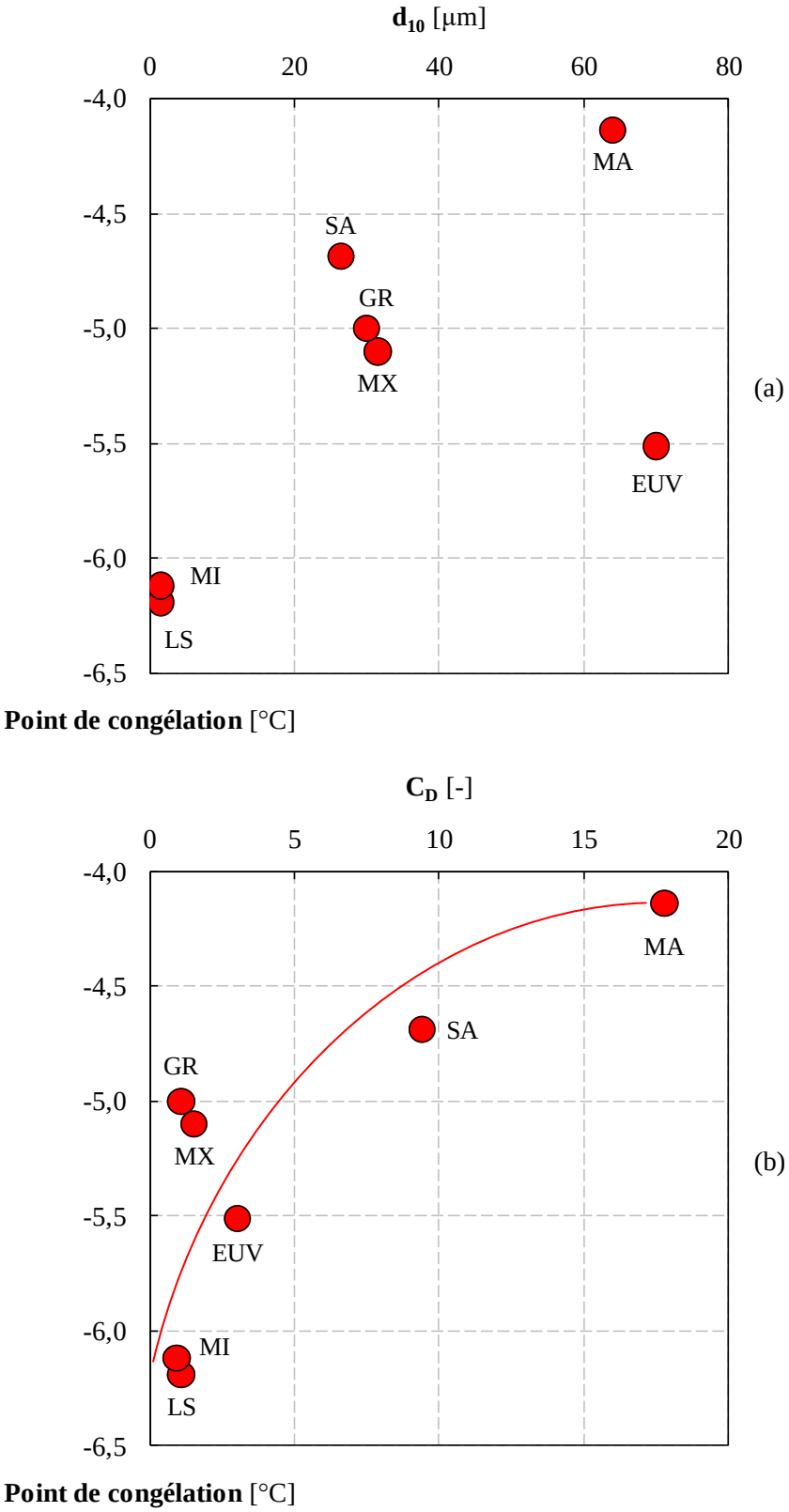


Figure VI.1-5 - Relation entre le point de congélation et certains paramètres du réseau poreux : (a) d_{10} et (b) C_D

Tableau VI.1-2 - Valeurs des paramètres du réseau poreux et du point de congélation

Code	C_D [-]	d_{10} [µm]	$N_{T<1\,µm}$ [%]	Point de congélation [°C]
MA	**17,8**	**64,0**	**5,9**	**-4,14**
LS	**1,1**	**1,5**	**14,4**	**-6,19**
GR	**1,1**	**30,0**	**2,8**	**-5,00**
EUV	**3,0**	**70,0**	**4,8**	**-5,51**
MI	**0,9**	**1,5**	**25,1**	**-6,12**
MX	**1,5**	**31,5**	**6,5**	**-5,10**
SA	**9,4**	**26,4**	**16,3**	**-4,69**

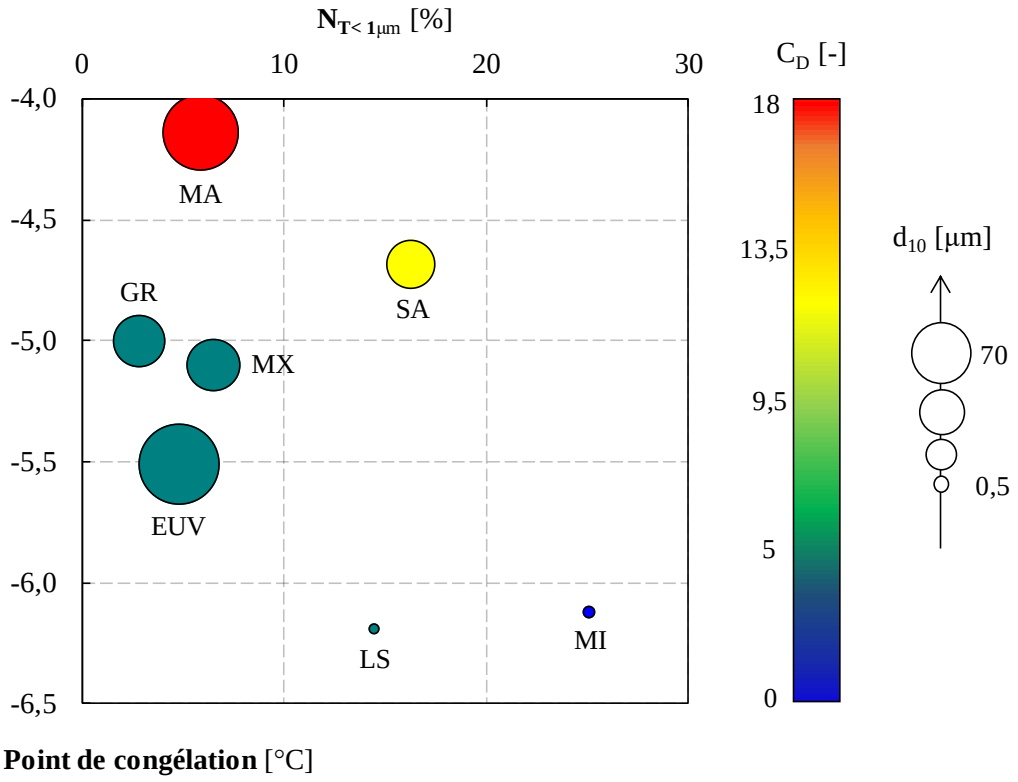


Figure VI.1-6 - Relation entre le point de congélation et la microporosité en fonction de C_D et du d_{10}

VI.1.4. Conclusion

Cette première sous-partie avait pour objectif d'appréhender la réponse thermique d'éprouvettes des différentes pierres de l'étude lorsque celles-ci sont soumises à une exposition cyclique de gel-dégel. L'utilisation de thermocouples a permis de suivre l'évolution de la température en surface et au cœur de l'échantillon tout au long des cycles de gel-dégel. Deux

états de saturation différents ont été envisagés afin de prendre en compte ce paramètre environnemental sur une éventuelle modification de la réponse thermique enregistrée. Ainsi, les échantillons de pierres ont fait l'objet d'une saturation en conditions naturelles à 48 heures d'une part, et d'une saturation totale sous vide d'autre part.

Il en ressort que la totalité des pierres étudiées présente une réponse thermique généralisable où plusieurs phases et éléments caractéristiques des processus de gel et dégel ont été analysés. Dans ce sens, une attention particulière a été portée sur l'identification de paramètres environnementaux et intrinsèques à la pierre, qui régissent le comportement thermique de ces matériaux lors de cycles de gel-dégel.

De ce fait, et en premier lieu, la porosité totale de la pierre joue un rôle important vis-à-vis de la durée des phases de gel et dégel de l'eau, et conditionne donc l'évolution de la température au sein du matériau. En effet, de façon logique et attendue, une porosité élevée amène à une teneur/quantité en eau plus importante qu'une pierre présentant une faible porosité (à même degré de saturation, pour comparaison). Ainsi, ces durées de phase ont été corrélées linéairement avec la porosité totale des pierres, associées à leurs degrés de saturation respectifs.

De plus, il a été observé que les valeurs de point de congélation, marquant la fin de la phase de surfusion, pouvaient présenter des différences d'une pierre à l'autre, et que la porosité totale ne pouvait pas expliquer à elle seule ces variations. Par conséquent, trois paramètres intrinsèques, liés à la morphologie du réseau poreux, et déterminables expérimentalement à l'aide d'un essai de porosimétrie au mercure, ont été introduits afin d'expliquer ces différentes valeurs de point de congélation. Deux de ces paramètres, d_{10} et C_D, s'avèrent particulièrement intéressants et déterminants sur le point de congélation : une diminution de leurs valeurs s'accompagne d'un abaissement de la température de point de congélation. Ces résultats vont dans le sens des différentes théories déjà évoquées dans la partie bibliographique (cf. II.1).

La prochaine sous-partie VI.2 s'intéresse à l'évolution de l'endommagement d'échantillons de pierres, et notamment à la variation de leurs propriétés physiques, mécaniques et microstructurales lors d'une exposition à des cycles de gel-dégel.

VI.2. Evolution des propriétés après des cycles de gel-dégel

Dans cette sous-partie, les résultats des essais de caractérisation menés sur des échantillons des différentes pierres au cours de cycles de gel-dégel sont présentés. Le nombre d'éprouvettes testées par type d'essai, et le détail des différents degrés de saturation appliqués pour chaque pierre, sont rappelés dans la partie III.4.2.3.

VI.2.1. Observations visuelles à l'échelle macroscopique

VI.2.1.1. Suivi de l'état d'altération à différent paliers

Au cours des cycles de gel-dégel, certaines pierres à un degré de saturation précis, peuvent présenter une altération du matériau où des dommages macroscopiques (fissuration, effritement, perte de matière) sont alors observables.

Lors de cette campagne expérimentale, seules les pierres calcaires SA et MX ont affiché des formes d'altération, facilement distinguables à l'œil nu. Pour illustrer ces faits, les Figure VI.2-1 et Figure VI.2-2 retracent l'évolution de l'état visuel d'endommagement de ces deux pierres, à différents degrés de saturation, et tout au long des cycles de gel-dégel.

La Figure VI.2-1 affiche l'évolution de l'altération de la pierre calcaire **SA**, à deux états de saturations différents, 80 % et 90 %, au cours des 40 premiers cycles de gel-dégel. On peut observer au vu de ces images, l'influence du degré de saturation en eau de la pierre sur le développement accéléré et intense de l'endommagement des échantillons. En effet, après 26 cycles de gel-dégel, les pierres saturées à 80 % témoignent de l'apparition localisée de fissures qui tendent à se connecter entre-elles. Après le même nombre de cycles, les éprouvettes saturées à 90 % affichent des formes d'altération beaucoup plus prononcées : grandes fissures faisant le tour de l'échantillon et amenant à une perte de matière et à une dislocation d'une partie du matériau. Après 40 cycles de gel-dégel, la saturation à 80 % conduit au développement du réseau de fissures pré-établi aux cycles précédents, et un gonflement d'une partie de l'échantillon est observable. La saturation de 90 % laisse apparaître quant à elle, un état d'altération très avancé où l'échantillon semble avoir *explosé* à la suite d'un gonflement important du matériau. Un détail photographique illustrant une partie des échantillons saturés à 90 % après 40 cycles de gel-dégel est proposé. Il met en avant l'état général de ces éprouvettes après manipulation à la main sous une faible pression, afin d'évaluer leur capacité résiduelle à subir une faible charge.

La Figure VI.2-2 propose le même type de plaquette photographique mais concerne cette fois-ci, la pierre calcaire **MX** à une saturation de 90 %, au cours des 80 premiers cycles de gel-dégel. Les mêmes observations sont réalisées et mettent en avant ces différentes figures d'altérations : apparition de fissures, développement et interconnexion des fissures, gonflement, explosion et dislocation, perte de matière. A noter que la répétabilité et représentativité des résultats et phénomènes observés ont été vérifiées sur pas moins de 8 échantillons, pour chaque type de pierre, et à chaque palier de caractérisation (cf. III.4.2.3). Ainsi, les différentes observations visuelles laissaient apparaître une bonne homogénéité des lots concernant l'apparition ou le développement d'un phénomène ciblé.

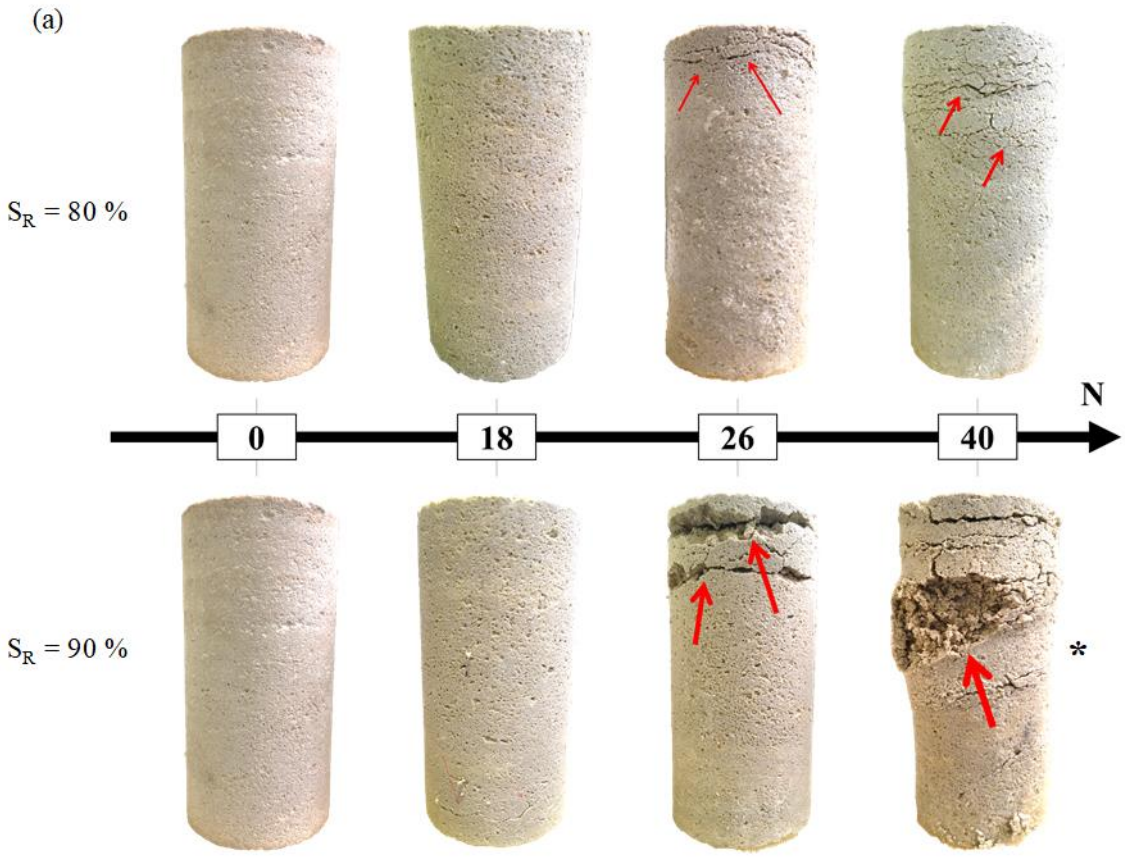


Figure VI.2-1 - (a) Influence du degré de saturation sur l'évolution de l'état visuel d'endommagement des échantillons après des cycles de gel-dégel ; (b) Zoom détaillé sur des échantillons saturés à 90 % après 40 cycles - (exemple avec SA)

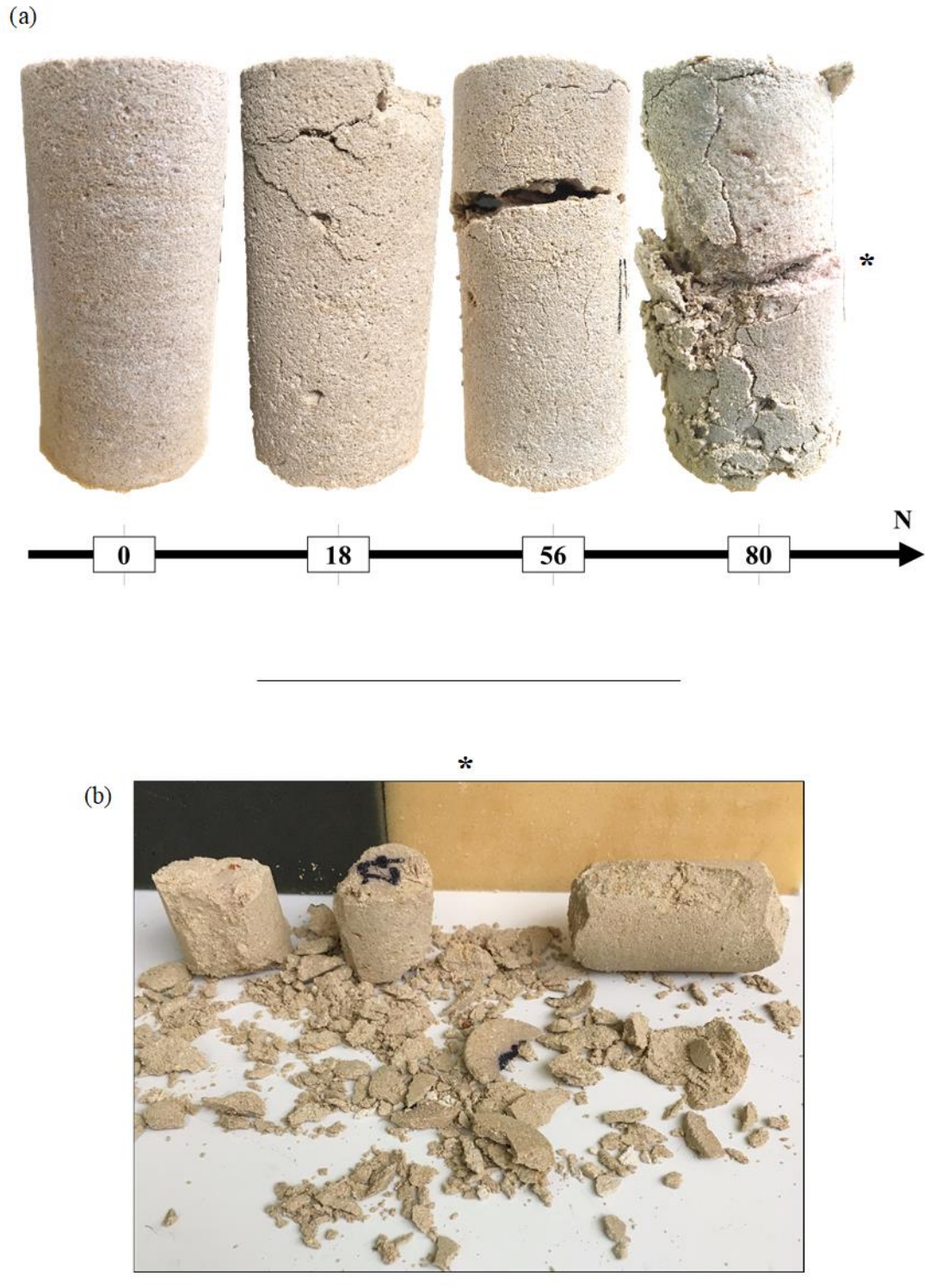


Figure VI.2-2 - (a) Evolution de l'état visuel d'endommagement des échantillons après des cycles de gel-dégel ; (b) Zoom détaillé sur des échantillons après 80 cycles - (exemple avec MX saturée à 90 %)

Il est nécessaire de rappeler que ces observations visuelles de l'état d'altération (cf. Figure VI.2-1 et Figure VI.2-2) pour les pierres calcaires SA et MX, concernent des degrés de saturation supérieurs au degré de saturation en conditions naturelles S_{48} : 80 % et 90 % contre S_{48} = 62 % pour SA, et 90 % contre S_{48} = 80 % pour MX.

Concernant les autres pierres ou degrés de saturation testés durant cette thèse, aucun signe flagrant, visible à l'œil, n'a été détecté vis-à-vis d'une quelconque forme d'altération. Cependant, le développement d'un état d'endommagement du matériau peut être apprécié avec l'évaluation des variations des propriétés des pierres au cours des cycles de gel-dégel. Ces résultats sont présentés par la suite, dans les parties VI.2.3-4-5.

VI.2.1.2. Comparaison des pierres saturées totalement sous vide S_R = 100 %

Une comparaison de l'état visuel d'endommagement de l'ensemble des sept pierres étudiées a été menée après 3 cycles de gel-dégel, où tous ces échantillons étaient saturés totalement sous vide (S_R = 100 %), selon le protocole décrit en III.3.2.1.

Figure VI.2-3 - Etat visuel d'endommagement des pierres saturées à 100 % après 3 cycles de gel-dégel

L'intérêt de cette mini-étude, qui repose seulement sur des observations visuelles à la suite d'un très petit nombre de cycles de gel-dégel, est de se faire une première idée par rapport à une possible hiérarchisation des pierres étudiées selon leur sensibilité au gel-dégel. Cette analyse qui repose uniquement sur de la comparaison, nécessite alors de fixer un degré de saturation commun à l'ensemble des pierres et de s'affranchir de l'influence du degré de saturation, qui peut varier d'une pierre à l'autre. Naturellement, cette approche préliminaire ne doit pas nécessiter une période de temps trop longue, d'où le choix d'imposer un degré de saturation maximal, certes jamais rencontré dans la réalité en conditions naturelles, mais qui va permettre d'amener des résultats rapidement. La réponse de ces pierres à la suite de 3 cycles de gel-dégel, à travers l'apparition ou non de formes d'altération (évoquées précédemment en VI.2.1.1) peut apporter rapidement des indications sur la résistance au gel de ces matériaux. Ces résultats ont été utilisés par la suite, afin de fixer le nombre de cycles de gel-dégel par palier, pour chaque type de pierre.

La Figure VI.2-3 permet la visualisation d'une éprouvette par type de pierre, après avoir été sujettes à une exposition de 3 cycles de gel-dégel à une saturation totale sous vide. Dès lors, les pierres calcaires **MA** et **LS** ne présentent aucun signe d'altération tandis que les pierres **EUV**, **GR** et **MI** affichent une importante fissure autour de l'éprouvette, située en partie centrale. Cette fissure, bien que visible à l'œil nu, n'est présente que sur une petite partie de l'échantillon pour EUV et GR, pendant que celle-ci est beaucoup plus large et localisée sur l'intégralité du pourtour de l'éprouvette pour MI. Les deux autres pierres calcaires **MX** et **SA** laissent transparaître une certaine sensibilité et affiche une fragilité à la suite de ces 3 cycles de gel-dégel. En effet, des fissures sont observables et mènent à une désagrégation partielle de la pierre, notamment en partie basse et haute de l'éprouvette.

Ainsi, à degré de saturation en eau similaire et maximal, et après 3 cycles de gel-dégel, ces sept pierres témoignent d'une réponse différente où trois groupes se dessinent : MA et LS en pierre résistante, GR, EUV et MI en pierre sensible modéré, puis MX et SA en pierre fortement sensible avec une altération avérée.

Dans ce cas présent, où la saturation testée correspond à une saturation totale sous vide (S_R = 100 %), plusieurs éléments peuvent être avancés pour expliquer cette sensibilité au gel-dégel différente selon la nature de la pierre. Tout d'abord, une teneur en eau plus importante (liée à une porosité plus élevée) conduit à la génération de contraintes mécaniques de plus grandes ampleurs. En ce sens, de bonnes performances mécaniques, et notamment la résistance en traction (le matériau est sollicité en traction), amène à une meilleure résistance au gel-dégel. Ainsi, les pierres calcaires **MA** et **LS**, les moins poreuses de l'étude, associées aux plus grandes valeurs de résistance en traction, se classent comme les plus performantes vis-à-vis du gel-dégel. Il semble également intéressant de considérer la perméabilité à l'eau comme un paramètre déterminant vis-à-vis de l'altération par phénomène de gel-dégel. Certaines considérations déjà évoquées dans la partie bibliographique (cf. Chapitre II) laissaient entendre qu'une faible perméabilité à l'eau peut être à l'origine d'une surpression et conduire de ce fait à un endommagement plus avéré.

Néanmoins, dans notre cas, les pierres calcaires MA et LS, définies comme les plus résistantes au gel-dégel, possèdent des valeurs de perméabilité à l'eau les plus faibles parmi l'ensemble des pierres étudiées : 10^{-18} et 10^{-16} m^2 respectivement, contre 10^{-13} dans le cas des plus perméables (**MX**). On peut imaginer que la faible vitesse de gel-dégel (4 °C.h^{-1}) autorise et favorise la circulation de l'eau dans le réseau poreux.

VI.2.2. Evolution des propriétés physiques

VI.2.2.1. Vitesse des ondes ultrasonores V_P

Dans un premier temps, la Figure VI.2-4 présente l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction des cycles de gel-dégel, pour l'ensemble des pierres testées et concerne la totalité des degrés de saturation abordés (cf. Tableau III.4.3 de la partie III.4.2.3).

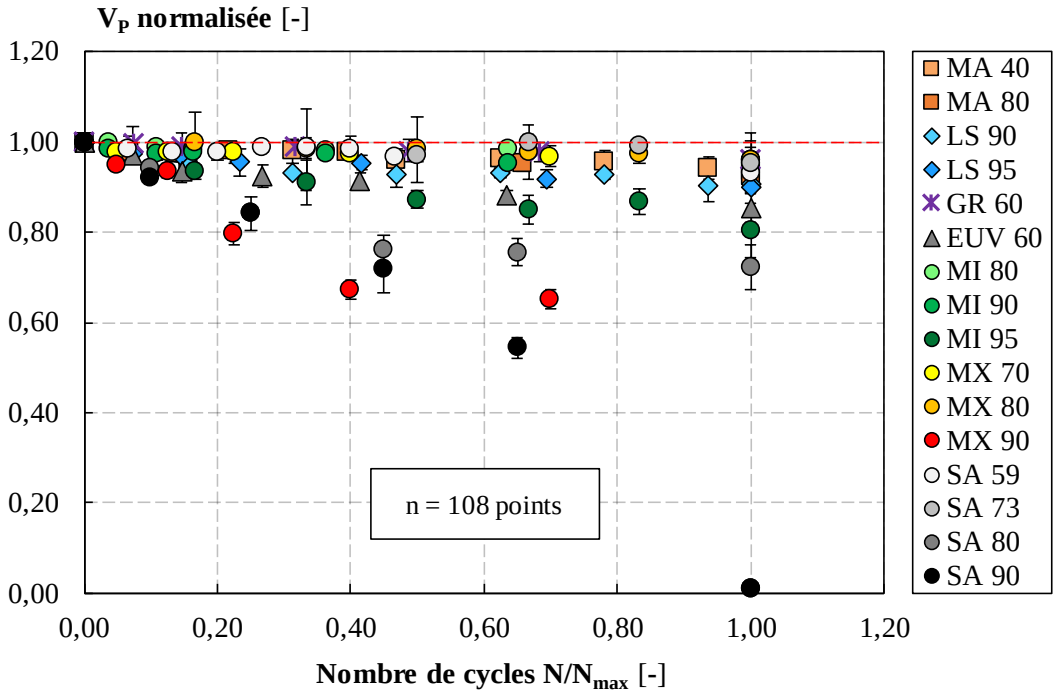


Figure VI.2-4 - Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel pour les pierres testées à différents degrés de saturation

Afin de permettre une meilleure visualisation générale, et dans le sens où le nombre de cycles testés par ces différentes pierres associées à un degré de saturation précis peut varier de quelques dizaines jusqu'à plusieurs centaines de cycles, il a été décidé d'afficher le nombre de cycles de gel-dégel de façon relative, c'est-à-dire N/N_{max}, où N est le nombre de cycle considéré, et N_{max} le nombre de cycles maximal testé durant cette thèse. Le nombre de cycles N_{max} s'apparente généralement au cycle ultime affichant une altération très prononcée, pour les pierres

sensibles. Néanmoins, il peut aussi être associé à un très grand nombre de cycles (380) qui n'amène pas à un état de ruine, mais correspond à une longue période d'essai où il a été jugée que peu d'évolution serait à prévoir au-delà.

L'ensemble des valeurs regroupant l'évolution de ce paramètre physique en fonction du nombre absolu de cycles de gel-dégel est repris dans l'Annexe B.3. Une partie des résultats provenant de la thèse de [Walbert, 2015] est à consulter dans l'Annexe A de son manuscrit.

Dans un second temps, la Figure VI.2-5 affiche l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre absolu de cycles de gel-dégel. Cette représentation graphique est individualisée par type de pierre, et permet l'évaluation de l'influence du degré de saturation.

De façon générale, l'ensemble des pierres affiche une diminution de la vitesse des ondes P par rapport à leurs valeurs initiales. Cette variation traduit l'initiation d'un état d'endommagement et une modification de la microstructure du matériau, à travers l'augmentation du volume de vide (cf. VI.2.4), et amène donc à la formation de fissures au sein de la pierre. Cependant, l'amplitude de ces pertes est très variée et celles-ci oscillent entre quelques faibles pourcents, et plusieurs dizaines de pourcents.

Une grande majorité des pierres, associées à leurs degrés de saturation respectifs, affichent des pertes rarement supérieures à 10 %. Seules les pierres calcaires EUV (60 %), MI (95 %), MX (90 %), SA (80 %) et SA (90 %) présentent des diminutions supérieures à 10 %, et les pierres calcaires poreuses MX et SA, associées à leurs S_R respectifs, sont les seules à dépasser les 20 % de chute. La pierre SA saturée à 90 % atteint même un état de ruine de l'échantillon (cf. Figure VI.2-1-b) où la prise de mesure expérimentale n'est plus réalisable (désagrégation quasi-intégrale du matériau).

A la vue de ce graphique ci-avant, qui reprend l'intégralité des résultats d'une trop grande quantité de combinaisons pierre/degré de saturation, il apparaît plus judicieux de traiter ces résultats pierre par pierre, où l'influence du degré de saturation pourra ainsi se révéler plus facilement et être apprécié d'une manière plus fine. La Figure VI.2-5 concerne donc seulement les pierres où plusieurs degrés de saturation ont été appliqués et testés : MA, LS, MI, MX et SA. De plus, l'affichage du nombre de cycles de gel-dégel se fait à présent en absolu afin de prendre en compte la cinétique de détérioration des pierres à travers la diminution de V_P.

La pierre calcaire **MA** a été testée à deux états de saturation différents (40 % et 80 %) au cours de 380 cycles de gel-dégel. Néanmoins, même le plus haut degré testé (80 %) n'entraîne qu'une très légère diminution du paramètre V_P : 8 % après 380 cycles.

La pierre calcaire **LS** a fait l'objet de 360 cycles de gel-dégel où deux degrés de saturation élevés ont été investigués : 90 % et 95 %. L'évolution de la vitesse des ondes P des échantillons saturés à 95 % apparaît similaire à celle présentée par les échantillons saturés à 90%. Elle conduit à une perte de 10 % après 360 cycles.

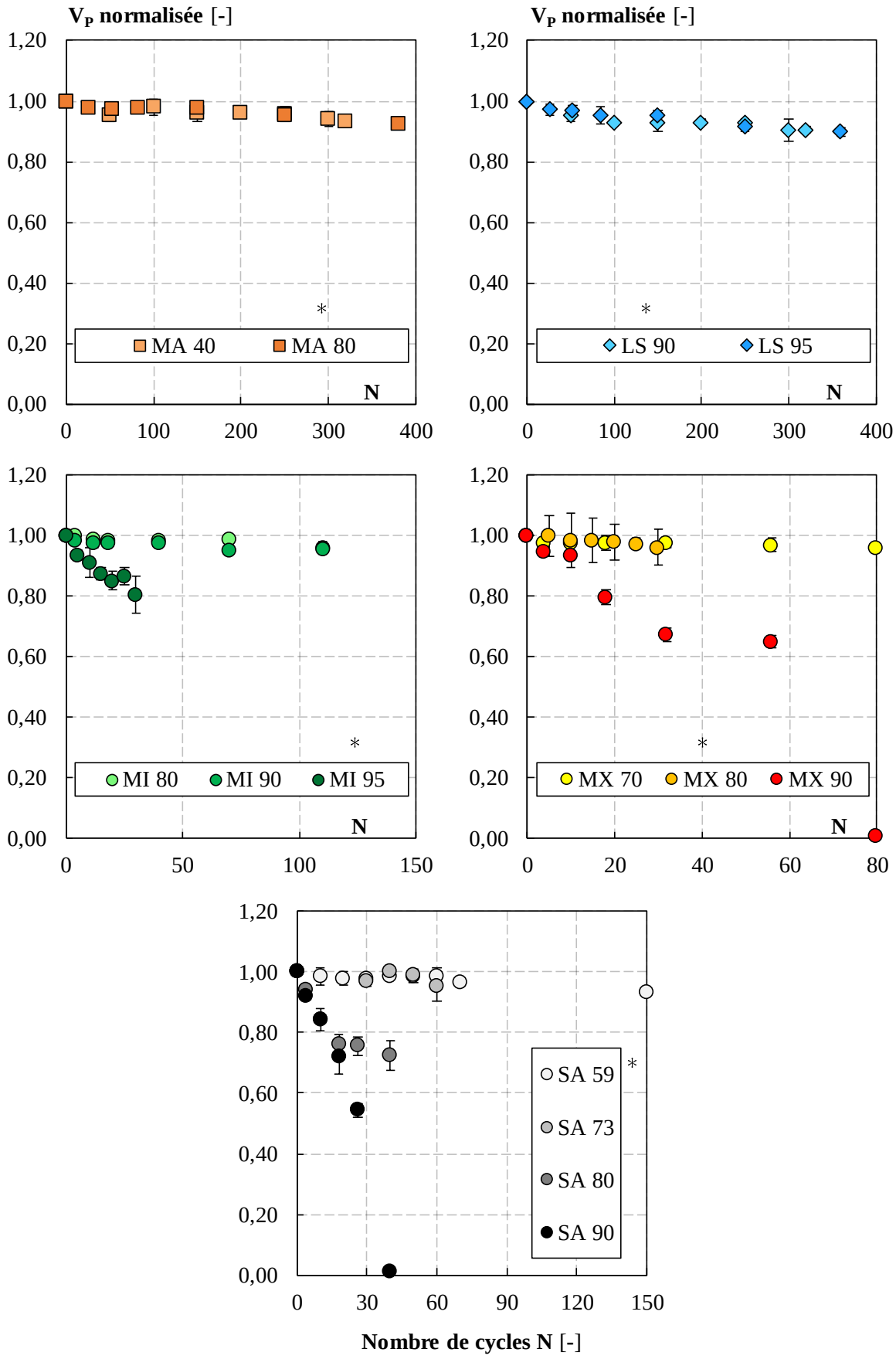


Figure VI.2-5 - Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre (corespond à S_{48})*

La pierre calcaire **MI** a été investiguée jusqu'à 110 cycles de gel-dégel à travers trois degrés de saturation : 80 %, 90 % et 95 %. Une faible diminution de V_P peu significative (5 %) est à déplorer après 110 cycles pour les saturations 80 % et 90 % tandis que les éprouvettes saturées à 95 % affichent une diminution plus brusque et intense obtenue après seulement quelques cycles : 20 % après 30 cycles.

La pierre calcaire **MX**, tout comme MI, a été testé à travers trois degrés de saturation : 70 %, 80 % et 90 %. Le degré de saturation le plus élevé (90 %) conduit à une perte significative de 20 % après 18 cycles, avoisinant 40 % après 56 cycles et atteint un état de ruine structural après 80 cycles. Les deux autres états de saturation n'entraînent pas de pertes supérieures à 10 %.

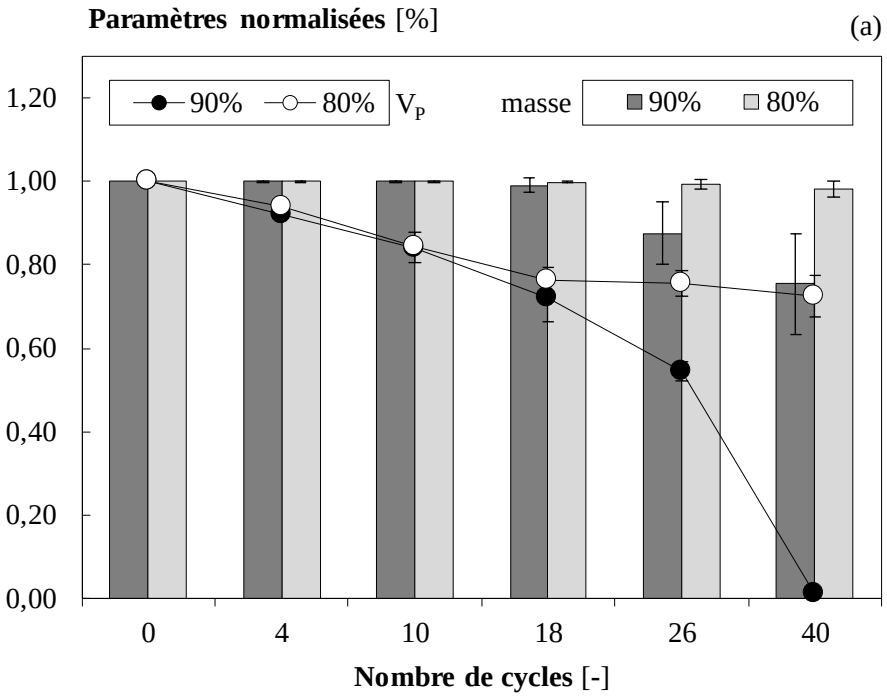
La pierre calcaire **SA**, a été étudiée jusqu'à 150 cycles de gel-dégel et a fait recours à quatre degrés de saturation allant de 59 % jusqu'à 90 %. Cette pierre affiche une forte sensibilité au gel-dégel tant bien qu'elle affiche une chute de 7 % après 150 cycles, et ce même pour un état de saturation relativement faible (59 %). Après une vingtaine de cycles, les saturations 80 % et 90 % induisent des pertes significatives similaires ($>$ 20 %), qui s'intensifient très fortement et rapidement pour SA (90 %) pour atteindre 46 % après 26 cycles, et un état de désagrégation après 40 cycles.

L'analyse de l'ensemble de ces résultats laisse apparaître que ces différentes pierres de construction témoignent de comportements divers et affichent une sensibilité variée face à des sollicitations cycliques de gel-dégel. La variation de la vitesse des ondes P, qui est un indicateur fiable permettant de juger du niveau d'endommagement subi par la pierre, confirme qu'il n'existe pas un seuil critique de degré de saturation applicable à l'ensemble des pierres, mais que celui-ci s'avère être propre à chaque matériau. En effet, certaines pierres résistantes ont pu afficher de faibles pertes après un grand nombre de cycles et ce même à des états de saturation élevés, tandis que d'autres pierres présentaient des chutes significatives, rapidement, et à des degrés de saturation peu importants.

Ainsi, une étude statistique basée sur l'ensemble de ces résultats d'évolution de V_P, a été réalisée et a permis d'identifier des paramètres intrinsèques influençant la cinétique et l'amplitude d'endommagement, et d'établir un modèle simple offrant une prédiction de la sensibilité au gel-dégel de pierres de diverses natures. Ces résultats sont présentés dans la sous-partie suivante VI.3.

VI.2.2.2. Perte de masse

La Figure VI.2-6 présente l'évolution relative de la perte de masse conjointement à celle de la vitesse des ondes P, en fonction du nombre de cycles de gel-dégel.



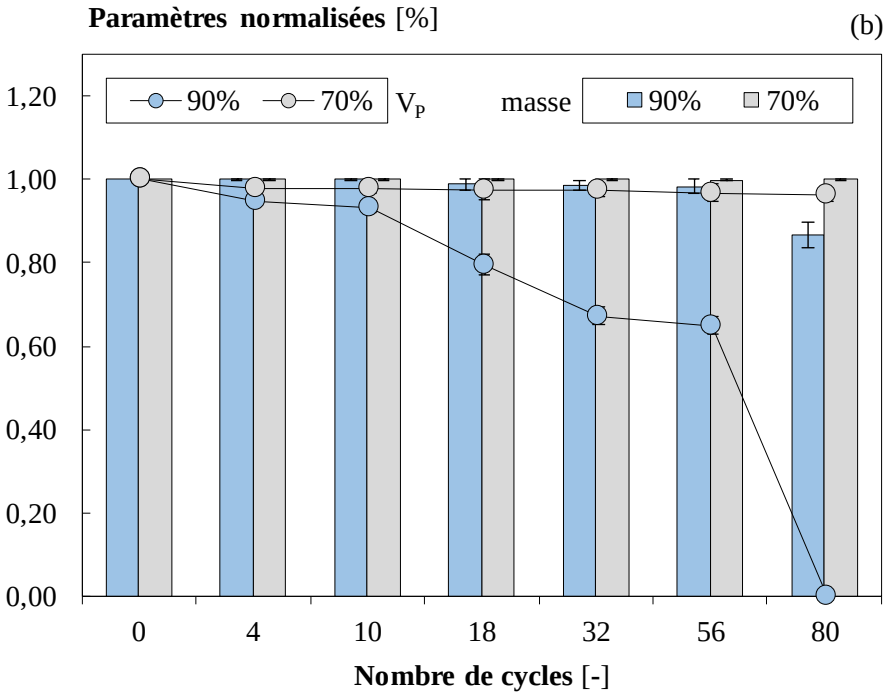


Figure VI.2-6 - Evolution relative et conjointe de la perte de masse et de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre - (a) SA ; (b) MX

Seules les pierres calcaires **SA** et **MX** figurent dans ces graphiques, étant donné que ce sont les seules pierres qui ont présenté une perte de masse au cours de l'exposition à des cycles de gel-dégel.

Une perte de matière de 12 % après 26 cycles, et de 25 % après 40 cycles est à déplorer pour la pierre calcaire SA saturée à 90 %. La même pierre mais saturée cette fois-ci à 80 % n'affiche qu'une perte de masse négligeable (2 %) à la fin de ces 40 cycles. Les pertes de masse sont nulles concernant la pierre calcaire MX (70 %) et celles-ci s'initient (2 %) à partir de 56 cycles pour atteindre 13 % après 80 cycles pour la pierre calcaire MX saturée à 90 %.

En observant ces résultats, on note qu'un état de détérioration avéré de la pierre ne s'accompagne pas nécessairement d'une perte de masse. En effet, les premières pertes de masses détectées sont généralement associées à des pierres présentant une chute de la vitesse des ondes P supérieure à 25 %.

VI.2.3. Evolution des propriétés mécaniques

VI.2.3.1. Résistance en compression R_C

La Figure VI.2-7 présente l'évolution relative de la résistance en compression en fonction du nombre de cycles de gel-dégel, pour l'ensemble des pierres testées et concerne la totalité des degrés de saturation abordés. Les pierres ayant été testées à différents degrés de saturation sont présentées individuellement afin d'appréhender au mieux une éventuelle influence de S_R sur l'évolution de ce paramètre mécanique. Le reste des pierres est regroupé sur un seul et même graphique.

La première observation qui peut être faite, est qu'il apparaît difficile d'établir une tendance généralisable à la vue des résultats hétérogènes et de l'évolution parfois discontinue, paliers après paliers.

Cependant, la majorité des résultats exposés (**MA**, **GR**, **EUV**, **MI**, **MX**, **SA**) consiste en une diminution de la résistance en compression, bien que la dispersion des valeurs ne permette pas toujours d'apprécier avec certitude cette évolution. Néanmoins, la pierre calcaire LS affiche une évolution mêlant à la fois des diminutions et augmentations de la résistance en compression. De manière générale, les pertes de résistance en compression ne dépassent que rarement les 25 %, peu importe la pierre ou l'état de saturation considéré.

Globalement, pour une même pierre à un même degré de saturation, les tendances observées pour la vitesse des ondes P se retrouvent pour la résistance en compression. Pour la pierre MI, la résistance en compression montre, comme pour la vitesse des ondes P, une perte sensible par rapport aux valeurs initiales avec le nombre de cycles. Pour les pierres MA et LS, l'augmentation

du degré de saturation n'induit pas d'endommagement mécanique supplémentaire. Pour la pierre calcaire SA, les degrés de saturation 59 % et 73 % induisent une plus forte perte de résistance en compression comparativement à l'évolution de la vitesse des ondes P. Toutefois, l'évolution de cette propriété mécanique n'est pas continue au cours des cycles de gel-dégel et peut parfois afficher une diminution puis augmentation.

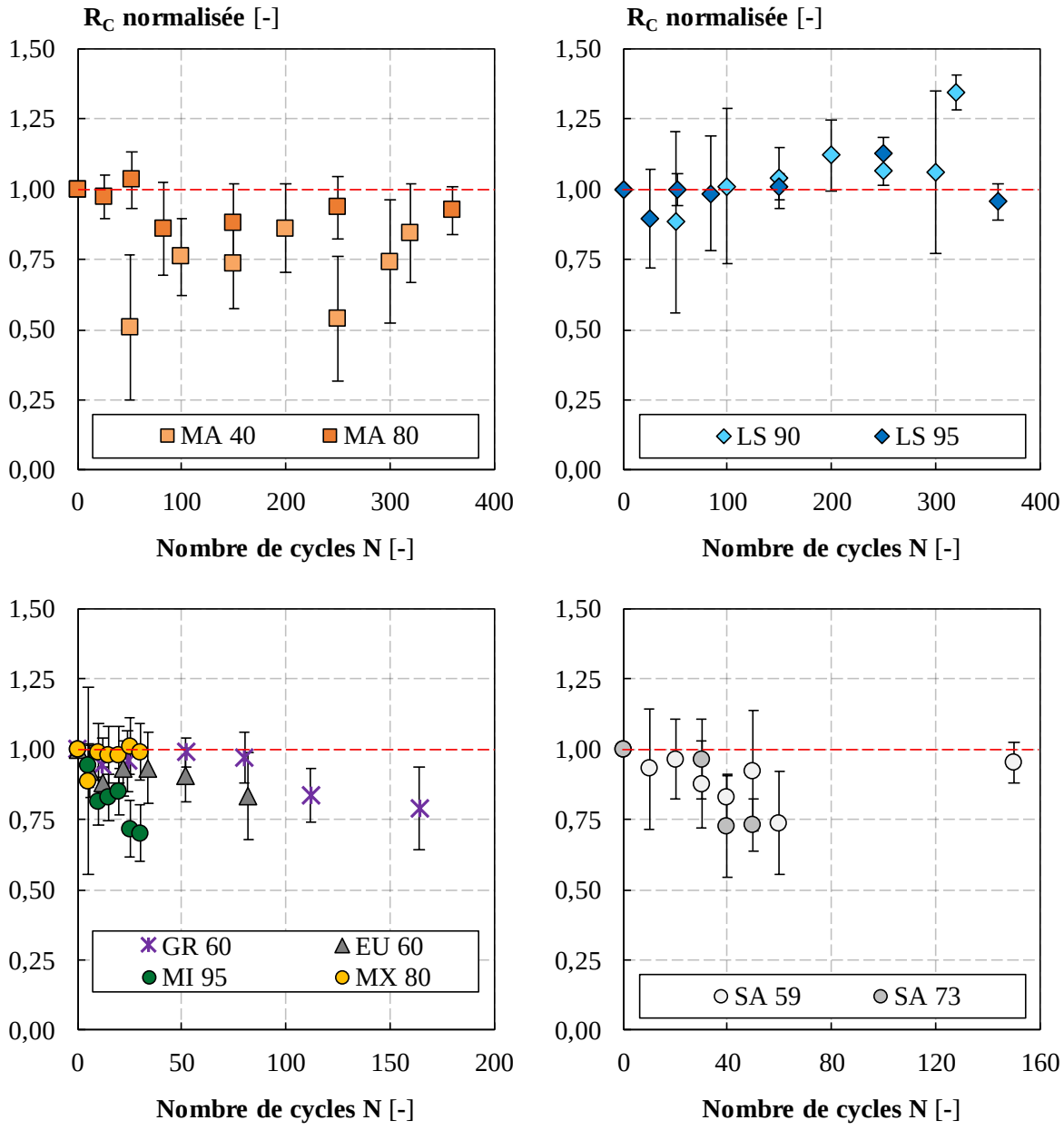


Figure VI.2-7 - Evolution relative de la résistance en compression en fonction du nombre de cycles de gel-dégel

Dans ses travaux de thèse, [Walbert, 2015] indique que les mesures de la résistance en compression peuvent être plus ou moins sensibles à l'endommagement de la microstructure selon la direction des microfissures ou leurs répartitions spatiales. Ainsi, si l'endommagement est

superficiel et que les fissures sont essentiellement situées en surface, alors la résistance en compression est peu impactée par la présence de ces fissures.

VI.2.3.2. Résistance en traction R_T

La Figure VI.2-8 présente l'évolution relative de la résistance en traction en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel. L'ensemble des pierres et degrés de saturation testée figure dans ce graphique-là tandis que la Figure VI.2-9 aborde les différentes pierres de façon individuelle en mettant en avant l'influence de S_R sur l'évolution de ce paramètre mécanique.

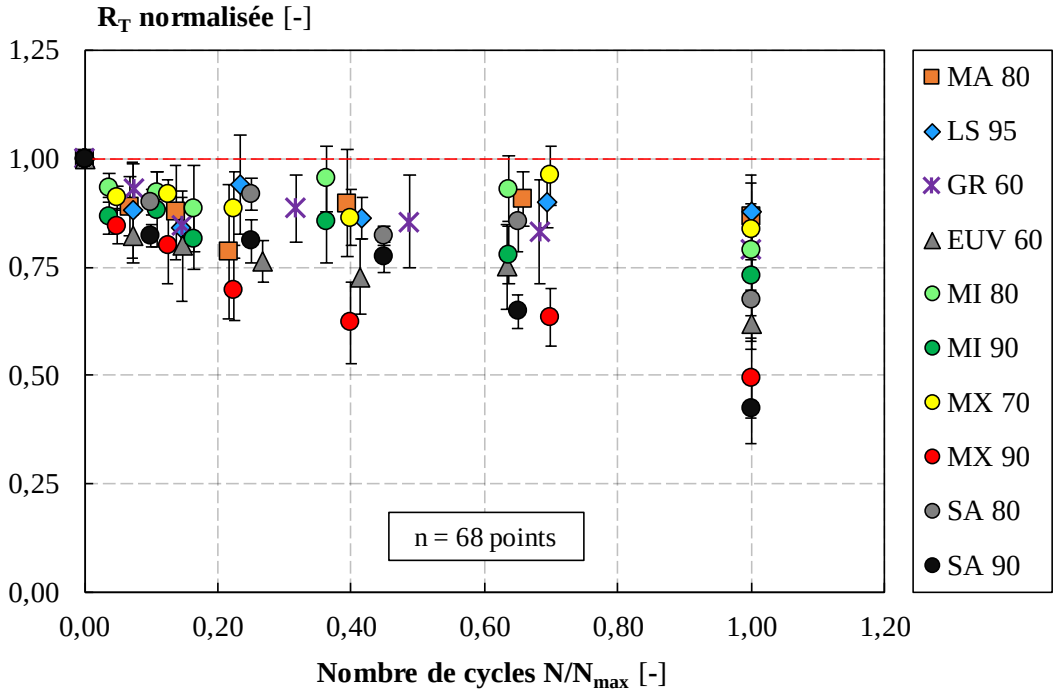


Figure VI.2-8 - Evolution relative de la résistance en traction en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel

Par rapport aux résultats de résistance en compression (cf. VI.2.3.1), la résistance en traction diminue plus linéairement en fonction du nombre de cycles de gel-dégel. Les chutes les plus importantes concernent **SA** (90 %) et **MX** (90 %) où celles-ci atteignent ~ 50 % au cycle ultime. Cependant, une grande majorité des pierres affichent une diminution relativement modérée qui n'excède que rarement 25 %. Néanmoins, on peut souligner le cas de la pierre calcaire **EUV** qui témoigne d'une chute significative au cours des premiers cycles (~ 20 %) et aboutit à quasiment 40 % au cycle ultime. La pierre calcaire **LS**, bien que testée à un degré de saturation très élevé (95 %), présente peu d'évolution où les 10-15 % de pertes affichées après le premier palier se maintiennent au cours des paliers suivants. Cette évolution particulière est aussi retrouvée pour la pierre calcaire **MA** (80 %).

Une analyse détaillée et individuelle des pierres calcaires MI, MX et SA, investiguées à différents états de saturation, est proposée à l'aide de la figure suivante (cf. Figure VI.2-9).

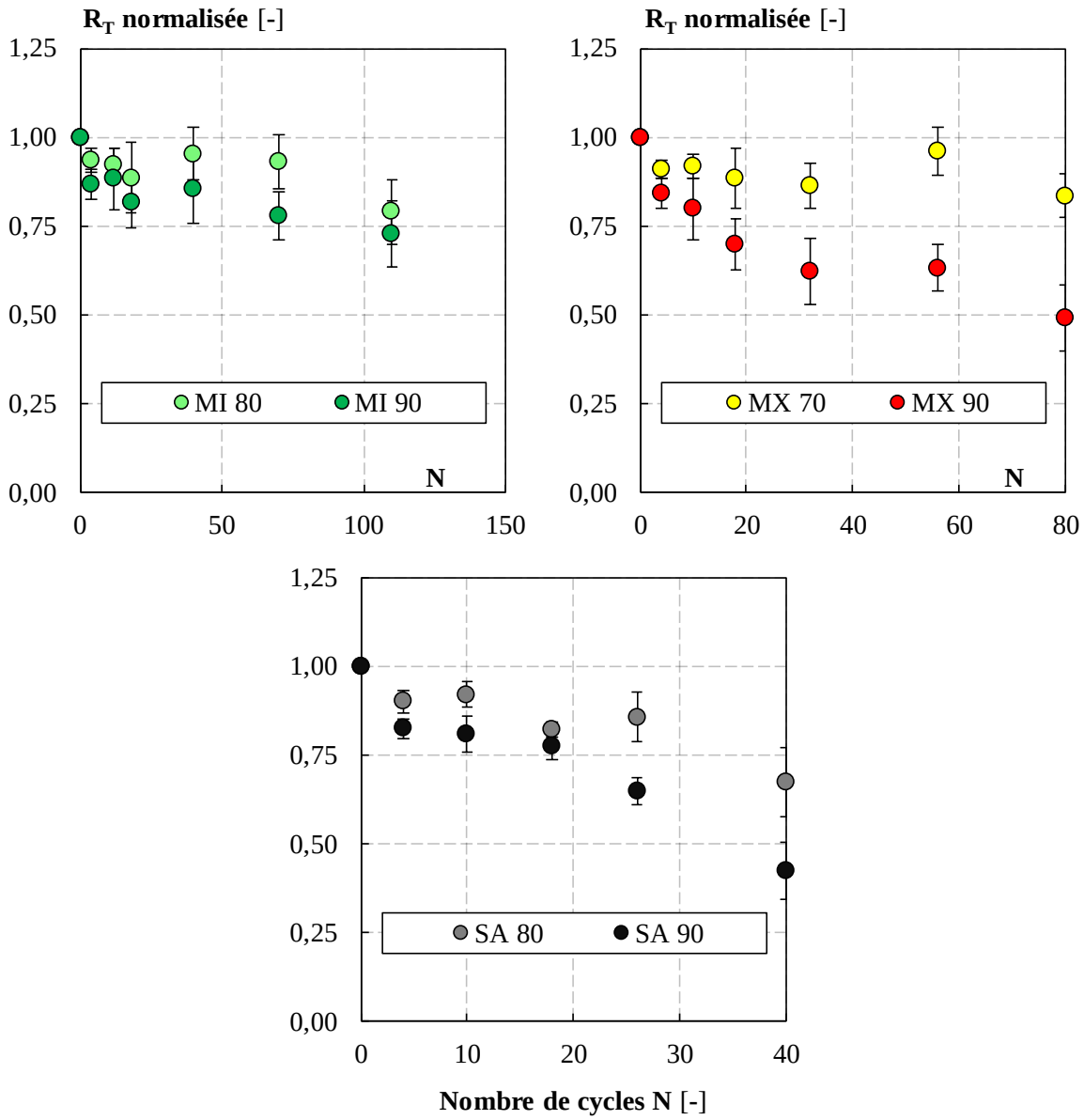


Figure VI.2-9 - Evolution relative de la résistance en traction en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation sur une même pierre

La pierre calcaire **MI** a été investiguée à deux degrés de saturation (80 % et 90 %) au cours de 110 cycles de gel-dégel. L'évolution relative de la résistance en traction témoigne d'une diminution atteignant au maximum 25 %. Bien que les pertes affichées soient relativement proches pour les deux états de saturation considérés au cours des premiers paliers, les chutes résultantes d'une saturation à 90 % deviennent plus conséquentes au cours des paliers suivants. De plus, on peut noter que, à l'exception du dernier palier (110 cycles) où la diminution présentée par MI (80 %) est prononcée (~ 25 %), les valeurs de résistance en traction affichaient jusque-là

une phase stable où seulement un très faible pourcentage de perte était à déplorer. Au contraire, les pertes affichées par MI (90 %) sont plus importantes et progressives au cours du nombre de cycles.

La pierre calcaire **MX** a été testée jusqu'à 80 cycles de gel-dégel où deux degrés de saturation (70 % et 90 %) étaient pris en compte. L'évolution relative de la résistance en traction au cours du nombre de cycles est différente selon l'état de saturation appliqué. Les pierres saturées à 70 % perdent 9 % de la valeur initiale de R_T dès le premier palier (4 cycles), puis une très légère diminution progressive est affichée et conduit à 16 % de perte à 80 cycles. Au contraire, les pierres saturées à 90 % témoignent d'une évolution beaucoup plus prononcée, sous forme logarithmique, où une chute significative de 16 % est observée au premier palier, puis suivie d'une diminution progressive et marquée amenant la pierre à afficher une perte de 51 % au palier ultime.

Deux degrés de saturation relativement élevés (80 % et 90 %) ont été testés pour la pierre calcaire **SA** durant 40 cycles de gel-dégel. On peut noter que la saturation la plus élevée (90 %) conduit à une diminution plus importante, où l'évolution est quasi-linéaire au cours des différents paliers. La saturation (80 %) présente elle aussi une chute significative mais de plus faible amplitude. Comme déjà observé pour les pierres MI et MX, les différences de pertes mécaniques entre ces deux états de saturation s'accentuent au cours des cycles. En effet, si les chutes de R_T sont quasiment similaires après 18 cycles (~ 20 %), celles-ci atteignent 33 % pour SA (80 %) contre 58 % pour SA (90 %) au dernier palier.

Ces différentes observations sur l'évolution de la résistance en traction confirment celles déjà établies concernant l'évolution des vitesses des ondes P (cf. VI.2.2.1). Il ne se dégage pas un seuil critique de degré de saturation, commun à l'ensemble des pierres, au-delà duquel le matériau s'altère de façon intense et rapide. Ainsi, un degré de saturation fixé peut avoir une influence différente selon la pierre et induire ou non une détérioration prononcée du matériau. La valeur critique seuil semble dépendre de paramètres intrinsèques à la pierre ; ceci est discuté et analysé dans la sous-partie VI.3.

De plus, les deux paramètres mécaniques étudiés (résistance en compression et résistance en traction) affichent des évolutions différentes dans le sens où la résistance en compression apparaît moins affectée par des cycles de gel-dégel que la résistance en traction. En effet, les cycles thermiques à répétition, associés à l'expansion volumique de l'eau en glace au sein de la microstructure semblent produire une décohésion des grains, se traduisant par la suite par une diminution de la résistance en traction.

Au vu des précédents résultats (cf. VI.2.2.1 et VI.2.3.1), la vitesse des ondes P et la résistance en traction s'imposent comme les deux paramètres les plus fiables traduisant l'évolution de l'endommagement lors de cycles de gel-dégel. Dans ce sens, la Figure VI.2-10 permet la comparaison entre l'évolution relative de la vitesse des ondes P et l'évolution relative de la résistance en traction. Cependant, on note qu'il apparaît difficile d'établir une corrélation

linéaire directe entre l'évolution de ces deux paramètres indicateurs. L'endommagement subi par la pierre se révèle de façon plus prononcée à travers l'évolution de R_T.

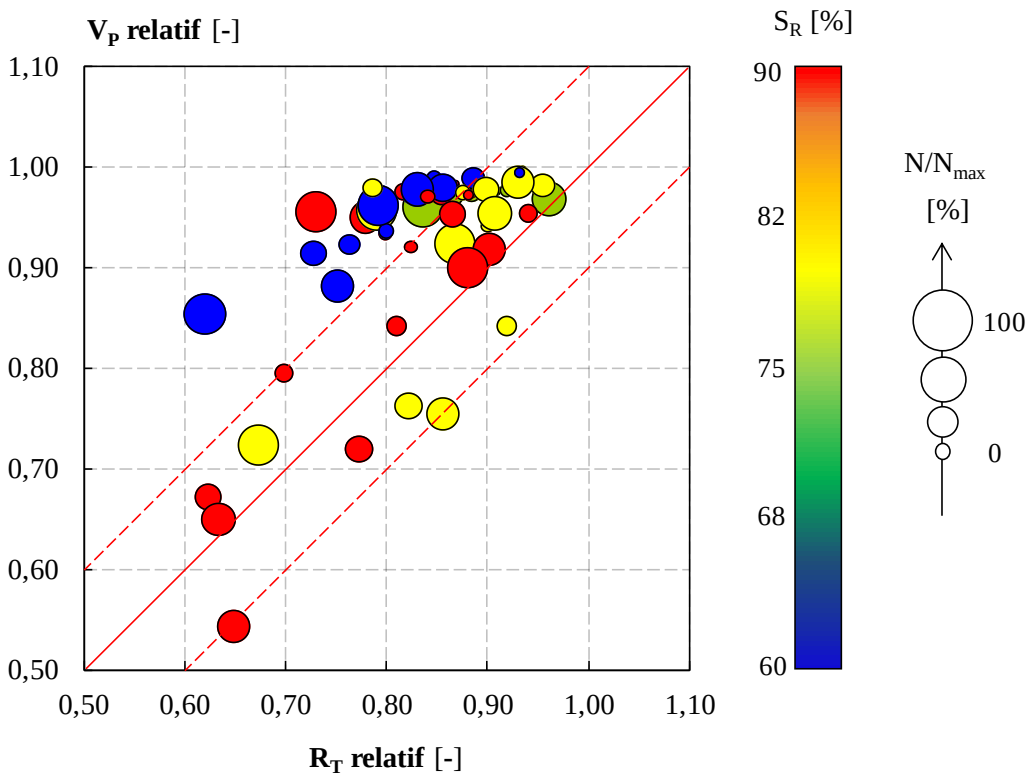


Figure VI.2-10 - Comparaison entre l'évolution relative de la vitesse des ondes P et l'évolution relative de la résistance en traction en fonction du degré de saturation et du nombre relatif de cycles de gel-dégel

VI.2.3.3. Module d'élasticité statique E_{stat} et module d'élasticité dynamique E_{dyn}

La Figure VI.2-12 présente la comparaison entre l'évolution du module d'élasticité dynamique et l'évolution du module d'élasticité statique au cours des cycles de gel-dégel. Ce graphique permet de vérifier si l'endommagement subi par le matériau se reflète de la même manière à travers l'évolution de ces deux modules d'élasticité.

Pour rappel, les protocoles détaillant la détermination de ces modules mécaniques sont présentés dans les parties III.3.3.3 et III.3.3.4. Le module d'élasticité dynamique est calculé en utilisant les valeurs de vitesse des ondes P notamment, tandis que le module d'élasticité statique est déterminé en analysant les courbes contrainte-déformation. La Figure VI.2-11 illustre en exemple l'évolution de ces courbes après différents paliers de cycles de gel-dégel, pour la pierre calcaire **EUV**, saturée en conditions naturelles à 48 heures (S_R = 60 %).

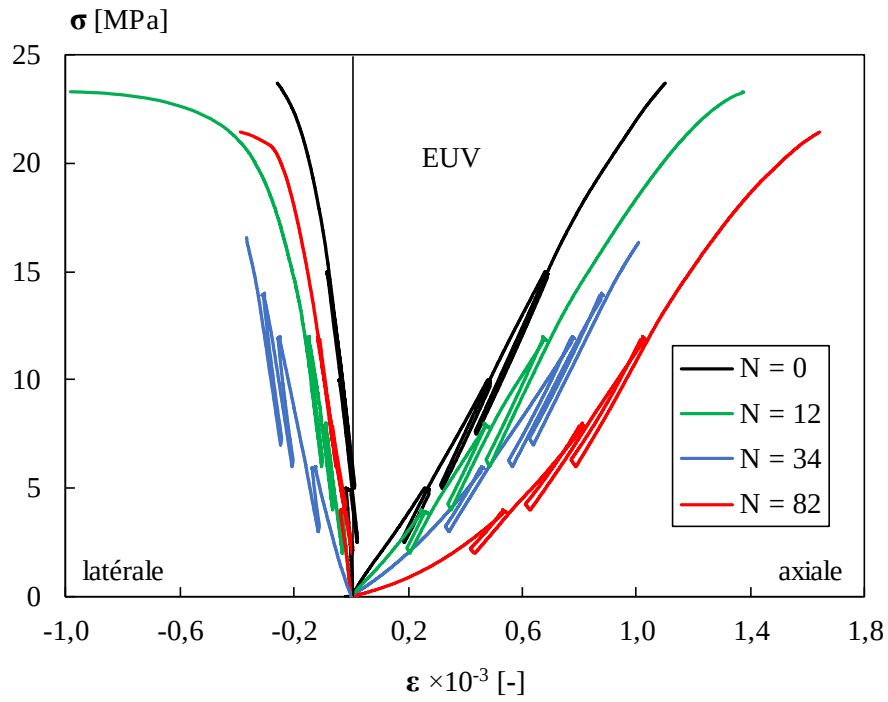


Figure VI.2-11 - Comparaison des courbes contrainte-déformation à l'état sain et après des cycles de gel-dégel (exemple de EUV 60 %)

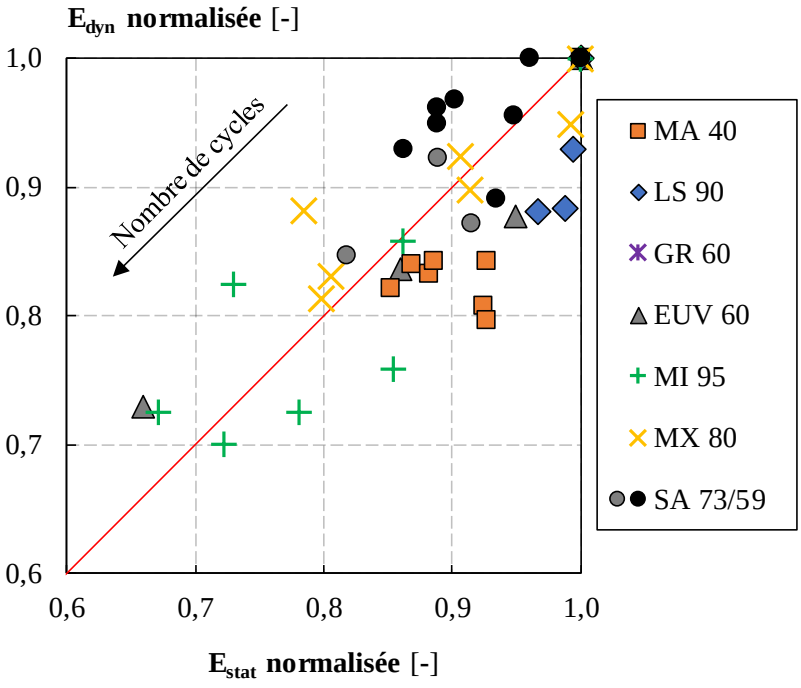


Figure VI.2-12 - Comparaison de l'évolution relative du module d'élasticité dynamique et statique après des cycles de gel-dégel

[Walbert, 2015] estime qu'une diminution plus importante du module d'élasticité dynamique, comparée à celle du module d'élasticité statique, témoigne d'un endommagement

superficiel où les fissures produites sont localisées de façon à ne pas avoir d'impact sur l'essai de compression cyclique. Au contraire, une évolution conjointe des deux modules, ou bien une diminution plus importante du module d'élasticité statique, révèle un endommagement plus profond où les fissures sont réparties dans l'ensemble de l'échantillon, ce qui a un impact sur l'essai de compression et se traduit par une modification des courbes contrainte-déformation.

Ainsi, si l'on se réfère à cette hypothèse, les pierres calcaires **MA**, **LS** et **MI** laissent deviner un endommagement superficiel tandis que les pierres calcaires **MX**, **SA** et **EUV** (après le dernier palier) s'apparentent à un endommagement plus prononcé et réparti au sein de l'échantillon.

VI.2.4. Evolution des propriétés du réseau poreux

VI.2.4.1. Porosité totale accessible à l'eau N_T

La Figure VI.2-13 présente l'évolution relative de la porosité totale en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel. L'ensemble des pierres étudiées et degrés de saturation testés figurent sur ce même graphique.

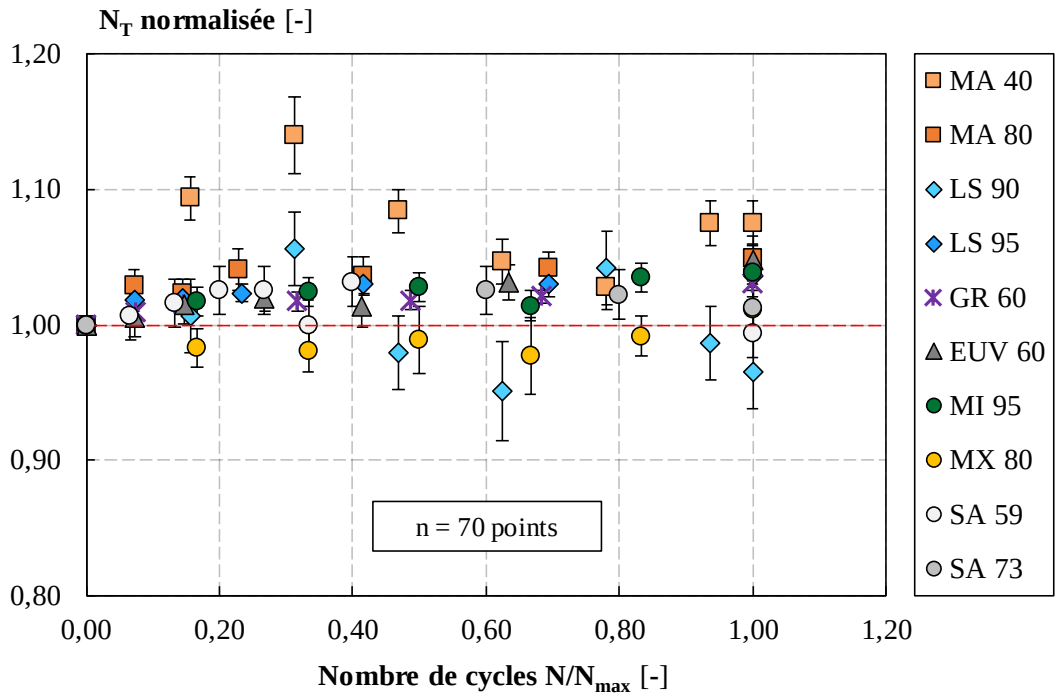


Figure VI.2-13 - Evolution relative de la porosité totale en fonction du nombre relatif de cycles de gel-dégel

De manière générale, on observe une augmentation de faible amplitude de la porosité totale avec des écarts-types parfois importants. Les augmentations de porosité totale ne dépassent pas 5 % pour la majorité des pierres, à l'exception de la pierre calcaire **MA** (40 %) qui affiche des

gains voisins de 9 % sur certains paliers. Les pierres calcaires **LS** (90 %) et **MX** (80 %) n'affichent que peu d'évolution au cours des cycles, où quelques valeurs moyennes correspondent même à de faibles diminutions, sur certains paliers.

Une exposition cyclique de gel-dégel semble n'impacter que très peu la porosité totale. Cependant, on peut supposer que l'endommagement généré, affectant la microstructure de la pierre, agit davantage sur la morphologie des pores. Par conséquent, la partie suivante s'intéresse à la modification de la distribution de la taille des pores des pierres altérées, obtenue par essais de porosimétrie au mercure.

VI.2.4.2. Distribution de la taille des pores N_{HG}

La Figure VI.2-14 compare les spectres de porosimétrie au mercure de certaines pierres de l'étude, à l'état sain et à l'état altéré.

La pierre calcaire **MA** présente une modification de la distribution de la taille d'accès des pores par rapport à l'état sain. Le réseau poreux demeure largement hétérogène mais le pic initial affiche un élargissement et est décalé vers des familles de pores de plus grandes dimensions.

La pierre calcaire **LS** ne témoigne que d'une faible modification de son réseau poreux. Néanmoins, sa distribution bimodale est plus prononcée par rapport à l'état initial, avec un élargissement du double pic qui se décalent vers deux familles de pores de plus grandes dimensions.

La pierre calcaire **MI** affiche une modification similaire à celle présentée par la pierre LS. L'unique pic initial est élargi et décomposée en deux familles de pores relativement proches, et de plus grandes dimensions.

La pierre calcaire **MX** ne présente qu'une légère modification de son réseau poreux. La bimodalité du réseau est conservée, tout comme la taille caractéristique de ces deux familles de pores.

La pierre calcaire **SA** subit une modification similaire à celle présentée par la pierre MX. La distribution bimodale est retrouvée, mais la première famille de pores présente un léger décalage vers des pores de plus grandes dimensions.

La Figure VI.2-15 synthétise les résultats issus des spectres porosimétriques et affiche la variation relative de la distribution de la taille des pores, selon trois catégories de tailles. Les pierres **MA**, **LS**, **MX** et **SA** laissent apparaître la même tendance : une diminution relative des pores de faibles dimensions, compensée par une augmentation relative des pores de plus grandes dimensions (> 5 µm). Par ailleurs, la pierre **MI** dont la porosité totale n'affichait aucune variation au cours des cycles (cf. VI.2.4.1), ne présente aucune modification de sa répartition de taille de pores.

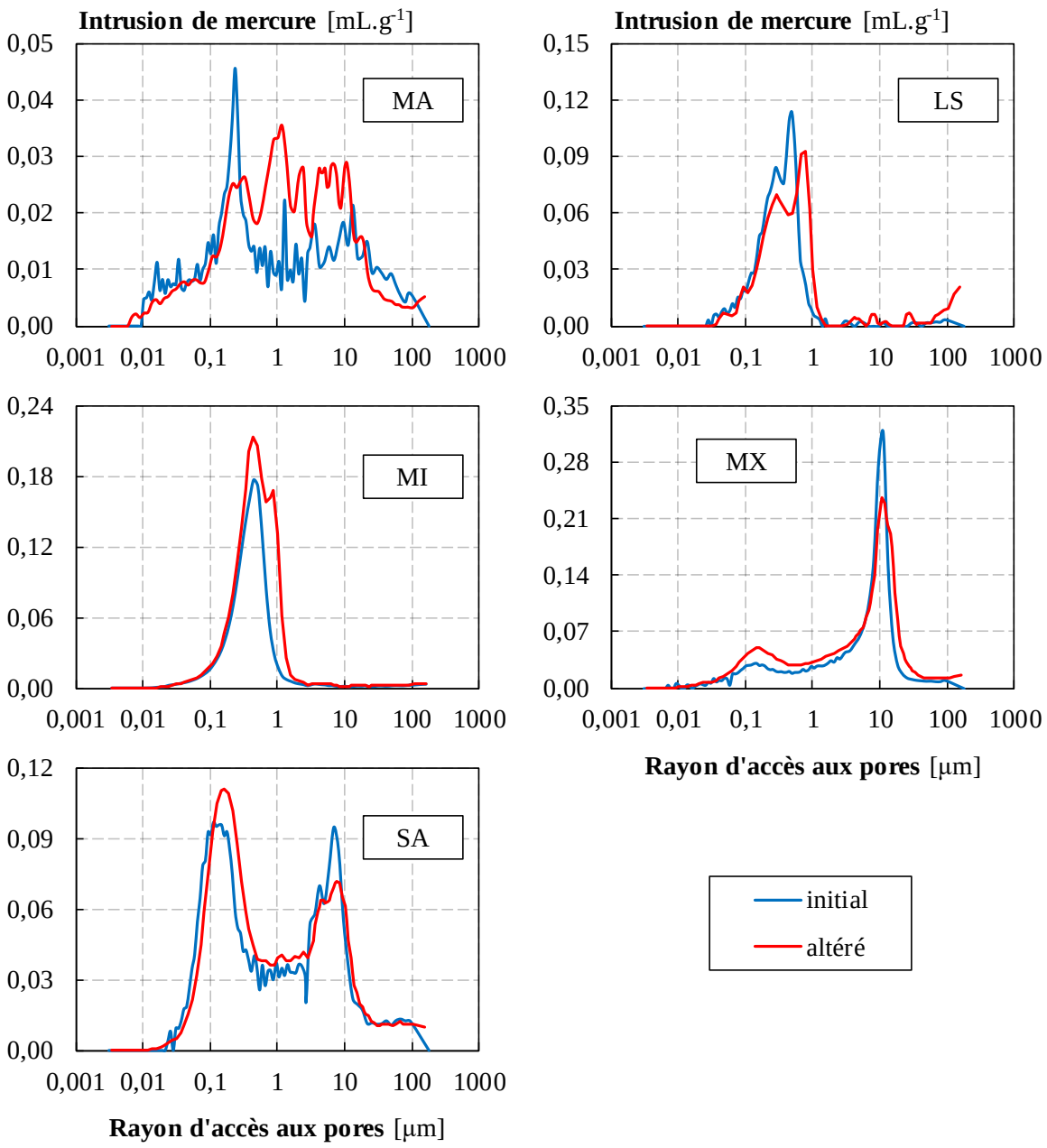


Figure VI.2-14 - Comparaison de la distribution du rayon d'accès aux pores des pierres à l'état sain et après des cycles de gel-dégel

indication : MA (40 %) - 320 cycles ; LS (95 %) - 320 cycles ; MI (90 %) - 30 cycles ; MX (59 %) - 150 cycles ; SA (80 %) - 30 cycles

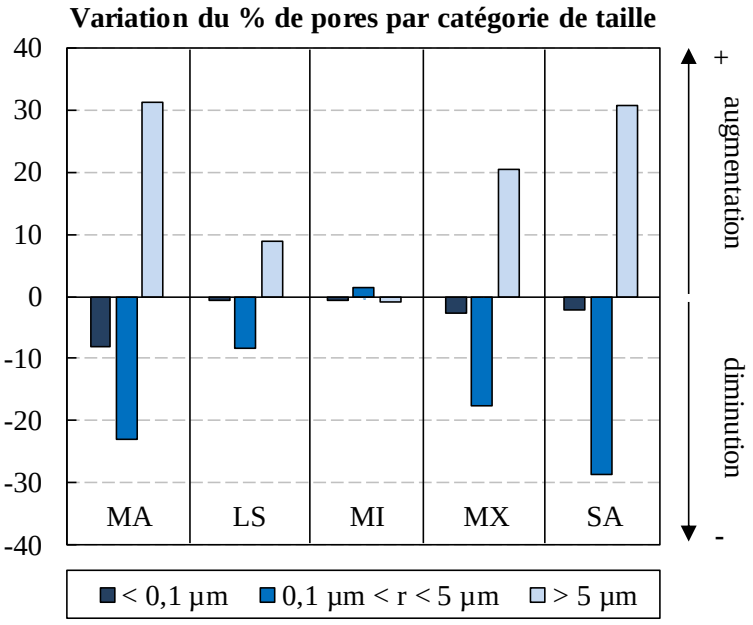


Figure VI.2-15 - Evolution relative de la répartition des pores des pierres à l'état sain et altéré

Ainsi, lors d'une exposition à des cycles de gel-dégel, les pores les plus fins, dont la taille est inférieure à 5 µm, sont les plus sensibles à l'altération. On peut supposer qu'il se produit des coalescences de pores créant de la macroporosité, de taille supérieure à 5 µm. Cependant, ces modifications de taille de pores ne sont pas suffisamment significatives pour provoquer des variations de la porosité totale.

VI.2.5. Conclusion

Cette seconde sous-partie s'est intéressée à l'évolution des propriétés intrinsèques de différentes natures de pierres de construction lors d'un vieillissement accéléré en laboratoire, visant à reproduire les effets répétés de cycles de gel-dégel. La gamme de température durant ces essais oscillait entre - 10 °C et 10 °C. Différents états de saturation ont été abordées afin d'évaluer l'impact de ce paramètre environnemental sur la détérioration des pierres par phénomène de gel-dégel. La modification des propriétés physiques, mécaniques et microstructurales a été évaluée au cours de différents paliers de cycles de gel-dégel dans le but d'estimer le développement de l'endommagement.

Tout d'abord, une attention particulière a été portée sur le suivi de l'état d'altération apparent des échantillons de pierres après différents paliers de cycles de gel-dégel. Néanmoins, dans le cas d'une saturation totale sous vide (S_R = 100 %), seulement deux pierres calcaires (MX et SA) ont fait état de traces évidentes de détérioration : apparition de fissures dans un premier temps, puis développement intense de celles-ci, jusqu'à une désagrégation et perte de matière avancée de l'échantillon.

L'évolution des propriétés physiques concernait la vitesse des ondes P, et la perte de masse. Une fois de plus, MX et SA sont les uniques pierres ayant témoigné d'une perte de masse évolutive en fonction du nombre de cycles de gel-dégel. Par ailleurs, le développement de l'endommagement de la microstructure des pierres s'est révélé à travers la diminution de la vitesse des ondes P. Ce paramètre apparaît comme un indicateur fiable permettant l'estimation de l'altération au cours des cycles. L'amplitude des diminutions observées s'étale de quelques pourcents pour les pierres résistantes, jusqu'à une perte relative intégrale du paramètre pour les pierres sensibles. L'analyse conjointe de la vitesse des ondes P et de la perte de masse met en avant un seuil de perte de V_P (25 %), au-delà duquel le matériau peut présenter des pertes de matière dû à de l'effritement, ou bien à une dislocation d'une partie de l'échantillon.

Des essais mécaniques ont été conduits afin d'établir l'impact de cycles de gel-dégel sur l'évolution de la résistance en compression et en traction. Les résultats obtenus font apparaître que l'endommagement produit n'est pas nécessairement reflété à travers l'évolution de la résistance en compression. En effet, l'évolution peut laisser apparaître une discontinuité et alterner des diminutions-augmentations paliers après paliers. Au contraire, la résistance en traction semble plus sensible aux effets cycliques de gel-dégel et son évolution renseigne de façon plus certaine sur le développement de l'endommagement au cours des cycles. Enfin, une comparaison entre évolution de la vitesse des ondes P et celle de la résistance en traction est proposée.

L'altération de la pierre à travers le développement de fissures s'accompagne d'une modification microstructurale du réseau poreux. Ainsi, l'évolution de la porosité totale a été évaluée, et complétée par des analyses de porosimétrie au mercure afin d'indiquer dans quelles proportions le réseau était affecté. De manière générale, il a été observé une diminution relative des pores de faibles dimensions, accompagnée et compensée par une augmentation de pores de plus grandes tailles. Néanmoins, ces modifications de tailles de pores dues à une coalescence des plus petits pores ne provoquent pas de variations significatives de la porosité totale.

La sous-partie suivante VI.3 utilise les résultats obtenus concernant l'évolution de la vitesse des ondes P (cf. VI.2.2.1) pour proposer le développement d'un modèle statistique permettant l'estimation de la sensibilité au gel-dégel de pierres de diverses natures. En ce sens, ce modèle éclaircit le rôle de différents paramètres intrinsèques et environnementaux qui agissent sur l'altération de pierres de construction par phénomène de gel-dégel.

VI.3. Développement d'un modèle statistique capable d'estimer la cinétique et l'amplitude d'endommagement

VI.3.1. Introduction

Cette sous-partie détaille l'établissement d'un modèle statistique, basé sur les résultats de l'évolution de la vitesse des ondes P (cf. VI.2.2.1), qui vise à définir le degré de sensibilité au gel-dégel d'une pierre de construction, en fonction de ses caractéristiques intrinsèques et du degré de saturation en eau S_R.

Les raisons de l'utilisation de la vitesse des ondes P dans le développement de ce modèle prédictif, reposent sur plusieurs éléments : l'aspect non-destructif de cette technique de caractérisation expérimentale, la facilité de réalisation et le faible coût d'exploitation liés à cette méthode, mais aussi aux résultats obtenus faisant foi de la fiabilité de ce paramètre vis-à-vis de l'évaluation de l'état d'altération du matériau au cours de cycles de gel-dégel.

VI.3.2. Définition de la constante d'endommagement λ

La constante d'endommagement λ, définie par le terme anglais de *decay constant* par [Mutlutürk et al., 2004], est obtenue par fitting de l'évolution relative de la vitesse des ondes P sous forme exponentielle , selon l'équation 6.1 :

$$\frac{V_P(N)}{V_P(initial)} = \exp(-\lambda . \mathrm{N}) \tag{6.1}$$

Où V_P : vitesse des ondes P en $m.s^{-1}$; N : nombre de cycles de gel-dégel ; λ : constante d'endommagement sans unité

Cette constante d'endommagement est obtenue statistiquement selon la méthode des moindres-carrés, pour l'ensemble des sept pierres testées, associées à leurs degrés de saturation abordés.

Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau VI.3-1, et présentées dans la Figure VI.1-3 en fonction du degré de saturation.

Tableau VI.3-1 - Valeurs de la constante d'endommagement déterminée statistiquement pour chaque pierre associée à son degré de saturation

Code	$\mathbf{S_R}$ [%]	$\boldsymbol{\lambda}$ [-]	$\mathbf{R^2}$
MA	40	1,50E-04	0,659
	80	2,58E-04	0,728
LS	90	2,46E-04	0,775
	95	2,66E-04	0,946
GR	60	2,09E-04	0,960
EUV	60	1,80E-03	0,918
MI	80	3,15E-04	0,812
	90	3,54E-04	0,725
	95	6,23E-03	0,906
MX	70	3,36E-04	0,659
	80	1,28E-03	0,936
	90	8,31E-03	0,884
SA	59	4,13E-04	0,823
	73	5,43E-04	0,631
	80	8,06E-03	0,847
	90	2,25E-02	0,971

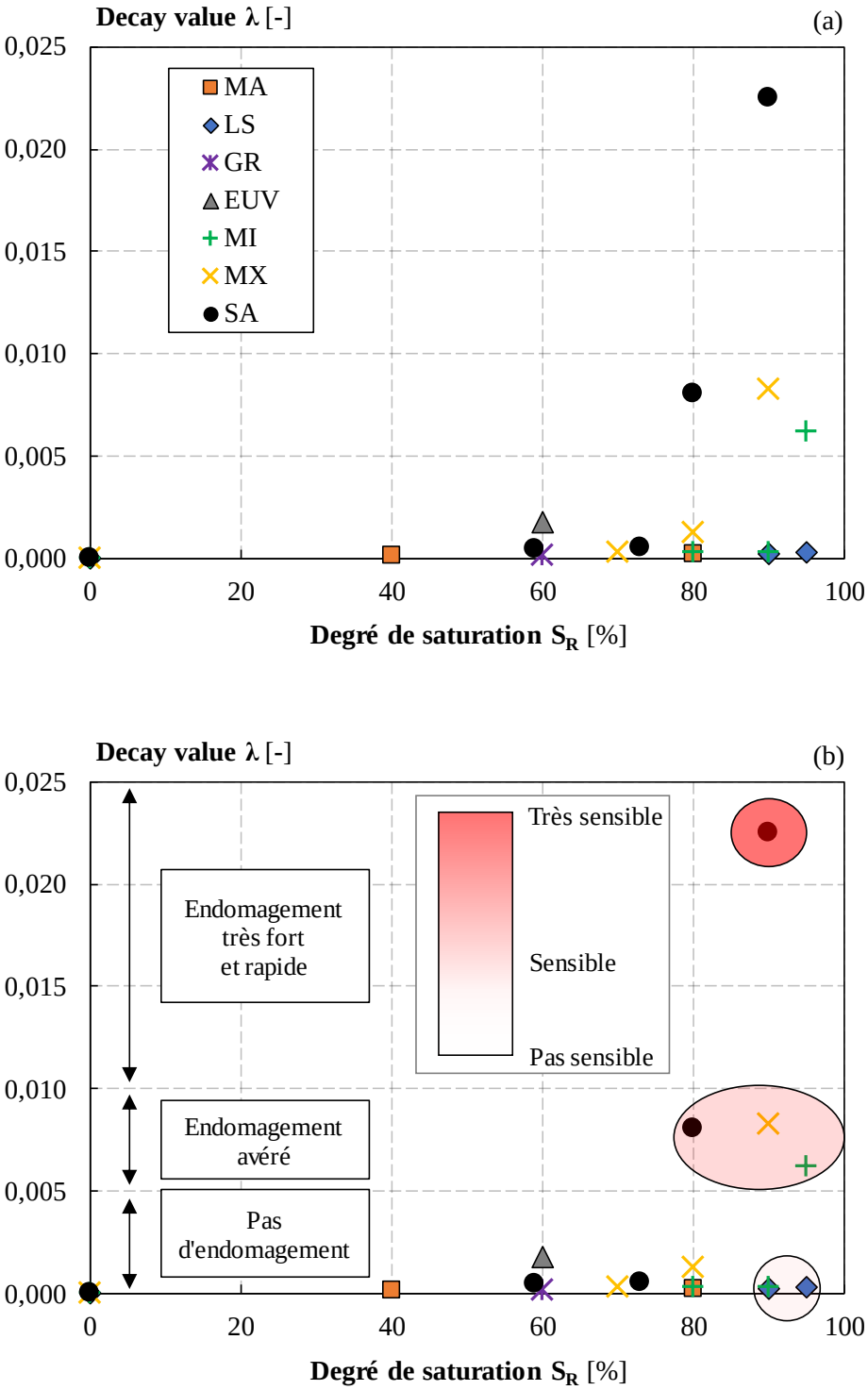


Figure VI.3-1 - (a) Valeurs de la constante d'endommagement de chaque pierre en fonction du degré de saturation ; (b) Représentation schématique du critère de sensibilité au gel-dégel basé sur les valeurs de la constante d'endommagement

VI.3.3. Description du modèle prédictif

La Figure VI.3-2 positionne les valeurs de la constante d'endommagement λ des quatre pierres calcaires LS, MI, MX et SA en fonction du degré de saturation associé. Seules ces quatre pierres sont conservées pour l'établissement du modèle, étant donné qu'elles présentent une valeur de constante d'endommagement pour au moins trois différents états de saturation (LS), et jusqu'à cinq (SA).

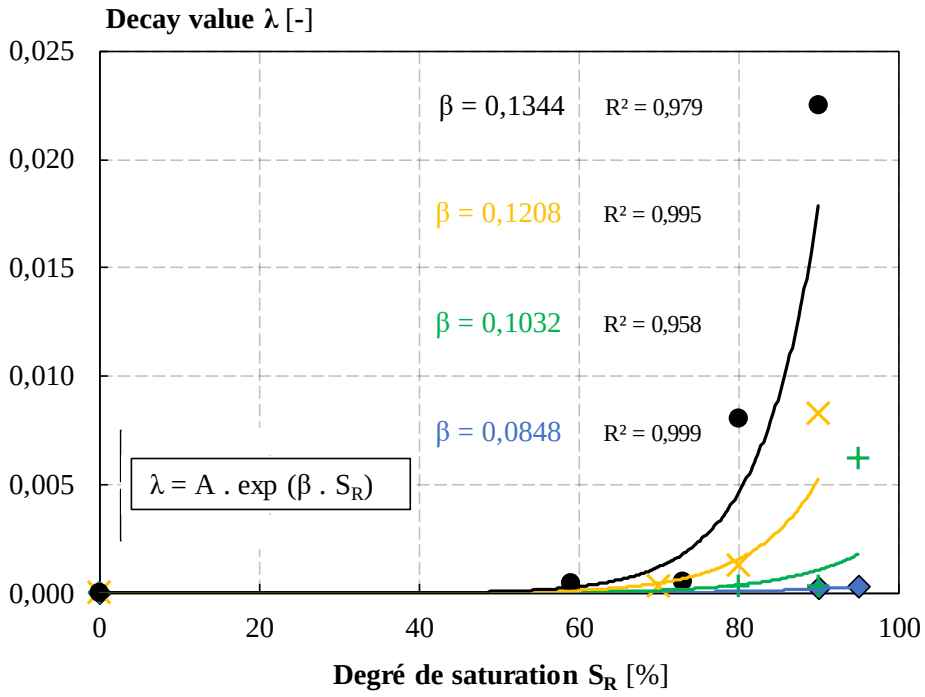


Figure VI.3-2 - Détermination pour chaque pierre du paramètre β liant la constante d'endommagement et le degré de saturation

Une approximation reliant la constante d'endommagement λ au degré de saturation S_R pour ces quatre pierres, est rendue possible sous forme exponentielle, selon l'équation 6.2 :

$$\lambda(S_R) = A \,.\exp\,(\beta.S_R) \tag{6.2}$$

Où $\lambda(S_R)$: constante d'endommagement, fonction du degré de saturation S_R ; A : valeur de la constante d'endommagement λ pour un degré de saturation égal à 0 % soit ($S_R = 0$ %), déterminée expérimentalement et égal à 10^{-7} ; β : paramètre du modèle, fonction des paramètres intrinsèques N_T et R_T, proposé dans la Figure VI.3-3

Le paramètre β est corrélé linéairement à deux paramètres intrinsèques à la pierre : la porosité totale (cf. Figure VI.3-3-a) et la résistance en traction (cf. Figure VI.3-3-b). La validité

statistique de ces deux corrélations (cf. équation 6.3 et 6.4) est assurée à travers l'obtention de valeurs de coefficient de détermination R^2 supérieures à 0,800.

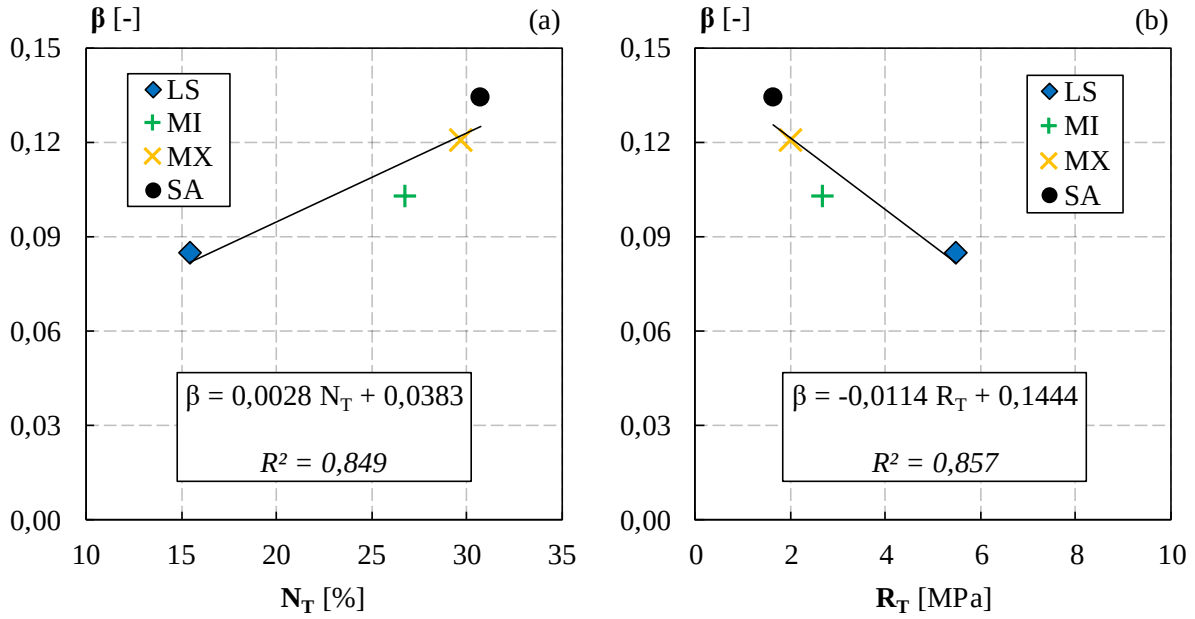


Figure VI.3-3 - Relation linéaire entre le paramètre β et des propriétés intrinsèques : (a) Porosité totale ; (b) Résistance en traction

$$\beta = 0{,}0028\, N_T + 0{,}0383 \tag{6.3}$$

$$\beta = -0{,}0114\, R_T + 0{,}1444 \tag{6.4}$$

VI.3.4. Résultats et discussion

L'intégration des équations 6.3 et 6.4 dans l'équation 6.2 conduit à l'obtention des abaques affichés dans la Figure VI.3-4.

Ces deux abaques permettent l'estimation de la valeur de la constante d'endommagement λ, qui traduit la cinétique et l'amplitude de l'endommagement produit par des cycles de gel-dégel.

Ainsi, en se basant sur la simple connaissance d'un paramètre intrinsèque (N_T ou R_T) facilement déterminable de façon expérimentale, on peut prédire le degré de sensibilité d'une pierre de construction face à une altération engendrée par phénomène cyclique de gel-dégel, pour n'importe quel degré de saturation appliqué. La valeur de la constante d'endommagement λ obtenue par le calcul pour une pierre donnée, à un degré de saturation fixé, est à comparer à la Figure VI.3-1-b qui instaure des valeurs-seuils, en fonction de l'intensité d'endommagement pouvant affecter le matériau.

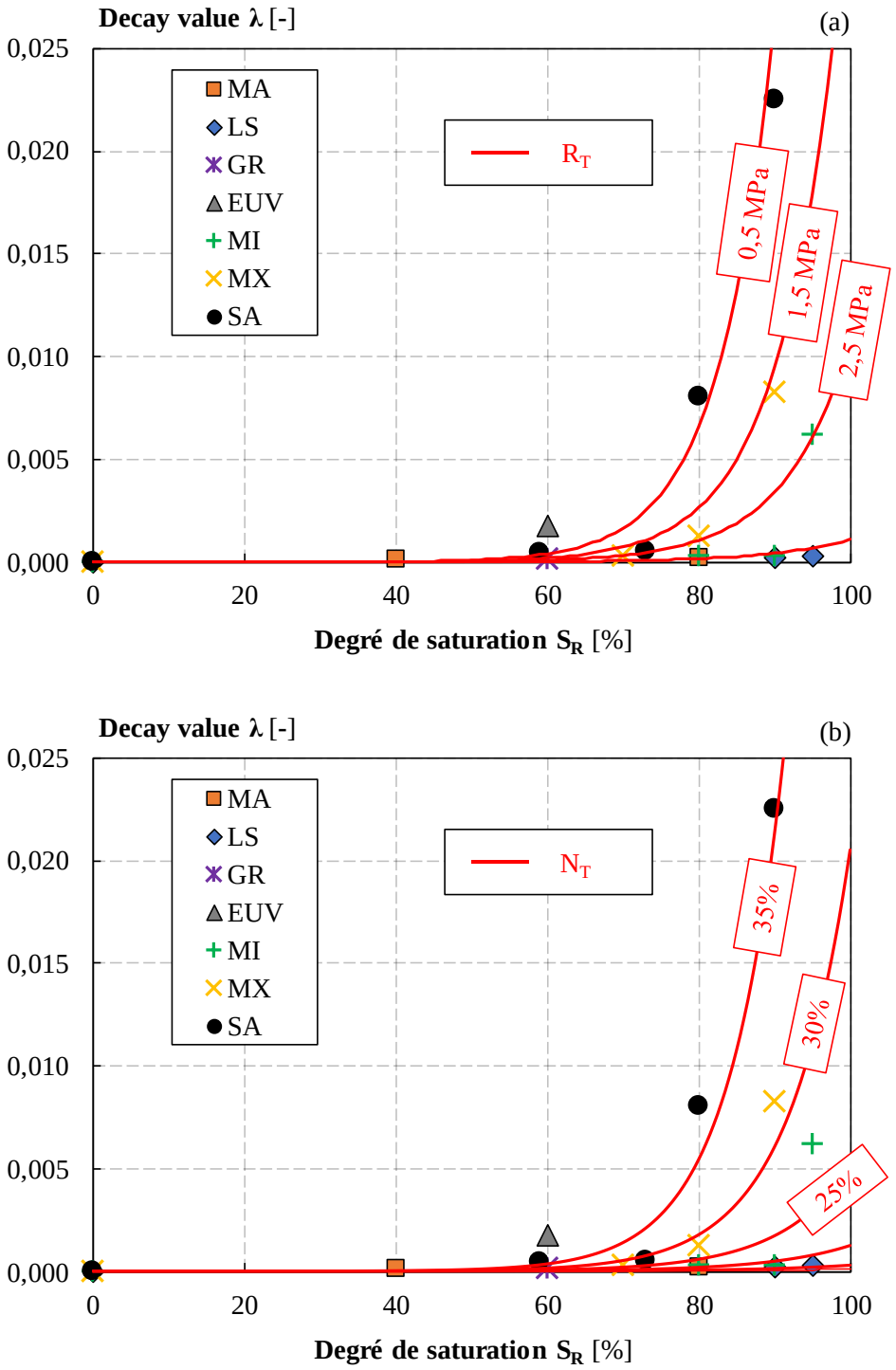


Figure VI.3-4 - Abaques permettant l'estimation de la valeur de la constante d'endommagement en fonction du degré de saturation et connaissant une propriété intrinsèque : (a) Porosité totale ; (b) Résistance en traction

L'équation 6.5 reprend schématiquement les hiérarchisations et intégrations respectives des différentes équations présentées pour l'établissement de ce modèle statistique. La porosité totale ou la résistance en traction, le degré de saturation et le nombre de cycles de gel-dégel sont les

paramètres d'entrée amenant à l'estimation de l'évolution relative de la vitesse des ondes P, traduisant le développement de l'endommagement du matériau considéré.

$$\frac{V_P(N)}{V_P(initial)} = f\{\underbrace{f[\underbrace{f(N_T \; ou \; R_T)}_{6.3 \text{ ou } 6.4} ; S_R]}_{6.2} ; N\}_{6.1} \qquad (6.5)$$

En ce sens, la Figure VI.3-5 affiche l'évolution relative de la vitesse des ondes P jusqu'à 160 cycles de gel-dégel, en fonction de la porosité totale N_T de la pierre, et ce pour quatre états de saturation (S_R = 70, 80, 90, 100 %).

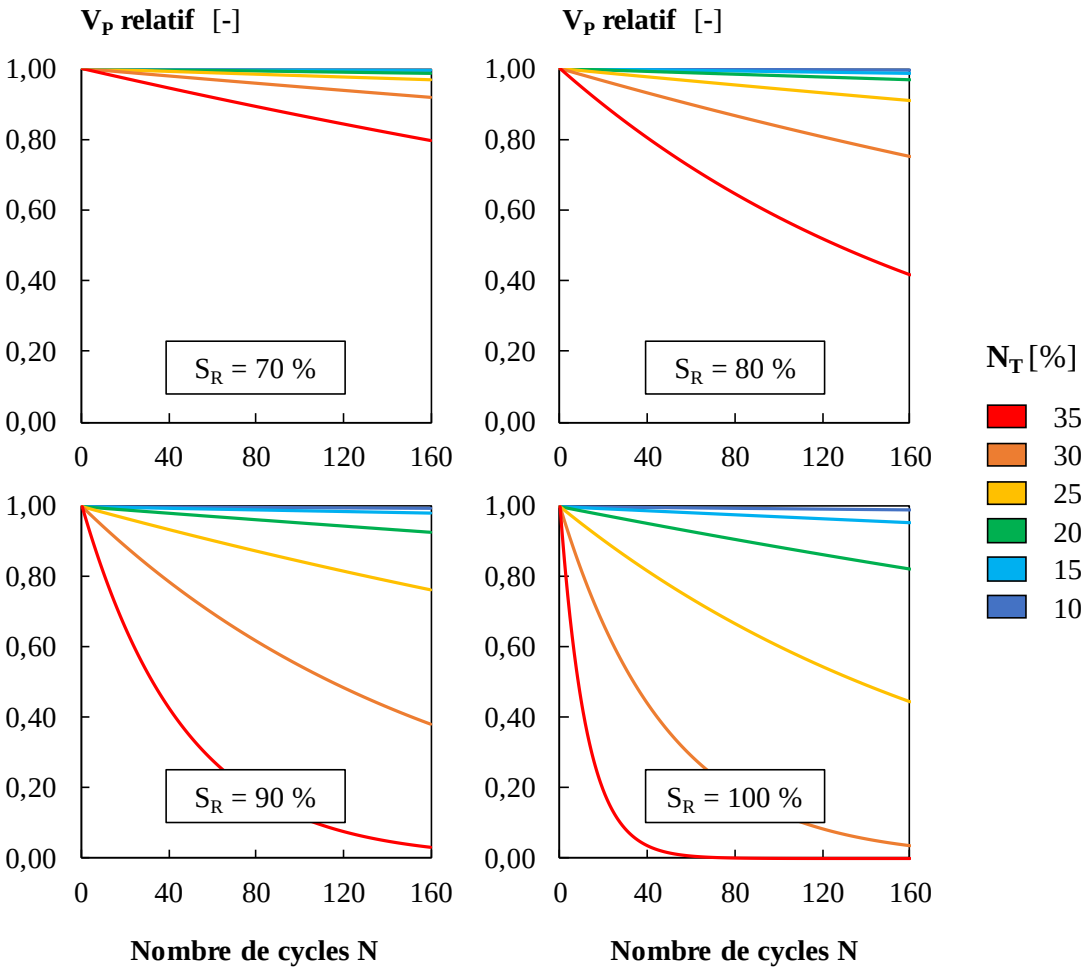


Figure VI.3-5 - Exemple d'application du modèle statistique donnant l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : influence du degré de saturation et de la porosité totale de la pierre

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle statistique est proposée à travers la Figure VI.3-6, qui détaille notamment les valeurs de résidu des 112 points analysés. Ainsi, la qualité du modèle peut être évaluée, et des points présentant des anomalies (résidu élevé) peuvent être identifiés et discutés.

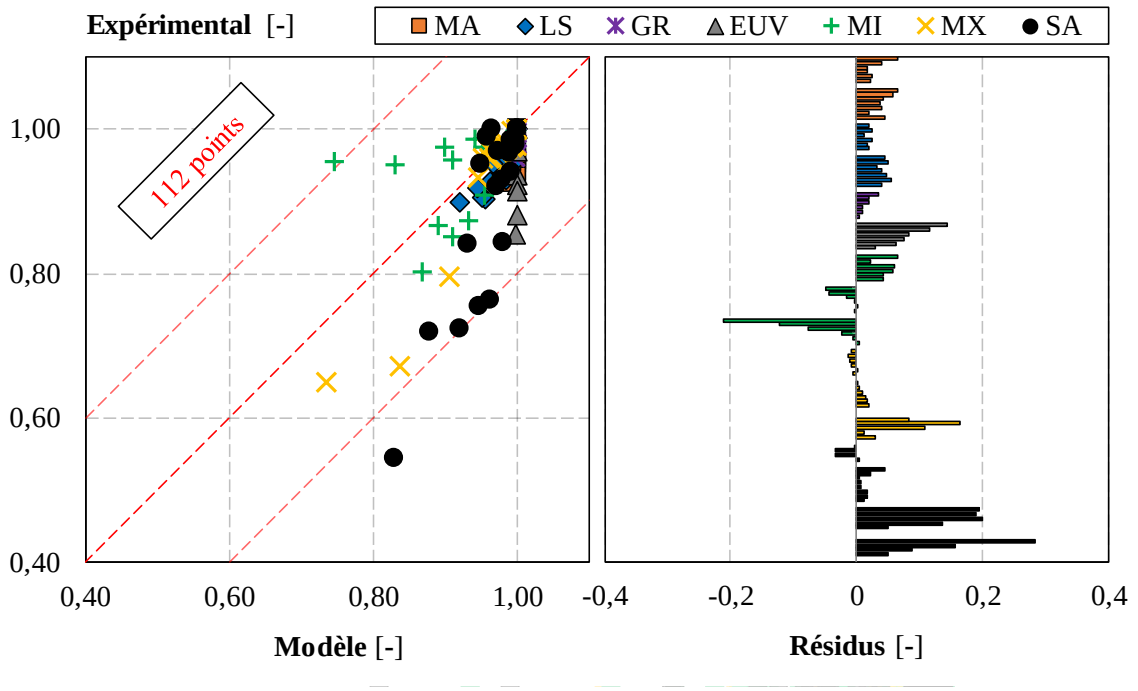


Figure VI.3-6 - Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats issus du modèle statistique concernant l'évolution relative de la vitesse des ondes P en fonction du nombre de cycles de gel-dégel : identification des pierres présentant des résidus significatifs

La quasi-totalité des 112 points considérés ne présentent pas de résidu supérieur à 20 %, à l'exception de deux points. La valeur moyenne de résidu sur l'ensemble des 112 points, qui est équivalant à la moyenne de la différence entre résultats expérimentaux et par modélisation, est de 0,041 soit 4,1 %. Le coefficient de corrélation de Pearson R, établi sur ces 112 points, est égal à 0,712.

Par ailleurs, on note la très forte proportion (96 sur 112 points) de résidu positif, traduisant une sous-estimation des résultats produits par le modèle. Dans un but d'amélioration de ce modèle statistique, il apparaît évident que la prise en compte d'un seul paramètre matériau amène à une prédiction limitée et parfois peu significative, au regard de paramètres seconds tout autant influents sur la sensibilité au gel-dégel. Ainsi, il pourrait s'avérer intéressant de modifier et baser le modèle sur plusieurs paramètres intrinsèques tel que la perméabilité à l'eau, ou bien des caractéristiques du réseau poreux (cf. IV.1.2.3). En effet, deux pierres de construction présentant la même porosité totale, peuvent afficher une sensibilité au gel-dégel différente selon la nature de leur réseau poreux.

VI.4. Simulation et reproduction expérimentale d'un mur sollicité thermiquement d'une seule face

VI.4.1. Objectifs et développement d'un dispositif expérimental

Le but de cette quatrième sous-partie est d'analyser le comportement d'une dallette de pierre sous sollicitation thermique unidirectionnelle, en s'intéressant aux transferts de chaleur se produisant à travers son épaisseur. Tout d'abord, le dispositif expérimental développé est détaillé : préparation des dallettes, mise en place avant le lancement dans la chambre froide, définition des paramètres des cycles de gel-dégel imposés. Par la suite, les résultats obtenus sont discutés et analysés.

VI.4.1.1. Préparation et instrumentation des dallettes

La Figure VI.4-1 schématise le positionnement des 10 thermocouples à différentes profondeurs au sein de la dallette. Les dimensions de la dallette sont 30 × 30 × 12 cm. Par définition, la surface exposée au gel-dégel correspond à la profondeur e = 0 cm, tandis que la surface non-exposée, maintenue à température ambiante à l'aide du dispositif décrit ci-après, est associée à la profondeur e = 12 cm.

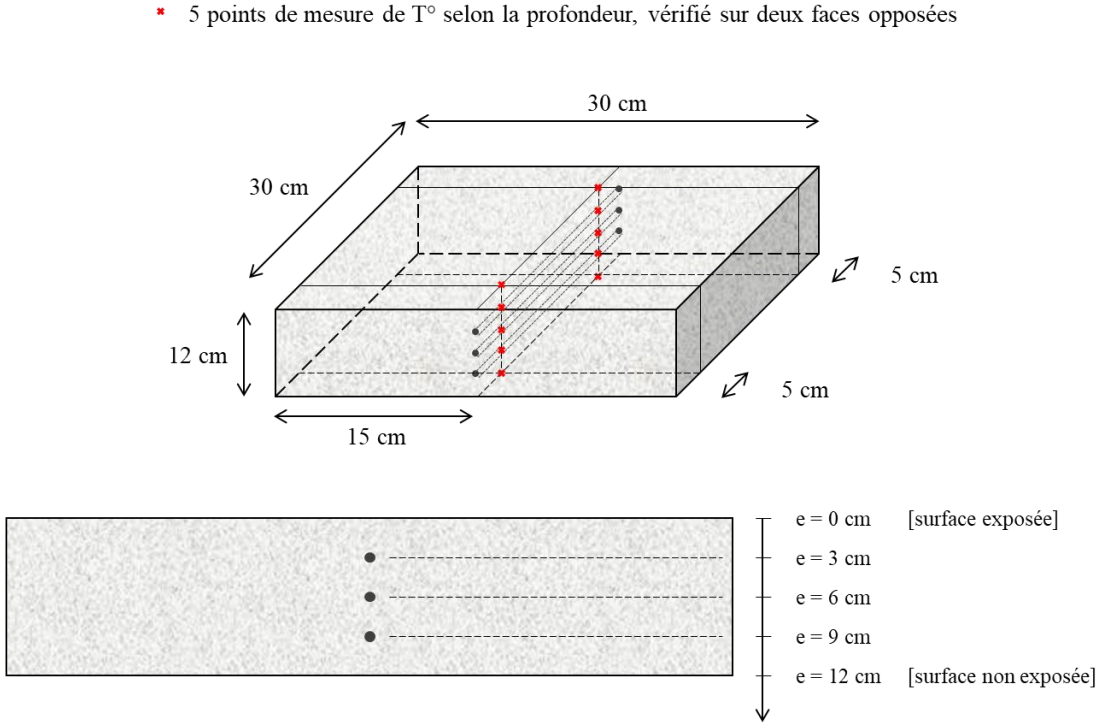


Figure VI.4-1 - Schéma explicatif détaillant le positionnement des thermocouples dans la dallette

Les différentes étapes de préparation de la dallette conduisant à son instrumentation de thermocouples en différents points sont présentées en images dans la Figure VI.4-2. Tout d'abord, la dallette est placée dans une boîte refermable contenant de l'eau pendant 72 heures. Cette étape préliminaire de saturation en eau permet de réduire l'échauffement généré par le perçage des trous, et d'ainsi éviter le développement d'un endommagement localisé autour de ceux-ci. Les trous sont réalisés à l'aide d'une perceuse manuelle, équipée de forets diamantés de diamètre ϕ3 mm. La dallette est ensuite placée à l'étuve (80 °C) pendant 10 jours pour l'obtention d'un état sec initial. Des thermocouples de type K sont introduits dans les trous percés, et leur position est fixée à l'aide d'une colle spécifique. Par ailleurs, de la pierre sous forme de poudre broyée est utilisée pour remplir le trou accueillant le thermocouple afin que la nature chimique autour de celui-ci soit la même que celle de la pierre testée. Enfin, les faces latérales de la dallette sont recouvertes d'une double couche de papier aluminium adhésif afin de s'assurer de l'unidirectionnalité (1D) des transferts de chaleur lors de l'essai. La dallette équipée est ensuite replongée dans la boîte afin d'obtenir un état de saturation à 48 heures en conditions naturelles. Des mesures de masse à l'état sec et saturé, avant le lancement de l'essai, sont réalisées et seront comparées à celles affichées à la fin de l'expérimentation.

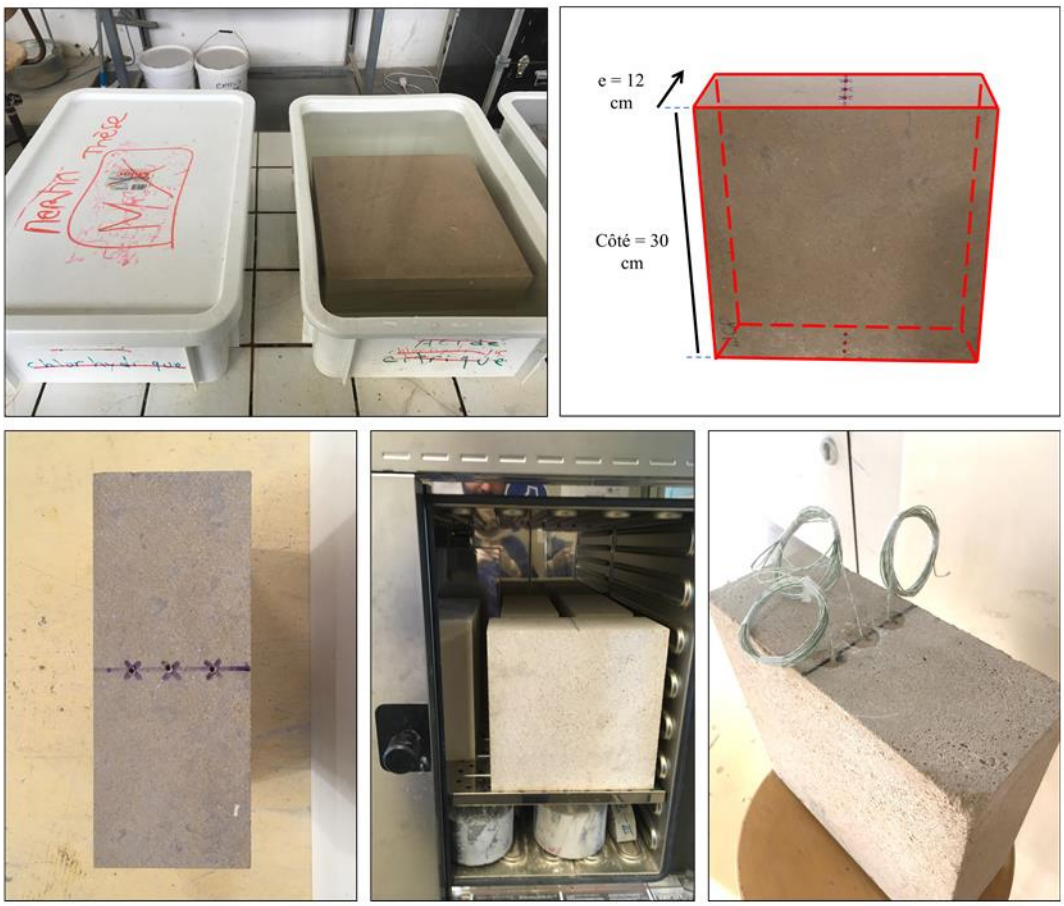


Figure VI.4-2 - Protocole expérimental suivi pour la mise en place des thermocouples au sein de la dallette : saturation en eau de la dallette, perçage des 6 trous aux positions définies, séchage à l'étuve, positionnement des thermocouples au sein des trous

Les résultats de cette simulation expérimentale, présentés par la suite (cf. VI.4.2), correspondent à une dallette de pierre calcaire LS. Ses caractéristiques, avant le lancement de l'essai, sont affichées dans le Tableau VI.4-1.

Tableau VI.4-1 - Caractéristiques de la dallette de pierre calcaire LS avant le lancement de l'essai

* porosité totale N_T	15,4 ± 0,8 %
* degré de saturation S_{48}	89,0 ± 1,0 %
masse sèche	24,02 kg
masse saturée	25,51 kg
masse d'eau	1,49 kg
teneur en eau massique	6,20 %

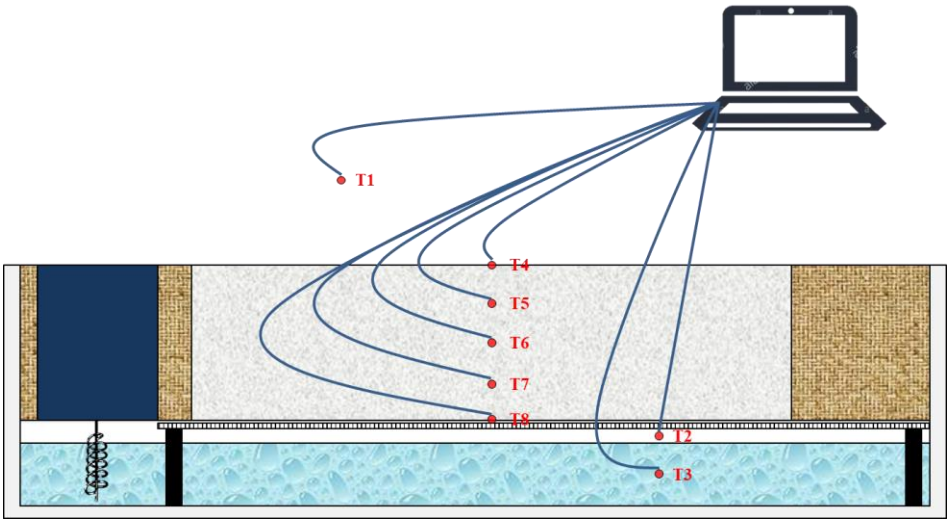
** : rappelé à titre indicatif, basé sur la caractérisation sur échantillons cylindriques*

VI.4.1.2. Descriptif du dispositif mis en œuvre

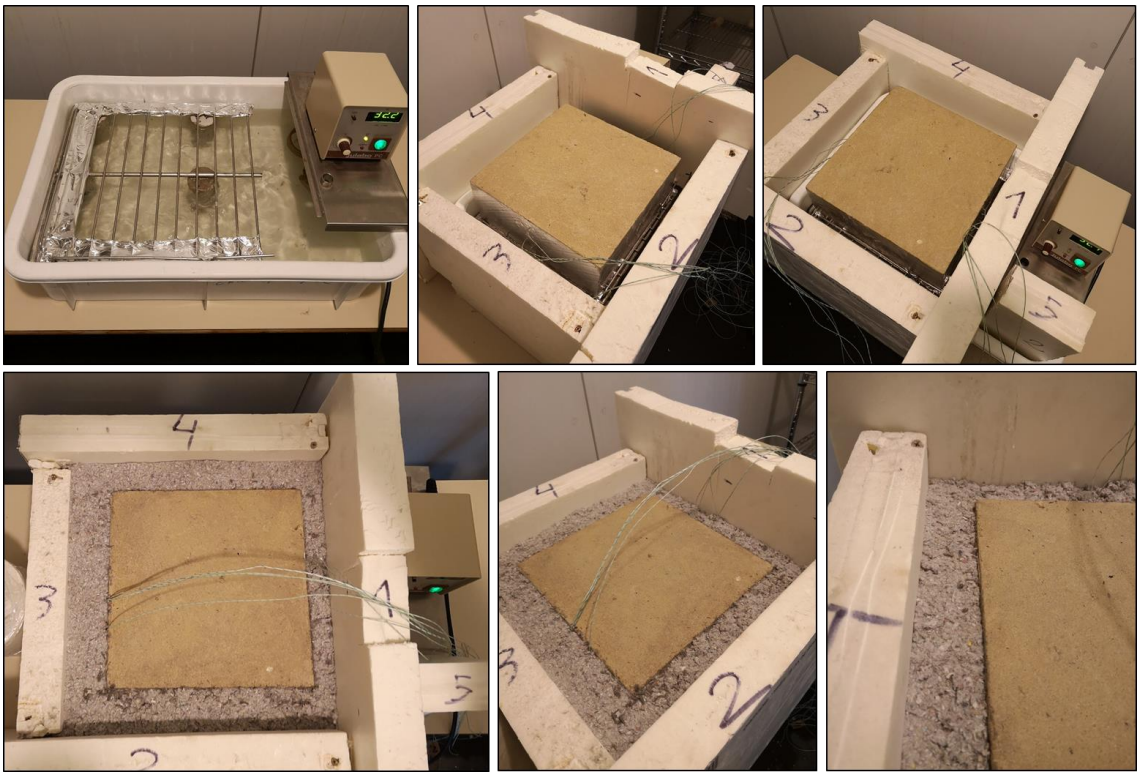
La Figure VI.4-3-a schématise le dispositif expérimental développé tandis que les différentes étapes de mise en place de la dallette, avant le lancement de l'essai, sont présentées dans la Figure VI.4-3-b.

Une quantité d'eau, introduite jusqu'à mi-hauteur d'une boîte, est maintenue à température constante T_3 (32 °C ± 1 °C) à l'aide d'un appareil électrique, disposant de résistances chauffantes. La dallette est placée sur un support (une grille à tiges métalliques), 5 cm au-dessus de la surface supérieure de l'eau. Ainsi, la température de l'air ambiant générée entre la surface basse de la dallette et l'eau est fixée constante à $T_2 = 26$ °C ± 1 °C. Des panneaux de polystyrène expansé d'une épaisseur de 10 cm ($\lambda = 0{,}032$ W.m^{-1}.K^{-1}) sont assemblés et constituent un coffrage isolant autour de la dallette. De plus, un second isolant, de la ouate de cellulose en vrac ($\lambda = 0{,}036$ W.m^{-1}.K^{-1}) est compactée afin de combler les espaces laissés libres, tout autour de la dallette. De ce fait, les quatre faces latérales de la dallette se retrouvent totalement isolées, tandis que la face supérieure est exposée de façon directe aux variations cycliques de température. L'ensemble de ce dispositif est placé dans une chambre frigorifique (cf. III.4.1.1), équipée d'un thermostat-régulateur permettant d'imposer des cycles thermiques contrôlés. Les dix thermocouples installés, amenant à l'obtention de l'évolution en continu de la température en différents points, sont connectés à une centrale d'acquisition automatique pilotée par un ordinateur, placé à l'extérieur de la chambre froide.

Les paramètres des cycles de gel-dégel imposés sont présentés dans la partie suivante VI.4.1.3.



(a)



(b)

Figure VI.4-3 - (a) Schéma explicatif du dispositif expérimental développé ; (b) Détail des différentes étapes de mise en place de la dallette avant le lancement de l'essai

VI.4.1.3. Paramètres des cycles de gel-dégel imposés

Les paramètres des deux types de cycles de gel-dégel abordés sont repris dans le Tableau VI.4-2. En effet, deux scénarios d'exposition cyclique à basse température sont privilégiés.

Le premier correspond aux cycles de gel-dégel déjà présentés dans la partie III.4.2.2, basés sur la norme française NF EN 12371 [AFNOR, 2010] et utilisés pour les essais de vieillissement accélérés (cf. VI.1 et VI.2).

Le second scénario abordé s'apparente à une situation plus proche de la réalité, où les durées de maintien de palier sont fixées à 7 heures, conduisant à un cycle de gel-dégel complet de 24 heures. Néanmoins, les vitesses de montée et descente en température, tout comme les températures minimales et maximales, sont conservées et sont les mêmes pour ces deux scénarios (cf. Figure VI.4-4).

Tableau VI.4-2 - Paramètres détaillés des cycles de gel-dégel

	Scénario 1	Scénario 2
Vitesse de gel	(-) 4 °C/heure	
Vitesse de dégel	(+) 4 °C/heure	
Durée de l'isotherme à 10 °C	1 heure	7 heures
Durée de l'isotherme à -10 °C	1 heure	7 heures
Durée totale d'un cycle	12 heures	24 heures

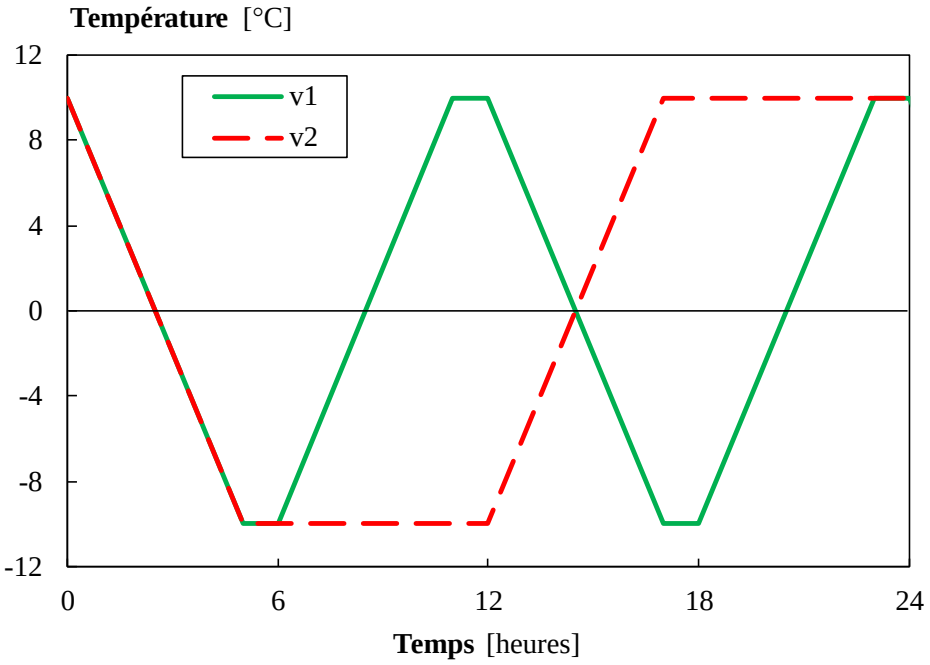


Figure VI.4-4 - Paramètres des cycles de gel-dégel théoriques des deux scénarios envisagés

VI.4.2. Résultats et discussion

VI.4.2.1. Transfert de chaleur au sein de la dallette

La Figure VI.4-5 présente l'évolution des températures à différents niveaux de l'épaisseur de la dallette au cours de plusieurs cycles de gel-dégel. Les résultats des deux scénarios envisagés (cf. VI.4.1.3) sont affichés individuellement. On rappelle que la surface en exposition directe aux variations cycliques de température correspond à la profondeur e = 0 cm, tandis que la surface non-exposée, maintenue à température ambiante, est associée à la profondeur e = 12 cm.

Tout d'abord, on peut souligner que la température de l'eau a bien été maintenue constante à une température positive relativement élevée (32 °C ± 1 °C) tout au long des cycles. Cela a conduit à une température de l'air, située entre la face basse de la dallette et l'eau, constante (26 °C ± 1 °C). Cette température est censée représenter la température ambiante à l'intérieur d'une maison chauffée, en période hivernale. De l'autre côté, la surface extérieure du mur est exposée à des variations de température, susceptibles d'être rencontrées au cours d'une journée-nuit en hiver (cf. III.4.2.2).

Une analyse plus approfondie et détaillée est rendue possible avec la Figure VI.4-6 qui compare l'évolution des températures au cours de 24 heures. De plus, une comparaison des profils de température à travers l'épaisseur du mur pour les deux scénarios est réalisée, à deux instants différents : lorsque la température de consigne est égale à 10 °C (t_0), puis à la fin du palier maintenu à - 10 °C (t_1).

Pour les deux scénarios, le profil de température à travers l'épaisseur de la dallette est similaire à t_0. La température maximale obtenue en face non-exposée est égale à 25 °C, tandis que la température minimale est de 13 °C sur la face exposée (e = 0 cm). Rappelons qu'à cet instant, la température de l'air dans la chambre froide est fixée constante à 10 °C. Le profil traduit une évolution quasi-linéaire en fonction de l'épaisseur de la dallette (1 °C/cm) entre 12 et 3 cm. En effet, en supposant un régime quasi-stationnaire (lié à un maintien de palier et résultant en une température stable), la dallette peut être assimilée à un milieu homogène, constitué de matériau pierre où une grande partie de sa porosité est remplie d'eau à l'état liquide.

A t_1, les profils de température affichent une non-linéarité prononcée, et les valeurs de température en différents points sont légèrement différents entre les deux scénarios. Un palier maintenu plus longtemps à - 10 °C (7 heures pour le scénario 2 contre 1 heure pour le scénario 1) conduit à un abaissement de la température plus prononcée en face exposée : - 3 °C contre 1 °C. Il en est de même pour la face non-exposée : 12 °C contre 14 °C. Néanmoins, on peut noter que la température semble atteindre un régime stationnaire pour le scénario 2, et qu'une durée de palier plus importante n'amènerait donc pas à des températures plus basses. Une différence de température de l'ordre de 20 °C est obtenue entre la surface exposée et non-exposée. Par

ailleurs, on observe que le profil de température semble pouvoir se décomposer en deux parties : - une première partie quasi-linéaire entre 12 et 3 cm (1 °C/cm) malgré une diminution progressive de la pente lorsqu'on tend vers la surface non-exposée (12 cm) due à un état de séchage plus avancée, et donc un C_P plus faible, - une seconde partie affichant une pente plus forte entre 3 cm et 0 cm (3 °C/cm). Cependant, l'absence de mesures entre ces deux points ne nous permet pas d'établir le profil réel sur ces 3 cm. Dans le cas du scénario 2, le milieu ne peut plus être considéré comme homogène sur les 12 cm, mais plutôt biphasique présentant une interface (d'où la rupture de la pente du profil de température) au-delà de laquelle une partie de l'eau a possiblement gelé, entraînant une modification des paramètres thermiques du matériau, sur la portion considérée. En effet, on peut supposer que la consommation de la chaleur latente puisse expliquer cette plus grande valeur de gradient thermique, entre 0 et 3 cm.

Des observations visuelles réalisées pendant l'essai confirment que la surface de la dallette exposée aux cycles thermiques présentait bien des signes de gel en surface (scénario 2). Néanmoins, au vu des résultats, on peut souligner que la transformation de phase de l'eau ne semble se produire que sur une très faible épaisseur seulement. Ainsi, une large proportion de la dallette n'est exposée qu'à des variations cycliques de températures de faible amplitude (20°C - 12 °C), et n'est pas directement soumis au phénomène de gel-dégel. Il serait intéressant de conduire cet essai avec une dallette de pierre présentant une plus grande porosité et une conductivité thermique moindre afin de comparer les résultats et d'analyser l'épaisseur de la dallette soumise au gel-dégel. De plus, il apparaît primordial d'instrumenter la dallette avec davantage de thermocouples situés sur les premiers centimètres, par rapport à la face exposée. Il serait aussi intéressant d'ajouter un troisième scénario de cycles de gel-dégel, où la température ambiante (maintenue constante sur la face non-exposée) serait fixée à une valeur plus faible (15-20 °C), qui représentent mieux la température à l'intérieur des monuments historiques en période hivernale.

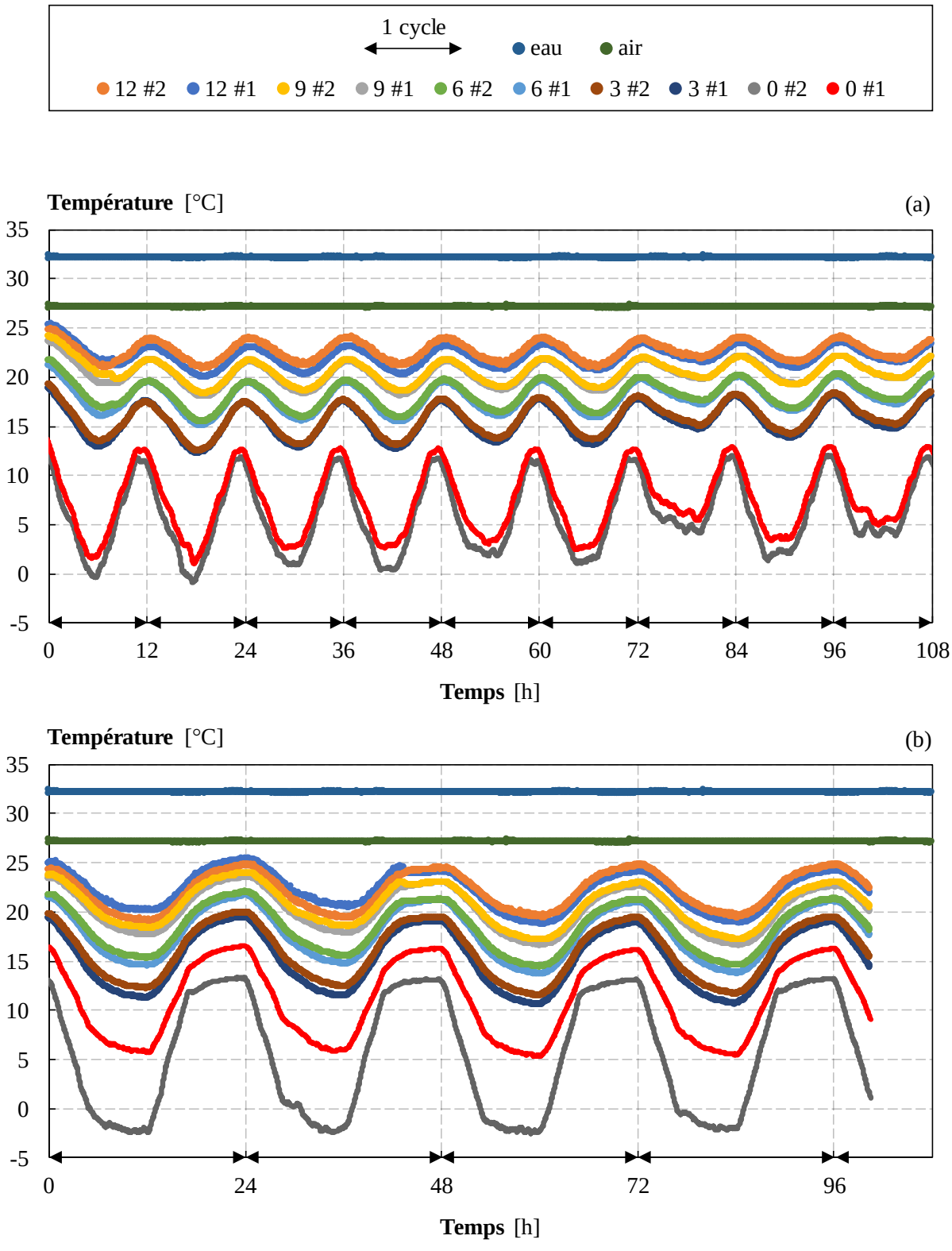


Figure VI.4-5 - Evolution des températures à différents niveaux de l'épaisseur de la dallette au cours de plusieurs cycles de gel-dégel : (a) scénario 1 ; (b) scénario 2

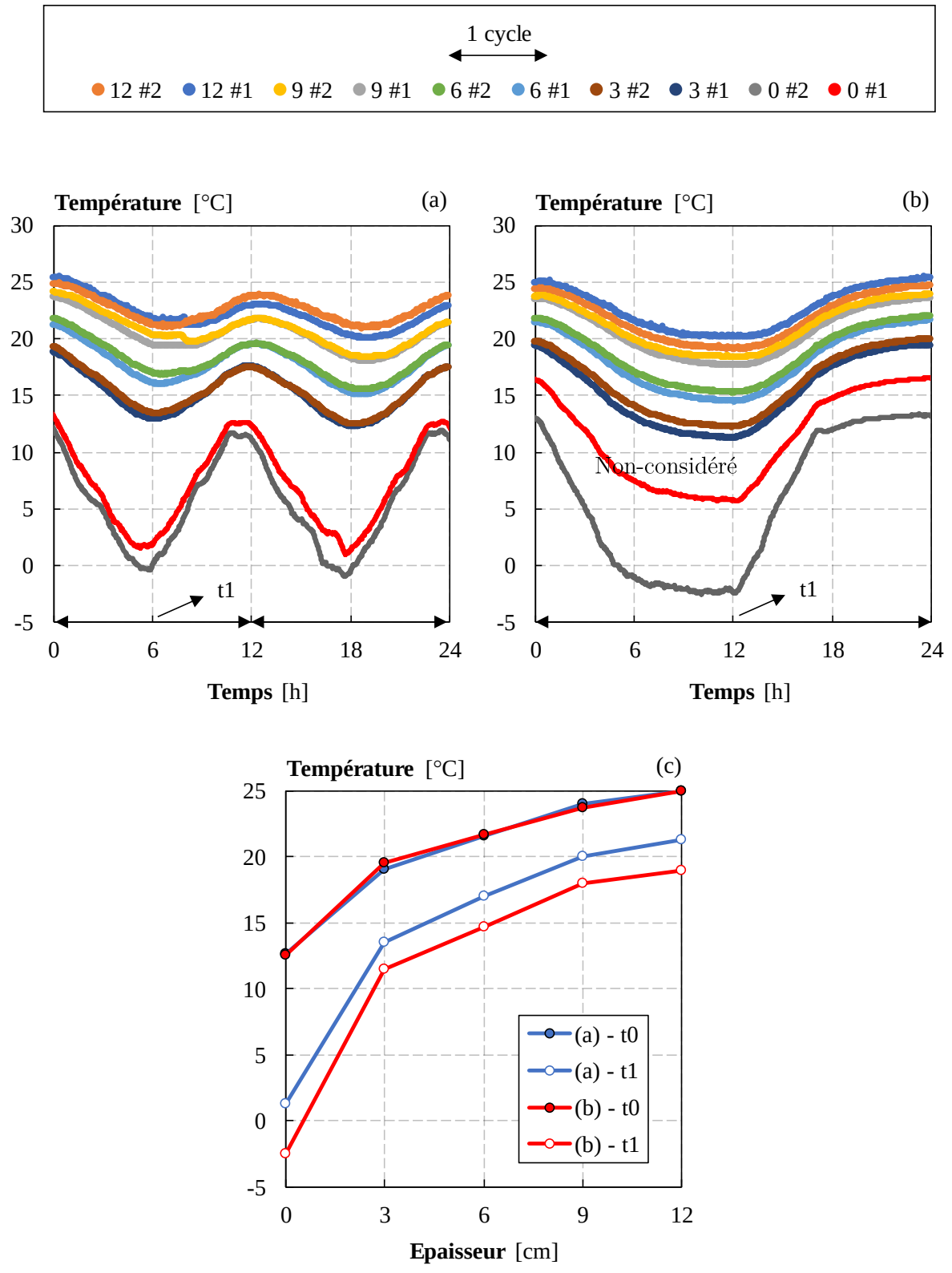


Figure VI.4-6 - Zoom détaillé sur l'évolution des températures pendant 24 heures représentant : (a) 2 cycles pour le scénario 1 et (b) 1 cycle pour le scénario 2 ; (c) Détails du profil de température à travers l'épaisseur de la dallette lorsque la température théorique est égale à 10 °C (t_0) et - 10 °C (t_1)

VI.4.2.2. Evaluation de l'endommagement par méthode ultrasonore

A la suite de l'essai, des mesures de vitesse des ondes P ont été réalisées à travers les faces latérales de la dallette (cf. Figure VI.4-7-a), selon la méthode décrite en III.3.3.4. L'objectif est de vérifier si certaines zones de la dallette ont pu développer un endommagement localisé, causé par les cycles de gel-dégel.

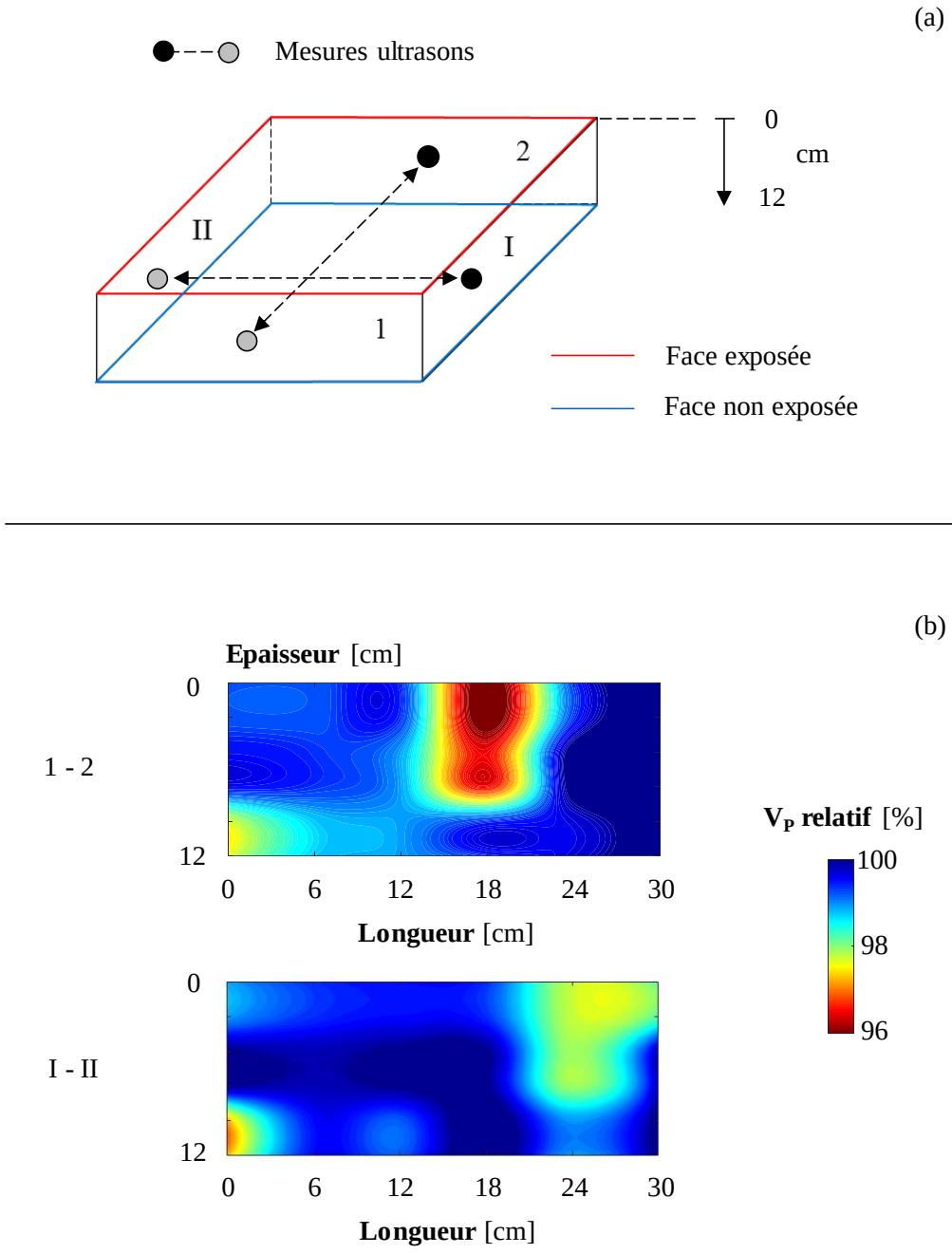


Figure VI.4-7 - (a) Schéma explicatif détaillant la prise de mesures des ondes ultrasons ; (b) Cartographie d'endommagement des faces latérales de la dallette, basée sur l'évolution relative de la vitesse des ondes P

La Figure VI.4-7-b présente une cartographie 2D des faces latérales opposées, fonction de l'épaisseur et de la longueur de la dallette, traduisant l'endommagement à travers l'évolution relative de la vitesse des ondes P. Cette cartographie a été établie selon 40 valeurs de V_P : 10 mesures selon la longueur sur 4 mesures selon l'épaisseur. La dallette a été soumise consécutivement à 15 cycles du scénario 1, puis 10 cycles du scénario 2.

Au vu de l'amplitude de l'échelle de la variation relative de V_P, il s'avère délicat d'affirmer que la dallette présente des zones endommagées. Une perte relative maximale de 4 % est obtenue sur une zone centrée, proche de la surface exposée. Une hypothèse peut être émise selon laquelle la zone la plus affectée correspondrait à l'interface de la dallette, où le changement de phase de l'eau se produit et entraîne un phénomène cyclique de gel-dégel.

VI.4.3. Conclusion

Cette quatrième sous-partie s'est intéressée à une simulation expérimentale visant à reproduire les transferts de chaleur à travers un mur sollicité thermiquement d'une seule face.

Ainsi, une dallette de pierre a été instrumentée de thermocouples en différents points selon son épaisseur. La dallette a été ensuite saturée en eau en conditions naturelles à 48 heures. Le développement d'un dispositif expérimental a permis d'exposer une seule face de cette dallette à des variations cycliques de températures, tandis que la face non-exposée était maintenue à une température constante et positive. Le transfert de chaleur s'est donc fait de manière unidirectionnelle selon l'épaisseur, étant donné que les faces latérales étaient complètement isolées.

Deux scénarios associés à des cycles de gel-dégel différents ont été testés. Le profil de température à travers l'épaisseur de la dallette a été obtenue et a mis en avant l'influence de la durée de palier sur l'abaissement de la température en surface exposée. En effet, le phénomène cyclique de gel-dégel n'a semblé se produire seulement sur un seul scénario, et ce sur une très faible épaisseur de la dallette.

Des mesures complémentaires de vitesse des ondes P ont permis d'établir une cartographie d'endommagement de la dallette, à la fin de l'essai. Néanmoins, la très faible perte relative de V_P ne permet pas de statuer sur le développement d'un endommagement localisé. Il est bon de préciser que la dallette testée correspond à une pierre de faible porosité, et donc associée à la catégorie des pierres peu sensible au gel-dégel. De plus, la valeur de température élevée (25 °C), maintenue constante en surface non-exposée, n'a pas permis un développement du gel important au sein de la dallette. Enfin, l'épaisseur de la dallette dans cet essai est assez faible par rapport à un mur en maçonnerie, ce qui modifie par conséquent les profils de température au cours des cycles de gel-dégel.

VI.5. Conclusion

Rappel des objectifs.

L'objectif général de ce Chapitre VI était d'étudier le comportement de diverses pierres naturelles de construction, utilisées notamment dans les monuments historiques, lorsque celles-ci sont exposées à des cycles de gel-dégel. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de [Walbert, 2015]. Deux pierres supplémentaires, la pierre calcaire EUV et le grès des Vosges GR ont été intégrées à cette campagne expérimentale, qui vise plus particulièrement à :

- analyser l'influence relative de la microstructure des pierres, et du degré de saturation S_R sur la réponse thermique des pierres lors de cycles de gel-dégel ;

- évaluer conjointement l'influence des paramètres intrinsèques et environnementaux sur la sensibilité des pierres à des cycles de gel-dégel ;

- proposer un modèle analytique, basé sur les résultats expérimentaux, qui estime la cinétique et l'amplitude d'endommagement causée par cycles de gel-dégel ;

- développer un dispositif permettant la reproduction-simulation expérimentale des transferts thermiques à travers une dallette de pierre lors d'une sollicitation unifaciale à des cycles de gel-dégel.

Rappel de la démarche expérimentale.

Les sept pierres de construction concernées par cette étude expérimentale sont les mêmes que celles utilisées pour la campagne expérimentale de caractérisation à hautes températures (cf. Chapitre V). Pour rappel, l'ensemble des propriétés physiques, microstructurales, mécaniques, hydriques et thermiques de ces pierres sont présentées dans le Chapitre IV.

Les essais de vieillissement artificiel par cycles de gel-dégel sont réalisés selon les recommandations de la norme française [AFNOR, 2010] : la température varie de - 10 °C à 10 °C, à une vitesse de descente/montée en température fixée à 4 °C.h^{-1}. Un maintien de palier d'une heure est assuré aux températures cibles. Les phases de gel et dégel s'opèrent à l'air libre dans une chambre froide. Les différentes pierres sont testées tout d'abord à une saturation en conditions naturelles à 48 heures, puis à des degrés complémentaires. Au cours des cycles, les éprouvettes sont maintenues à un état de saturation constant, sans séchage ni réalimentation en eau.

Réponse thermique des éprouvettes au cours de cycles de gel-dégel.

Influence de la teneur en eau. Une teneur en eau élevée, est liée à un degré de saturation élevée pour une même pierre donnée, ou bien à une porosité élevée pour un degré de saturation fixé, parmi plusieurs pierres. Les durées de phases de solidification et liquéfaction de l'eau sont logiquement corrélées à la teneur en eau de la pierre. Ainsi, les paramètres d'essai appliqués (vitesse de gel et dégel, durée de l'isotherme) conduisent les pierres les plus poreuses (et donc celles possédant des teneurs en eau importantes, à degré de saturation commun) à alterner des températures inférieures à celles ciblées (- 10 °C/10 °C). Cependant, les températures atteintes permettent le gel et dégel de l'eau contenue dans la pierre.

Influence du réseau poreux. Les températures associées au point de congélation, marquant la fin de la phase de surfusion, sont corrélées à deux paramètres intrinsèques, liés à la morphologie du réseau poreux. Le coefficient C_D donne des indications concernant le type de distribution de la taille des pores (unimodal, bimodale, hétérogène) tandis que le diamètre critique d_{10}, correspond au $1/10^{ème}$ de la porosité envahie par le mercure lors d'un essai de porosimétrie au mercure, et renseigne donc sur la finesse du réseau poreux. Une diminution de ces deux paramètres d_{10} et C_D (présentées dans la partie IV.1.2.3), s'accompagne d'un abaissement du point de congélation. Ainsi, le gel de l'eau contenue dans les pores s'initie plus rapidement pour des pierres à réseau poreux grossier (possédant une proportion relative de pores de grandes dimensions).

Effets de cycles de gel-dégel sur les propriétés résiduelles des pierres.

Sur la vitesse des ondes P : indicateur fiable de l'endommagement. Le développement de l'endommagement de la microstructure des pierres se traduit à travers la diminution de la vitesse des ondes P. Ce paramètre apparaît comme un indicateur fiable permettant de traduire le développement progressif de l'altération des pierres (fissurations, discontinuités) au cours des cycles.

Sur les performances mécaniques. La résistance en traction apparaît plus sensible aux effets cycliques de gel-dégel et son évolution renseigne de façon plus certaine sur le développement de l'endommagement au cours des cycles que la résistance en compression.

Sur la modification du réseau poreux. Une diminution relative des pores de faibles dimensions, compensée par une augmentation de pores de plus grandes tailles a été observée. Néanmoins, ces modifications de tailles de pores dues à une coalescence des plus petits pores ne provoquent pas de variations significatives de la porosité totale

Intérêts des essais de vieillissement accéléré pour des saturations supérieures à la saturation en conditions naturelles S_{48}. La conduite d'essais de gel-dégel opérés sur des

échantillons de pierre saturés à des degrés de saturation difficiles à atteindre en conditions naturelles n'a pas d'application directe pratique. Néanmoins, en imposant des degrés de saturation communs à l'ensemble des pierres, cela permet de s'affranchir d'un des paramètres et de pouvoir alors mettre en exergue l'influence des seuls paramètres intrinsèques aux pierres sur la résistance aux cycles de gel-dégel. Par ailleurs, une altération de la pierre causée par une exposition à d'autres conditions climatiques ou accidentelles sévères (incendie par exemple : cf. Chapitre V) peut conduire à une modification de la connexion du réseau poreux, et engendrer de fait une capacité d'absorption d'eau plus importante (cf. V.2.6.3). Par ailleurs, l'apport d'eau par les pompiers lors de l'extinction d'incendies peut résulter en des milliers de tonnes d'eau, déversées pendant plusieurs heures : plus de 12 heures pour l'incendie de la Cathédrale Notre-Dame de Paris en Avril 2019, où environ 600 pompiers étaient mobilisés. Par la suite, les pierres peuvent parfois rester gorgées d'eau pendant des mois, à des degrés de saturation inenvisageables auparavant, largement supérieurs à ceux définis comme naturellement accessible S_{48}, à l'état sain.

Modèle statistique prédictif.

Domaine d'application du modèle. Basé sur les résultats de l'évolution de la vitesse des ondes P (cf. VI.2.2.1), ce modèle statistique donne le degré de sensibilité au gel-dégel d'une pierre de construction, en fonction de son degré de saturation en eau. Différentes courbes de tendance sont proposées pour des résistances de traction variant entre 0,5 et 2,5 MPa, et pour des porosités de 15 à 35 %. Ce modèle a été établi sur la base de 16 degrés de saturation testés, à travers sept pierres disposant de propriétés diverses et variées.

Limites du modèle et perspectives d'amélioration. Il apparaît évident que la prise en compte d'un seul paramètre intrinsèque à la fois (porosité totale N_T ou résistance en traction R_T) peut conduire à une prédiction restreinte et parfois peu significative, au regard de paramètres seconds (non pris en compte dans le modèle) tout autant influents sur la sensibilité au gel-dégel. Cependant, ces deux paramètres présentent l'avantage de ne pas être interdépendants entre eux. Une amélioration du modèle pourrait consister à définir le modèle sur plusieurs paramètres intrinsèques tel que la perméabilité à l'eau, ou bien des caractéristiques du réseau poreux (cf. IV.1.2.3). Par la suite, une validation plus large en intégrant de nouvelles pierres est nécessaire.

Transferts thermiques au sein de la dallette : sollicitation unifaciale 1D.

Influence des conditions d'essai. Deux scénarios associés à des cycles de gel-dégel différents ont été testés. L'analyse du profil de température à travers l'épaisseur de la dallette a mis en avant l'influence de la durée de maintien de palier à - 10 °C (7 heures contre 1 heure) sur l'abaissement de la température (- 3 °C contre 1 °C) en surface exposée.

Pertinence et limites de l'essai à ce jour. Une prise en compte des premiers résultats obtenus doit permettre une amélioration du dispositif et des conditions de cycles de gel-dégel. En effet, le phénomène cyclique de gel-dégel n'a semblé se produire seulement sur un seul scénario, et ce sur une très faible épaisseur de la dallette. A ce jour, la position des thermocouples à travers la dallette n'apporte que trop peu d'informations sur la principale portion d'épaisseur à considérer (4-5 cm par rapport à la surface exposée aux variations cycliques de température). L'ajout de thermocouples supplémentaires, à des espacements plus resserrés, semble nécessaire.

Perspectives d'amélioration. Tout d'abord, il serait judicieux d'aborder un troisième scénario où la température positive, maintenue constante en surface non-exposée, serait abaissé (15 °C) afin de s'approcher de conditions de températures, susceptibles d'être rencontrées dans des monuments historiques bâtis en pierre, en période hivernale. Secondement, la conduite de cet essai sur des dallettes de différentes pierres, notamment plus sensibles au gel-dégel, permettrait une réflexion et analyse plus approfondies. Enfin, la réalisation de cet essai à une échelle supérieure, non plus à l'échelle matériau mais à l'échelle structurelle, est à envisager. La simulation expérimentale consisterait alors à une reproduction d'un mur en maçonnerie, d'une plus grande épaisseur et faisant intervenir plusieurs blocs de pierres, assemblés par des joints de chaux. L'alimentation en eau se ferait par remontées capillaires à la base du mur, et le suivi de température selon l'épaisseur de la maçonnerie.

Conclusion générale

Rappel du contexte et des objectifs.

Pendant des siècles, les pierres naturelles ont été largement employées en tant que matériaux de construction dans le patrimoine bâti. Aujourd'hui, la pierre est toujours d'actualité, et sa principale utilisation se trouve dans la restauration et le remplacement de pierres altérées. Par ailleurs, l'incendie de Notre-Dame de Paris en Avril 2019, remet à l'ordre du jour la problématique de la préservation et conservation durable du patrimoine bâti face à des agressions environnementales et accidentelles sévères. Le nombre d'incendie est en nette augmentation sur les vingt dernières années, et les monuments historiques ne sont pas épargnés. Ainsi, dans un but de contribution à l'amélioration des connaissances sur l'altération des pierres dans leur environnement, il est nécessaire de parfaire notre savoir sur les différents mécanismes de détérioration liés à des sollicitations thermo-hydro-mécaniques intenses.

Ces travaux de thèse s'intéressent donc à l'endommagement des pierres de construction causé par deux phénomènes distincts : l'incendie et les cycles de gel-dégel. Ainsi, le comportement à hautes température des pierres est étudié, en ayant pour objectif d'identifier les principaux mécanismes et paramètres intrinsèques à l'origine des désordres, mais aussi d'évaluer les conséquences d'un incendie sur la tenue structurelle de l'ouvrage, la durabilité et le comportement à long terme des pierres. De plus, l'étude de l'altération des pierres de construction par phénomène cyclique de gel-dégel est réalisée et vient compléter de précédents travaux déjà menés au sein du laboratoire [Walbert, 2015].

La démarche expérimentale.

Les pierres de l'étude. Cette étude s'articule autour de sept pierres provenant de diverses carrières Françaises toujours en activité. Ces pierres ont été amplement utilisées dans des monuments historiques en France et à l'étranger. Parmi elles, on distingue deux familles différentes : les pierres calcaires (Massangis, Lens, Euville, Migné, Saint-Maximim, Savonnières), et un grès (Vosgien) de nature siliceuse.

La caractérisation du comportement à hautes températures. Les processus thermo-chimiques (ATG-DSC) et thermo-mécaniques (déformation thermique) sont déterminés à l'aide de mesures expérimentales réalisées à chaud, jusqu'à 1000 °C. L'évolution des propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique, diffusivité thermique) est obtenue au

cours du chauffage et contribue à l'analyse de la réponse thermique d'échantillons lors d'un cycle de chauffage-refroidissement à 600 °C. Les différentes pierres sont soumises à des cycles de chauffage-refroidissement (200, 400, 600, 800 °C) à faible vitesse de montée en température (4 °C.min^{-1}). Des mesures sont réalisées après refroidissement pour évaluer les effets de hautes températures sur l'évolution des propriétés résiduelles des pierres : performances mécaniques, microstructure, propriétés de transfert hydrique, composition minéralogique, changement de couleur, état de dégradation apparent (fissuration, évolution de l'état d'altération de l'échantillon au cours du temps).

La caractérisation du comportement au gel-dégel. Des essais de vieillissement accéléré par cycles de gel-dégel sont conduits dans une chambre froide permettant la variation cyclique de température (10 °C / - 10 °C) à vitesse de descente/montée en température contrôlée (4 °C.h^{-1}). Un palier de 1 heure est maintenu constant aux températures cibles afin de favoriser le processus de gel et dégel de l'eau contenue dans les pores de la pierre. Les différentes pierres sont testées à plusieurs états de saturation : tout d'abord, en saturation naturelles à 48 heures qui correspond à la saturation maximale atteinte par la pierre dans des conditions réelles d'exposition, puis à des degrés de saturation supérieurs ou inférieurs afin de juger l'influence de ce paramètre environnemental. Des essais de caractérisation sont réalisés à différents paliers de cycles de gel-dégel dans un but d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques, physiques, microstructurales. L'influence de l'état de saturation et du réseau poreux sur la réponse thermique d'éprouvettes au cours de cycles de gel-dégel a été investiguée. Enfin, un dispositif expérimental est mis en place afin de considérer une sollicitation environnementale plus proche d'évènements climatiques réels en étudiant la sollicitation thermique concentrée sur une seule face d'une dallette de pierre, et en caractérisation sa propagation à travers l'épaisseur à l'aide de thermocouples.

Des propriétés intrinsèques variées parmi les pierres de construction.

Les pierres calcaires. Malgré leur appartenance à une même famille, les *calcaires*, ces six pierres affichent des propriétés intrinsèques variées. Les pierres LS, MI, EUV et SA sont identifiées comme monophasique, contenant exclusivement de la calcite. Au contraire, les deux autres pierres possèdent des minéraux secondaires en plus faible proportion : quartz (15 %) pour MX, et dolomite (46 %) - quartz (3 %) pour MA. Ces six pierres calcaires peuvent être classées en trois groupes. La pierre MA possède les performances mécaniques plus élevées (résistance en compression supérieure à 70 MPa) et une faible porosité (11,2 %). Les pierres LS et EUV affichent des valeurs de porosité légèrement supérieures (15-17 %) mais leurs performances mécaniques sont bien moins élevées, notamment pour EUV (20 MPa). Les pierres MI, MX et SA constituent le troisième groupe associé à des porosités totales élevées, supérieures à 26 %. Leurs performances mécaniques (résistance en compression inférieure à 20 MPa, résistance en traction inférieure à 3 MPa) sont les plus faibles parmi les six pierres, tout comme leur conductivité thermique (1,0-1,2

$W.m^{-1}.K^{-1}$). Des paramètres pétrophysiques comme la taille des grains, la texture, et la nature des constituants (éléments figurés, phase liante) sont tout autant d'éléments affichant une fois de plus une large diversité parmi ces six pierres calcaires.

La pierre siliceuse. Le grès des Vosges affiche une porosité totale moyenne de 15,7 % qui lui confère de bonnes performances mécaniques : 46,7 MPa en résistance en compression et 5,2 MPa en résistance en traction. Cette pierre siliceuse est composée essentiellement de quartz, mais contient des traces d'oxydes de fer et de périclase. Le grès possède une conductivité thermique supérieure à 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à l'état sain. Son réseau poreux de type unimodal, centré en des pores de dimensions relativement élevées, explique en partie sa faible capacité d'absorbance d'eau par imbibition capillaire (50 $g.m^{-2}.s^{-1/2}$).

Le comportement des pierres face à des conditions thermiques sévères.

Comportement à hautes températures. Les pierres calcaires et la pierre siliceuse témoigne d'une sensibilité à de hautes températures différente. Tout d'abord, le grès de notre étude affiche un comportement relativement stable face à une élévation de la température. Aucune perte de masse n'est observée au cours du chauffage. Le grès se dilate fortement jusqu'à 573 °C (température de transition de phase) puis sa déformation se stabilise et n'augmente plus au-delà. Les déformations résiduelles après refroidissement sont de faibles amplitudes, témoignant d'une bonne stabilité face à des températures élevées. Les performances mécaniques du grès ne sont que peu impactées jusqu'à 400 °C, puis diminuent jusqu'à 800 °C. Leurs pertes relatives demeurent néanmoins inférieures à celles affichées par la plupart des calcaires. Les hautes températures n'induisent qu'une altération relativement modérée sur la microstructure et le réseau poreux du grès. Ainsi, un échantillon de GR chauffé à 600 °C ne voit qu'une très légère augmentation de son coefficient de capillarité. Un cycle de chauffage-refroidissement à 800 °C n'apporte aucune fissuration visible à l'œil nu. La stabilité thermo-chimique des pierres calcaires est régie principalement par le comportement thermique de la calcite. Ainsi, les pierres calcaires sont stables jusqu'à 700 °C, puis sont sujettes à une perte de masse aboutissant à 44 % vers 950 °C. Cette perte de masse est la conséquence de la décarbonatation de la calcite. Globalement, les pierres calcaires se dilatent progressivement en fonction de la température puis se contractent consécutivement à la décomposition de la calcite. Les déformations thermiques résiduelles enregistrées (dilatantes) pour les calcaires peuvent être importantes pour certaines pierres à un faible niveau d'exposition, puis s'amplifient au-delà de 750 °C et deviennent contractantes. Les conséquences engendrées par une exposition à de hautes températures sur l'évolution des performances mécaniques ne sont pas généralisables à l'ensemble des calcaires. Néanmoins, leurs diminutions s'opèrent en deux phases : une première phase de diminution modérée jusqu'à 400 °C, puis une forte diminution jusqu'à 800 °C amenant parfois à la perte de 80 % des résistances initiales. Certains paramètres intrinsèques (abordés dans le paragraphe ci-après) tendent à amplifier ces pertes, et à les initier à des températures précoces. Une exposition des pierres à des

températures permettant la réaction de décarbonatation de la calcite a des conséquences directes et néfastes sur l'état de dégradation du matériau. La formation de portlandite par hydratation à l'air ambiant de la chaux formée, conduit à un état d'altération avancée en surface de l'échantillon, et qui selon la pierre, peut progresser vers son centre. L'altération du réseau poreux des pierres calcaires dès 400 °C se traduit par une augmentation du coefficient de capillarité. Ce phénomène peut conduire à augmenter les problèmes liés à la durabilité des pierres face à des conditions environnementales agressives.

Comportement au gel-dégel. L'étude de la réponse thermique d'éprouvettes des différentes pierres au cours de cycles de gel-dégel a mis en avant l'influence de la teneur en eau sur les durées de phases de solidification et liquéfaction de l'eau. Par ailleurs, les températures de point de congélation ont été corrélés à trois caractéristiques du réseaux poreux : C_d, d_{10}, $N_{T<1\mu m}$. Néanmoins, l'analyse complémentaire des valeurs de perméabilité à l'eau permet de clarifier certains écarts à la tendance qui ne peuvent pas être expliqués uniquement par ces trois paramètres microstructuraux. Le développement de l'endommagement de la microstructure des pierres s'est révélé à travers la diminution de la vitesse des ondes P. Ce paramètre apparaît comme un indicateur fiable permettant l'estimation de l'altération au cours des cycles. L'amplitude des diminutions observées s'étale de quelques pourcents pour les pierres résistantes, jusqu'à une perte relative intégrale du paramètre pour les pierres sensibles. L'analyse conjointe de la vitesse des ondes P et de la perte de masse met en avant un seuil de perte de V_P (25 %), au-delà duquel le matériau peut présenter des pertes de matière dû à de l'effritement, ou bien à une dislocation d'une partie de l'échantillon. Des essais mécaniques ont été conduits afin d'établir l'impact de cycles de gel-dégel sur l'évolution de la résistance en compression et en traction. La résistance en traction semble plus sensible aux effets cycliques de gel-dégel que la résistance en compression, et son évolution témoigne de façon plus certaine du développement de l'endommagement au cours des cycles. Enfin, une comparaison entre évolution de la vitesse des ondes P et celle de la résistance en traction est proposée. L'altération de la pierre à travers le développement de fissures s'accompagne d'une modification microstructurale du réseau poreux. Ainsi, l'évolution de la porosité totale a été évaluée, et complétée par des analyses de porosimétrie au mercure afin d'indiquer dans quelles proportions le réseau était affecté. De manière générale, il a été observé une diminution relative des pores de faibles dimensions, compensée par une augmentation de pores de plus grandes tailles. Néanmoins, ces modifications de tailles de pores dues à une coalescence des plus petits pores ne provoquent pas de variations significatives de la porosité totale. Afin de clarifier l'influence des paramètres intrinsèques et environnementaux sur l'endommagement par phénomène de gel-dégel, un modèle analytique est proposé et permet la prédiction de la sensibilité d'une pierre face à des cycles de gel-dégel. Ce modèle a été établi sur la base de 16 degrés de saturation testés, à travers sept pierres disposant de propriétés diverses et variées. Ainsi, des abaques sont proposées et concernent des pierres avec des résistances en traction variant entre 0,5 et 2,5 MPa, et des porosités de 15 à 35 %.

Quelles doivent-être les caractéristiques de la *pierre parfaite*, résistante à ces deux types de sollicitations ?

Influence de la minéralogie. Une influence de la composition minéralogique n'a de sens que sur le comportement à hautes températures. La sensibilité thermique d'une pierre est régie par la stabilité thermo-chimique et thermo-mécanique de ses minéraux constitutifs. Ainsi, le comportement thermique d'une pierre calcaire est étroitement lié à celui de la calcite, tandis que la spécificité thermique du quartz (transition de phase α-β à 573 °C) est retrouvée dans les pierres siliceuses. Les pierres polyphasiques, constituées de plusieurs minéraux, sont sujettes à des incompatibilités de déformation et sont donc plus sensibles que les pierres monophasiques. A de très hautes températures, au-delà de 700 °C, les pierres calcaires sont moins résistantes que les grès du fait de la décarbonatation de la calcite.

Influence de la taille des grains. Lorsqu'elle est exposée à de hautes températures, une pierre composée de grains de grandes dimensions se dilate plus amplement qu'une pierre constituée de grains de faibles dimensions.

Influence du réseau poreux. La nature du réseau poreux conditionne grandement les propriétés physico-mécaniques, et de transferts thermiques et hydriques des pierres, en présence de fluide. De ce fait, des pierres qui subissent des sollicitations d'ordre thermo-hydro-mécanique sont fortement dépendantes de leur réseau poreux. Concernant les hautes températures, une forte porosité est généralement associée à une faible conductivité thermique. Ainsi, de forts gradients thermiques peuvent se développer lors d'un chauffage intense et conduire à un endommagement important. Néanmoins, il a été montré durant cette thèse, que les pierres poreuses présentent une capacité d'absorption de la dilatation des minéraux plus importante, et que conséquemment les déformations résiduelles sont plus faibles. Concernant les cycles de gel-dégel, une faible porosité totale réduit la capacité de la pierre à se saturer en eau, et augmente alors sa résistance au gel-dégel. De plus, une pierre poreuse peut présenter une certaine résistance au gel-dégel dans le cas où une proportion importante de sa porosité totale est associée à de la porosité fermée. Cette pierre possède alors un degré de saturation en conditions naturelles faible, ce qui est favorable à la résistance au gel-dégel. La perméabilité à l'eau est un paramètre déterminant qui conditionne les transferts d'eau au sein de la microstructure : une valeur élevée de perméabilité à l'eau favorise le transfert d'eau vers le front de glace, amenant à une surpression et donc une sensibilité plus importante au gel-dégel. Celle-ci est liée à la nature du réseau poreux à travers la distribution de la taille d'accès aux pores.

Influence des performances mécaniques. Lors d'une exposition à des cycles de gel-dégel, la pierre est sollicitée mécaniquement à travers des contraintes en traction. Ainsi, de bonnes performances mécaniques en traction joue un rôle favorable à la résistance au gel-dégel. De plus, la ténacité, paramètre mécanique qui caractérise l'aptitude à résister à la propagation de fissures, apparaît comme déterminant vis-à-vis de sollicitations à hautes températures, ou bien à des cycles de gel-dégel.

Perspectives

Intégration de nouvelles pierres : calcaires, grès, marbres, tuffeau. L'intégration de nouvelles pierres de construction de natures différentes peut être envisagée afin d'assurer une plus grande représentativité des matériaux employés dans les monuments historiques. L'ajout supplémentaire de grès peut aboutir à une validation/généralisation des résultats obtenus, ou au contraire l'identification de paramètres influents.

Influence de l'état de saturation des échantillons chauffés. La campagne expérimentale de caractérisation du comportement à hautes températures s'est effectuée sur des échantillons secs. La prise en compte d'un état de saturation en eau des éprouvettes lors des cycles de chauffage-refroidissement semble important afin de reproduire au mieux des conditions environnementales réelles.

Influence de la vitesse de chauffage. Les essais effectués durant cette thèse ont été réalisés à une faible vitesse de chauffage (4 °C.min^{-1}) afin de minimiser l'effet du gradient thermique sur le comportement à hautes températures des pierres. A présent, il apparaît nécessaire d'analyser l'influence relative d'un chauffage intense/rapide sur le développement de l'endommagement du matériau.

Influence du type de refroidissement. La phase de refroidissement des cycles thermiques appliqués durant cette thèse correspondait à un refroidissement lent et semi-contrôlé (lié à l'inertie du four) opéré à l'intérieur du four. Il serait intéressant d'analyser l'influence d'un autre type de refroidissement sur les propriétés résiduelles des pierres. Un refroidissement rapide à l'eau, permettant la reproduction de l'intervention des pompiers, serait apprécié.

Comportement sous chargement thermique ISO-834. La caractérisation du comportement à hautes températures durant cette thèse s'est faite à une vitesse de chauffage-refroidissement lente, et concernait l'échelle matériau pierre. A présent, un chauffage paramétré de type ISO-834 sur des éléments de structure (mur maçonné : assemblage pierre-joint) à taille réelle permettrait d'appréhender le comportement réel d'ouvrages en pierres lors d'incendies.

Modélisation numérique du comportement THM. Les données expérimentales obtenues durant ces travaux de recherche, relatives à l'évolution des propriétés thermiques et

mécaniques (λ, ρ, C_P, E, α), peuvent être intégrées à une simulation numérique THM qui permettrait une meilleure analyse du comportement en situation incendie en accédant à des gradients locaux de contraintes mécaniques (et hydriques) à l'origine de l'endommagement. Par ailleurs, le recours à un autre modèle d'endommagement (Drucker-Prager) peut être envisagé. Il serait aussi intéressant de passer, par la suite, à l'échelle de la structure (pierre-joint).

Amélioration du modèle analytique prédictif. Actuellement, le modèle statistique est établi sur la prise en compte d'un seul paramètre intrinsèque à la fois (porosité totale N_T ou résistance en traction R_T). Cette première *version simpliste* peut conduire à une prédiction restreinte et parfois peu significative, au regard de paramètres seconds (non pris en compte dans le modèle) tout autant influents sur la sensibilité au gel-dégel. Ainsi, une amélioration du modèle pourrait consister à définir le modèle (simultanément) sur plusieurs paramètres intrinsèques tel que la perméabilité à l'eau, ou bien des caractéristiques du réseau poreux. Par la suite, une validation plus large en intégrant de nouvelles pierres est souhaitée.

Amélioration du chargement thermique unifacial. Il serait intéressant d'aborder un nouveau scénario où la température positive, maintenue constante en surface non-exposée, serait abaissé (15 °C par exemple) afin de s'approcher de conditions de températures, susceptibles d'être rencontrées dans des monuments historiques en période hivernale. Par ailleurs, la réalisation de cet essai sur des dallettes de différentes pierres, notamment plus sensibles au gel-dégel, permettrait une réflexion et analyse plus approfondies. Enfin, la conduite de cet essai à une échelle structurelle est à envisager. La simulation expérimentale consisterait alors à une reproduction d'un mur en maçonnerie, d'une plus grande épaisseur et faisant intervenir plusieurs blocs de pierres, assemblés par des joints de chaux. L'alimentation en eau se ferait par remontées capillaires à la base du mur, et le suivi de température selon l'épaisseur de la maçonnerie.

Références bibliographiques

AFNOR. 1999. “NF EN 1925, Méthodes d’essai pour pierres naturelles - Détermination du coefficient d’absorption d’eau par capillarité.”

AFNOR. 2001. “NF P 94-422, Roches - Détermination de la résistance à la traction - Méthode indirecte - Essai brésilien.”

AFNOR. 2005. “NF EN 14579, Méthodes d’essai pour pierres naturelles - Détermination de la vitesse et propagation du son.”

AFNOR. 2007a. “NF EN 1926, Méthodes d’essai des pierres naturelles - Détermination de la résistance en compression uniaxiale.”

AFNOR. 2007b. “NF EN 1936, Méthodes d’essai des pierres naturelles - Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouverte et totale.”

AFNOR. 2010. “NF EN 12371, Méthodes d’essai pour pierres naturelles - Détermination de la résistance au gel.”

Aguirre-Puente, J., Frémond, M., and Comini, G. 1978. “Congélation des sols - étude physique et modèles mathématiques.” *International Journal of Refrigeration* 1:99–107.

Al-Omari, A. 2014. ““Evaluation des risques d’altération d’origine thermo-hydro-mécanique des pierres du patrimoine bâti.”” *Université d’Orléans, France*

Al-Omari, A., Beck, K., Brunetaud, X., Török, Á., and Al-Mukhtar, M. 2015. “Critical degree of saturation : a control factor of freeze-thaw damage of porous limestones at Castle of Chambord, France.” *Engineering Geology* 185:71–80.

Altindag, R., Alyildiz, I.S., and Onargan, T. 2004. “Mechanical property degradation of ignimbrite subjected to recurrent freeze-thaw cycles.” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 41:1023–28.

ASTM. 1995. “Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.”

Bauschinger, J. 1889. “Investigation of the resistance to frost of natural and artificial building stones.”

Beaudoin, J.J. and MacInnis, C. 1974. “The mechanism of frost damage in hardened cement paste.” *Cement and Concrete Research* 4:139–47.

Beck, K. 2006. ““Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d’altération de pierres calcaires à forte porosité.”” *Université d’Orléans, France*

Belikov, B.P. 1967. “Plastic constants of rock-forming minerals and their effect on the elasticity of rocks.” *IPST* 118–24.

Bellanger, M., Homand-Etienne, F., and Remy, J.M. 1993. “Water behaviour in limestones as a function of pores structure : application to frost resistance of some Lorraine limestones.” *Engineering Geology* 36:99–108.

Bellanger, M., Rémy, J.M., and Homand, F. 1996. “Ultrasonic wave attenuation as a tool for estimating frost action on limestone rocks.” *Materials and Structures* 29(9):552–61.

Benavente, D. 2011. “Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage.” *Revista de La Sociedad Española de Mineralogía* 15:41–42.

Bish, D.L. and Howard, S.A. 1988. “Quantitative Phase Analysis using the Rietveld Method.” *Journal of Applied Crystallography* 21:86–91.

Blachere, J.R. 1975. “Le gel de l’eau dans les matériaux poreux.” *VIème Congrès International F.F.E.N., Le Havre* 205:296–303.

Blachere, J.R. and Young, J.E. 1972. “The freezing point of water in porous glass.” *Journal of the American Ceramic Society* 55(6):306–8.

Bourgès, A. 2006. ““Holistic correlation of physical and mechanical properties of selected natural stones for assessing durability and weathering in the natural environment.”” *LMU München, Germany*

Bousquié, P. 1979. ““Texture et porosité de roches calcaires : relations avec perméabilité, ascension capillaire, gélévite, conductivité thermique.”” *Université Paris VI et Ecole des Mines de Paris, France*

Brotóns, V., Tomás, R., Ivorra, S., Grediaga, A., Martínez-Martínez, J., Benavente, D., and Gómez-Heras, M. 2016. “Improved correlation between the static and dynamic elastic modulus of different types of rocks.” *Materials and Structures* 49:3021–37.

Brotóns, V., Tomás, R., Ivorra, S., and Alarcón, J.C. 2013. “Temperature influence on the physical and mechanical properties of a porous rock : San Julian’s calcarenite.” *Engineering Geology* 167:117–27.

de Castro Lima, J.J. and Paraguassú, A.B. 2004. “Linear thermal expansion of granitic rocks : influence of apparent porosity, grain size and quartz content.” *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 63(3):215–20.

CEFRACOR. 2009. “Pierre et Patrimoine : connaissance et conservation.” Actes Sud.

Chahal, R.S., Miller, R.D., Brewer, A.W., Palmer, H.P., Henderson, S.J., Speedy, R.J., and Manton, M.J. 1965. “Supercooling of water in glass capillaries.” *British Journal of Applied Physics* 16:231–39.

Chaki, S., Takarli, M., and Agbodjan, W.P. 2008. “Influence of thermal damage on physical properties of a granite rock : porosity, permeability and ultrasonic wave evolutions.” *Construction and Building Materials* 22:1456–61.

Chakrabarti, B., Yates, T., and Lewry, A. 1996. “Effect of fire damage on natural stonework in buildings.” *Construction and Building Materials* 10(7):539–44.

Chatterji, S. 1999a. “Aspects of the freezing process in a porous material-water system Part 1. Freezing and the properties of water and ice.” *Cement and Concrete Research* 29:627–30.

Chatterji, S. 1999b. “Aspects of the freezing process in a porous material-water system Part 2. Freezing and the properties of frozen porous materials.” *Cement and Concrete Research* 29:781–84.

Chen, T.C., Yeung, M.R., and Mori, N. 2004. “Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action.” *Cold Regions Science and Technology* 38:127–36.

Christaras, B., Auger, F., and Mosse, E. 1994. “Determination of the moduli of elasticity of rock : comparison of the ultrasonic velocity and mechanical resonance frequency methods with direct static methods.” *Materials and Structures* 27(4):222–28.

Concha-Lozano, N. 2012. ““Compatibilité et durabilité des pierres de substitution dans les monuments - Aspects physicochimiques et visuels.”” *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France*

Crain, E.R. 2019. “Crain’s Petrophysical Handbook.”

Darlington, W.J., Ranjith, P.G., and Choi, S.K. 2011. “The effect of specimen size on strength and other properties in laboratory testing of rock and rock-like cementitious brittle materials.” *Rock Mechanics and Rock Engineering* 44(5):513–29.

Denisov, A. V. and Sprince, A. 2018. “Analytical determination of thermal expansion of rocks and concrete aggregates.” *Magazine of Civil Engineering* 80(4):151–70.

Dessandier, D., Benharrous, J., Michel, F., and Pallix, D. 2014. “Mémento sur l’industrie française des roches ornementales & de construction - Rapport final BRGM/RP-62417-FR.”

Dott, R.H. 1964. "Wacke, graywacke and matrix : what approach to immature sandstone classification?" *Journal of Sedimentary Research* 34(3):625–32.

Dunham, R.J. 1962. "Classification of carbonate rocks according to depositional texture." Pp. 108–21 in *Classification of carbonate rocks : American Association of Petroleum Geologists Memoir.*

Eslami, J., Walbert, C., Beaucour, A.L., Bourgès, A., and Noumowé, A. 2018. "Influence of physical and mechanical properties on the durability of limestone subjected to freeze-thaw cycles." *Construction and Building Materials* 162:420–29.

Everett, D.H. 1961. "The thermodynamics of frost damage to porous solids." *Transactions Faraday Society* 57:1541–51.

Fagerlund, G. 1971. "Degré critique de saturation - Un outil pour l'estimation de la résistance au gel des matériaux de construction." *Matériaux et Constructions RILEM* 23(4):271–85.

Fagerlund, G. 1975. "Studies of the destruction mechanism at freezing of porous materials." Pp. 168–96 in *6th Congrès International F.F.E.N., Le Havre*, vol. 2.

Ferfera, F.R.M. 2001. "Mécanismes physiques de l'évolution de la perméabilité d'un grès sous chargements simulant la déplétion d'un gisement." *Oil & Gas Science and Technology - Revue IFP* 56(4):347–55.

Fitzner, B. 1988. "Porosity properties of naturally or artificially weathered sandstones." Pp. 236–45 in *6th International Congress on Deterioration and conservation of stone.*

Folk, R.L. 1962. "Spectral subdivision of limestone types." Pp. 62–84 in *Classification of carbonate Rocks-A Symposium: American Association of Petroleum Geologists Memoir 1.*

Fortin, J., Gasc-barbier, M., and Merrien-soukatchoff, V. 2018. "Manuel de mécanique des roches, V, Thermomécanique des roches." *Presses Des Mines* 215–34.

Fredrich, J.T. and Wong, T.F. 1986. "Micromechanics of thermally induced cracking in three crustal rocks." *Journal of Geophysical Research* 91(12):743–64.

Gerard, R. 1969. "Détermination de la résistance au gel des matériaux de construction par la porosimétrie au mercure." *C.S.T.C.* 1:6–15.

Ghobadi, M.H. and Babazadeh, R. 2015. "Experimental studies on the effects of cyclic freezing-thawing, salt crystallization, and thermal shock on the physical and mechanical characteristics of selected sandstones." *Rock Mechanics and Rock Engineering* 48(3):1001–16.

Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., and Montagna, M. 2010. "On the goethite to hematite phase transformation." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 102(3):867–73.

Godart, A. and Houel-Gangloff, F. 1965. "Essais de gélifraction artificielle pratiqués sur des calcaires et des grès lorrains." *Revue Géographique de l'Est* 125–39.

Gómez-Heras, M., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Hajpál, M., Török, Á., and Varas, M.J. 2006. "Evolution of porosity in Hungarian building stones after simulated burning." Pp. 513–19 in *Proceedings of the International Conference on Heritage, Weathering and Conservation, HWC 2006.*

González-Gómez, W. S., Quintana, P., May-Pat, A., Avilés, F., May-Crespo, J., and Alvarado-Gil, J.J. 2015. "Thermal effects on the physical properties of limestones from the Yucatan Peninsula." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 75:182–89.

González-Gómez, W.S., Quintana, P., May-Pat, A., Avilés, F., May-Crespo, J., and Alvarado-Gil, J.J. 2015. "Thermal effects on the physical properties of limestones from the Yucatan Peninsula." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 75:182–89.

Goudie, A.S., Allison, R.J., and McLaren, S.J. 1992. "The relations between modulus of elasticity and temperature in the context of the experimental simulation of rock weathering by fire." *Earth Surface Processes and Landforms* 17:605–15.

Gustafsson, S.E. 1991. "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials." *Review of Scientific Instruments* 62(3):797–804.

Hajpál, M. and Török, Á. 2004. "Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat." *Environmental Geology* 46(3–4):311–22.

Hale, P.A. and Shakoor, A. 2003. "A laboratory investigation of the effects of cyclic heating and cooling, wetting and drying, and freezing and thawing on the compressive strength of selected sandstones." *Environmental and Engineering Geoscience* IX(2):117–30.

Hamon, F. 2013. "Code _ Aster : Modèle d'endommagement de Mazars." *Manuel de Référence - Fascicule R7.01 : Modélisations Pour Le Génie Civil et Les Géomatériaux* R7.01.08:1–15.

Harvey, R.D. 1967. "Thermal expansion of certain Illinois limestones and dolomites." *Illinois State Geological Survey* 415:1–40.

Heap, M.J., Mollo, S., Vinciguerra, S., Lavallée, Y., Hess, K.U., Dingwell, D.B., Baud, P., and Iezzi, G. 2013. "Thermal weakening of the carbonate basement under Mt. Etna volcano (Italy) : implications for volcano instability." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 250:42–60.

Hirschwald, J. 1912. "Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung, Berlin Borntraeger."

Homand-Etienne, F. 1986. ""Comportement mécanique des roches en fonction de la température."" *Université de Nancy, France*

Homand-Etienne, F. and Houpert, R. 1989. "Thermally induced microcracking in granites : characterization and analysis." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics* 26(2):125–34.

Houpert, R. and Homand-Etienne, F. 1979. "Comportement mécanique des roches en fonction de la température." *Revue Française de Géotechnique* 28:41–47.

Hughes, J. and Howind, T. 2016. "Science and Art : A future for Stone." in *Proceedings of the 13th International Congress on the deterioration and conservation of stone - Volume I*, edited by J. J. H. and T. Howind.

Jalbout, A. 2005. ""Etude expérimentale de l'influence de l'endommagement induit sur le comportement mécanique d'une roche fragile."" *Université Lille I, France*

Jia, H., Xiang, W., and Krautblatter, M. 2015. "Quantifying rock fatigue and decreasing compressive and tensile strength after repeated freeze-thaw cycles." *Permafrost and Periglacial Processes* 26(4):368–77.

Kahraman, S. 2007. "The correlations between the saturated and dry P-wave velocity of rocks." *Ultrasonics* 46(4):341–48.

Kant, M.A., Ammann, J., Rossi, E., Madonna, C., Höser, D., and Rudolf von Rohr, P. 2017. "Thermal properties of Central Aare granite for temperatures up to 500 °C : irreversible changes due to thermal crack formation." *Geophysical Research Letters* 44(2):771–76.

Karakul, H. and Ulusay, R. 2013. "Empirical correlations for predicting strength properties of rocks from P-wave velocity under different degrees of saturation." *Rock Mechanics and Rock Engineering* 46(5):981–99.

Karaman, K., Kaya, A., and Kesimal, A. 2015. "Effect of the specimen length on ultrasonic P-wave velocity in some volcanic rocks and limestones." *Journal of African Earth Sciences* 112:142–49.

Katz, A.J. and Thompson, A.H. 1986. "Quantitative prediction of permeability in porous rock." *Physical Review B* 34(11):8179–81.

Kidd, S. 2010. "Guide for Practitioners 7 : Fire safety management in traditional buildings - Part 1 : Principles and Practice." *Historic Scotland*

De Kock, T., Dewanckele, J., Boone, M., De Schutter, G., Jacobs, P., and Cnudde, V. 2014. "Replacement stones for Lede stone in Belgian historical monuments." *The Geological Society of London* 391(1):31–46.

Kourkoulis, S.K. 2006. “Fracture and Failure of natural building stones.” *Athens, Greece: Springer*

Lautridou, J.P. and Ozouf, J.C. 1978. “Relation entre la gélivité et les propriétés pétrophysiques des roches calcaires.” *Colloque Internationnal de l’Unesco / Rilem Sur l’altération et La Protection Des Monuments En Pierre, Paris* 15.

LCPC. 2005. “Méthode d’essai des LPC n° 62 - Présentation des techniques de diagnostic de l’état d’un béton soumis à un incendie.”

Letavernier, G. 1984. ““La gélivité des roches calcaires, relation avec la morphologie du milieu poreux.”” *Université de Caen, France*

Lion, M. 2004. ““Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d’une roche carbonatée et d’un mortier - Etudes expérimentales.”” *Université Lille I, France*

Litvan, G.G. 1978. “Freeze-thaw durability of porous building materials.” *Durability of Building Materials and Components, Special Technical Publication STP* 691:455–63.

Liu, S. and Xu, J. 2014. “Mechanical properties of Qinling biotite granite after high temperature treatment.” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 71:188–93.

Liu, S. and Xu, J. 2015. “An experimental study on the physico-mechanical properties of two post-high-temperature rocks.” *Engineering Geology* 185:63–70.

Lliboutry, L. 1964. “Traité de glaciologie : Glaciers, variations du climat, sols gelés.” edited by Masson & cie Editeurs.

Lopez-Arce, P., Tagnit-Hammou, M., Menendez, B., Mertz, J.D., Guiavarc’h, M., Kaci, A., Aggoun, S., and Cousture, A. 2016. “Physico-chemical stone-mortar compatibility of commercial stone-repair mortars of historic buildings from Paris.” *Construction and Building Materials* 124:424–41.

Lü, C., Sun, Q., Zhang, W., Geng, J., Qi, Y., and Lu, L. 2017. “The effect of high temperature on tensile strength of sandstone.” *Applied Thermal Engineering* 111:573–579.

Maage, M. 1984. “Frost resistance and pore size distribution in bricks.” *Matériaux et Constructions* 17(5):345–50.

Mamillan, M. 1984. “Durabilité des pierres tendres. CEBTP, rapport n° 102.”

Martin, F. 2007. ““Apport des lois d’endommagement continues pour la conception des ouvrages souterrains et la hiérarchisation des comportements rocheux.”” *École Normale Supérieure de Cachan, France*

Martinho, E., Mendes, M., and Dionísio, A. 2017. “3D imaging of P-waves velocity as a tool for evaluation of heat induced limestone decay.” *Construction and Building Materials* 135:119–28.

Martins, L., Vasconcelos, G., Lourenço, P.B., and Palha, C. 2015. “Influence of the freeze-thaw cycles on the physical and mechanical properties of granites.” *Journal of Materials in Civil Engineering* 28(5).

Matsuoka, N. 2001. “Microgelivation versus macrogelivation : towards bridging the gap between laboratory and field frost weathering.” *Permafrost and Periglacial Processes* 12(3):299–313.

Mazars, J. 1984. ““Application de la mécanique de l’endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure.”” *Université Paris VI, France*

McGreevy, F. 1982. “Frost and salt weathering : further experimental results.” *Earth Surface Processes and Landforms* 7:475–88.

Momeni, A., Abdilor, Y., Khanlari, G.R., Heidari, M., and Sepahi, A. 2016. “The effect of freeze-thaw cycles on physical and mechanical properties of granitoid hard rocks.” *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 75(4):1649–56.

Mutlutürk, M., Altindag, R., and Türk, G. 2004. “A decay function model for the integrity loss of rock when

subjected to recurrent cycles of freezing-thawing and heating-cooling." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 41(2):237–44.

Nakamura, M. and Okuda, S. 1978. "Frost action in porous ceramic materials under a one dimensional heat flow." *Memoirs of The Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University, Science and Technology* 27:95–113.

Nasseri, M.H.B., Schubnel, A., Benson, P.M., and Young, R.P. 2009. "Common evolution of mechanical and transport properties in thermally cracked westerly granite at elevated hydrostatic pressure." *Pure and Applied Geophysics* 166(5–7):927–48.

Nieminen, P. and Uusinoka, R. 1988. "The role of pore properties of rocks in the decay problem of building stones." *Géologie Des Travaux Anciens, Des Monuments et Sites Historiques* 809–13.

Özbek, A. 2014. "Investigation of the effects of wetting-drying and freezing-thawing cycles on some physical and mechanical properties of selected ignimbrites." *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 73(2):595–609.

Ozguven, A. and Ozcelik, Y. 2013. "Investigation of some property changes of natural building stones exposed to fire and high heat." *Construction and Building Materials* 38:813–21.

Ozguven, A. and Ozcelik, Y. 2014. "Effects of high temperature on physico-mechanical properties of Turkish natural building stones." *Engineering Geology* 183:127–36.

Pires, V., Rosa, L.G., and Dionísio, A. 2014. "Implications of exposure to high temperatures for stone cladding requirements of three Portuguese granites regarding the use of dowel-hole anchoring systems." *Construction and Building Materials* 64:440–50.

Powers, T.C. 1949. "The air requirement of frost-resistant concrete." *Highway Research Board Proceedings* 29:184–211.

Powers, T.C. and Helmuth, R.A. 1953. "Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing." *Highway Research Board Proceedings* 32:285–97.

Prick, A. 1996. ""La désagrégation mécanique des roches par le gel et l'haloclastie."" *Université de Liège, Belgique*

Prick, A. 1997. "Critical degree of saturation as a threshold moisture level in frost weathering of limestones." *Permafrost and Periglacial Processes* 8:91–99.

Prick, A., Pissart, A., and Ozouf, J.C. 1993. "Variations Dilatométriques de Cylindres de Roches Calcaires Subissant des Cycles de Gel-Dégel." *Permafrost and Periglacial Processes* 4(1):1–15.

Rahmouni, A., Rhaffari, Y.E.L., Boulanouar, A., Samaouali, A., Boukalouch, M., Géraud, Y., and Sebbani, M.J.E. 2017. "Effect of porosity and water saturation on the mechanical properties and P-wave velocity of calcarenite rocks used in the construction of historical monuments of Rabat (Morocco)." *13ème Congrès de Mécanique 11-14 Avril 2017 / Meknès, Maroc* 1–3.

Razafinjato, R.N., Beaucour, A.L., Hébert, R., Noumowé, A., Ledésert, B., and Bodet, R. 2013. "Thermal stability of different siliceous and calcareous aggregates subjected to high temperature." *MATEC Web of Conferences* 6:1–9.

Razafinjato, R.N. 2015. ""Comportement des bétons à haute température : influence de la nature du granulat."" *Université de Cergy-Pontoise, France*

Remy, J.M. 1993. ""Influence de la structure du milieu poreux carbonaté sur les transferts d'eau et les changements de phase eau-glace : application à la durabilité au gel de roches calcaires de Lorraine."" *Institut National Polytechnique de Lorraine*

Richter, D. and Simmons, G. 1974. "Thermal expansion behavior of igneous rocks." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 11:403–11.

Rietveld, H.M. 1969. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied*

Crystallography 2:65–71.

RILEM. 1995. "Rilem TC 129-MHT : Test methods for mechanical properties of concrete at high temperatures - Compressive strength for service and accident conditions." *Materials and Structures* 28:410–14.

Robert, F. and Colina, H. 2008. "The influence of aggregates on the mechanical characteristics of concrete exposed to fire." *Magazine of Concrete Research* 61(5):311–21.

Ruedrich, J., Kirchner, D., and Siegesmund, S. 2011. "Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action : a laboratory long-term study." *Environmental Earth Sciences* 63(7):1573–86.

Saad, A., Guédon, S., and Martineau, F. 2010. "Microstructural weathering of sedimentary rocks by freeze-thaw cycles : experimental study of state and transfer parameters." *Comptes Rendus - Geoscience* 342:197–203.

Santarelli, F.J. and Brown, E.T. 1989. "Failure of three sedimentary rocks in triaxial and hollow cylinder compression tests." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 26:401–13.

Shao, S., Ranjith, P.G., Wasantha, P.L.P., and Chen, B.K. 2015. "Experimental and numerical studies on the mechanical behaviour of Australian Strathbogie granite at high temperatures : an application to geothermal energy." *Geothermics* 54:96–108.

Shao, S., Wasantha, P.L.P., Ranjith, P.G., and Chen, B.K. 2014. "Effect of cooling rate on the mechanical behavior of heated Strathbogie granite with different grain sizes." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 70:381–87.

Shmonov, V.M., Vitovtova, V.M., and Zarubina, I. V. 1994. "Permeability of rocks at elevated temperatures and pressures." in *Fluids in the crust*, edited by C. et Hall.

Simmons, G. and Cooper, H.W. 1978. "Thermal cycling cracks in three igneous rocks." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics* 15:145–48.

Sippel, J., Siegesmund, S., Weiss, T., Nitsch, K.-H., and Korzen, M. 2007. "Decay of natural stones caused by fire damage." *Geological Society, London, Special Publications* 271(1):139–51.

Somerton, W.H. 1992. "Thermal properties and temperature-related behavior of rock/fluid systems."

Sousa, L.M.O. 2012. "The influence of the characteristics of quartz and mineral deterioration on the strength of granitic dimensional stones." *Environmental Earth Sciences* 69:1333–46.

Steiger, M., Charter, A., and Siegesmund, S. 2014. "Stone in Architecture."

Tan, X., Chen Weizhong, W., Yang, J., and Cao, J. 2011. "Laboratory investigations on the mechanical properties degradation of granite under freeze-thaw cycles." *Cold Regions Science and Technology* 68:130–38.

Tang, Z.C., Sun, M., and Peng, J. 2019. "Influence of high temperature duration on physical, thermal and mechanical properties of a fine-grained marble." *Applied Thermal Engineering* 156:34–50.

Thomachot, C. 2002. ""Modifications des propriétés pétrophysiques de grès soumis au gel ou recouverts 'd'encroûtements noirs vernissés.'"" *Université Louis Pasteur de Strasbourg, France*

Thomas, W.N. 1938. "Experiments on the freezing of certain buildings materials." edited by London : H.M. Stationery.

Török, Á. and Hajpál, M. 2005. "Effect of temperature changes on the mineralogy and physical properties of sandstones - A laboratory study." *Restoration of Buildings and Monuments* 11(4):1–8.

Tourenq, C. 1970. "La gélivité des roches, application aux granulats." *Rapport de Recherche N°6 Laboratoire Central Des Ponts et Chaussées* 1:1–60.

Videt, B. 2003. ""Dynamique des paléoenvironnements à huitres du crétacé supérieur nord-Aquitain (S-O France) et du mio-pliocène Andalou (S-E Espagne) :

biodiversité, analyse séquentielle, biogéochimie."" *Université de Rennes I, France*

Vosteen, H.-D. and Schellschmidt, R. 2003. "Influence of temperature on thermal conductivity , thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock." *Physics and Chemistry of the Earth* 28:499–509.

Walbert, C. 2015. ""Endommagement par le gel de pierres calcaires utilisees dans le patrimoine bati : etude du comportement hydromecanique."" *Université de Cergy-Pontoise, France*

Walbert, C., Eslami, J., Beaucour, A.L., Bourgès, A., and Noumowé, A. 2015. "Evolution of the mechanical behaviour of limestone subjected to freeze-thaw cycles." *Environmental Earth Sciences* 74:6339–51.

Weinbrandt, R.M., Ramey, H.J., and Cassé, F.J. 1975. "The effect of temperature on relative and absolute permeability of sandstones." *SPE Journal* 1:376–84.

Wessman, L. 1997. ""Studies on the frost resistance of natural stone."" *Lund University, Sweden*

Winkler, E.M. 1997. "Stone in Architecture - Properties, Durability." *Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg*

Wu, Q., Weng, L., Zhao, Y., Guo, B., and Luo, T. 2019. "On the tensile mechanical characteristics of fine-grained granite after heating/cooling treatments with different cooling rates." *Engineering Geology* 253:94–110.

Xiao, H., Qing, L., Hongkai, C., Hongmei, T., and Linfeng, W. 2017. "Experimental analysis on physical and mechanical properties of thermal shock damage of granite." *Frattura Ed Integrita Strutturale* 11(39):181–90.

Xing, Z. 2011. ""Influence de la nature minéralogique des granulats sur leur comportement et celui du béton à haute température."" *Université de Cergy-Pontoise, France*

Yavuz, H. 2011. "Effect of freeze-thaw and thermal shock weathering on the physical and mechanical properties of an andesite stone." *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 70:187–92.

Yavuz, H., Demirdag, S., and Caran, S. 2010. "Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 47(1):94–103.

Yin, T., Li, X., Cao, W., and Xia, K. 2015. "Effects of thermal treatment on tensile strength of Laurentian granite using Brazilian test." *Rock Mechanics and Rock Engineering* 48:2213–23.

Yin, T., Shu, R., Li, X., Wang, P., and Liu, X. 2016. "Comparison of mechanical properties in high temperature and thermal treatment granite." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26(7):1926–37.

Zeisig, A., Siegesmund, S., and Weiss, T. 2002. "Thermal expansion and its control on the durability of marbles." *Geological Society Special Publication* 205:65–80.

Zhang, L. 2017. "Engineering Properties of Rocks (Second Edition)."

Zhang, L., Mao, X., and Lu, A. 2009. "Experimental study on the mechanical properties of rocks at high temperature." *Science in China, Series E: Technological Sciences* 52(3):641–46.

Zhang, W., Qian, H., Sun, Q., and Chen, Y. 2015. "Experimental study of the effect of high temperature on primary wave velocity and microstructure of limestone." *Environmental Earth Sciences* 74(7):5739–48.

Zhang, W., Sun, Q., Hao, S., Geng, J., and Lv, C. 2016. "Experimental study on the variation of physical and mechanical properties of rock after high temperature treatment." *Applied Thermal Engineering* 98:1297–1304.

Zhang, W., Sun, Q., Zhu, S., and Wang, B. 2017. "Experimental study on mechanical and porous characteristics of limestone affected by high temperature." *Applied Thermal Engineering* 110:356–62.

Annexes

Tableau A.1 - *Evolution relative des propriétés thermiques en fonction de la température : (a) Conductivité thermique ; (b) Chaleur spécifique massique ; (c) Diffusivité thermique*

Tableau A.2 - *Evolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction*

Tableau A.3 - *Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction de la température*

Tableau A.4 - *Evolution relative du module d'élasticité dynamique en fonction de la température*

Tableau A.5 - *Evolution de l'augmentation de la porosité totale en fonction de la température*

Tableau A.6 - *Evolution relative de la perte de masse en fonction de la température*

Tableau A.7 - *Evolution relative de la masse volumique en fonction de la température*

Tableau A.8 - *Evolution du coefficient d'absorption d'eau par capillarité en fonction de la température*

Tableau B.1 - *Evolution relative de la résistance en compression après des cycles de gel-dégel*

Tableau B.2 - *Evolution relative de la résistance en traction après des cycles de gel-dégel*

Tableau B.3 - *Evolution relative de la vitesse des ondes P après des cycles de gel-dégel*

Tableau B.4 - *Evolution relative de la porosité totale après des cycles de gel-dégel*

Tableau B.5 - *Evolution relative du module d'élasticité dynamique et statique après des cycles de gel-dégel*

Tableau B.6 - *Evolution relative de la perte de masse après des cycles de gel-dégel*

Tableau A.1 - *Evolution relative des propriétés thermiques en fonction de la température : (a) Conductivité thermique ; (b) Chaleur spécifique massique ; (c) Diffusivité thermique*

(a)

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
25	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,03
150	**0,85** ± 0,00	**0,82** ± 0,00	**0,90** ± 0,00	**0,79** ± 0,00	**0,83** ± 0,00	**0,89** ± 0,00	**0,82** ± 0,00
200	**0,79** ± 0,00	**0,75** ± 0,00	**0,82** ± 0,01	**0,72** ± 0,00	**0,76** ± 0,00	**0,83** ± 0,00	**0,77** ± 0,00
250	**0,75** ± 0,01	**0,69** ± 0,00	**0,75** ± 0,01	**0,67** ± 0,00	**0,70** ± 0,00	**0,78** ± 0,00	**0,72** ± 0,00
300	**0,68** ± 0,02	**0,63** ± 0,01	**0,67** ± 0,02	**0,61** ± 0,01	**0,67** ± 0,01	**0,72** ± 0,01	**0,66** ± 0,00
500	**0,61** ± 0,06	**0,58** ± 0,03	**0,54** ± 0,03	**0,53** ± 0,02	**0,61** ± 0,02	**0,60** ± 0,01	**0,56** ± 0,02
550	**0,57** ± 0,07	**0,57** ± 0,04	**0,55** ± 0,05	**0,50** ± 0,04	**0,59** ± 0,04	**0,58** ± 0,07	**0,53** ± 0,02
600	**0,51** ± 0,07	**0,54** ± 0,04	**0,50** ± 0,06	**0,46** ± 0,03	**0,58** ± 0,05	**0,57** ± 0,13	**0,51** ± 0,02

(b)

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
25	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,03
150	**1,30** ± 0,00	**1,22** ± 0,00	**1,19** ± 0,00	**1,23** ± 0,01	**1,21** ± 0,00	**1,20** ± 0,01	**1,26** ± 0,00
200	**1,35** ± 0,01	**1,25** ± 0,00	**1,23** ± 0,01	**1,27** ± 0,00	**1,21** ± 0,00	**1,24** ± 0,01	**1,30** ± 0,00
250	**1,41** ± 0,01	**1,31** ± 0,01	**1,29** ± 0,02	**1,33** ± 0,00	**1,25** ± 0,00	**1,29** ± 0,01	**1,32** ± 0,00
300	**1,51** ± 0,06	**1,37** ± 0,03	**1,48** ± 0,10	**1,41** ± 0,04	**1,36** ± 0,01	**1,36** ± 0,01	**1,36** ± 0,01
500	**1,99** ± 0,11	**1,71** ± 0,05	**1,71** ± 0,09	**1,58** ± 0,22	**1,70** ± 0,06	**1,70** ± 0,05	**1,71** ± 0,01
550	**2,40** ± 0,10	**1,97** ± 0,06	**2,07** ± 0,09	**1,87** ± 0,04	**1,83** ± 0,09	**1,81** ± 0,23	**1,94** ± 0,02
600	**2,88** ± 0,10	**2,29** ± 0,06	**2,20** ± 0,09	**2,00** ± 0,05	**2,02** ± 0,12	**1,97** ± 0,18	**2,09** ± 0,03

(c)

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
25	**1,00** ± 0,03	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,07
150	**0,66** ± 0,00	**0,67** ± 0,00	**0,76** ± 0,01	**0,64** ± 0,01	**0,68** ± 0,01	**0,74** ± 0,01	**0,62** ± 0,00
200	**0,59** ± 0,01	**0,60** ± 0,01	**0,67** ± 0,01	**0,57** ± 0,00	**0,63** ± 0,01	**0,67** ± 0,01	**0,59** ± 0,01
250	**0,53** ± 0,02	**0,53** ± 0,01	**0,59** ± 0,02	**0,50** ± 0,00	**0,56** ± 0,01	**0,60** ± 0,01	**0,54** ± 0,00
300	**0,46** ± 0,07	**0,46** ± 0,04	**0,45** ± 0,10	**0,43** ± 0,04	**0,49** ± 0,02	**0,53** ± 0,02	**0,49** ± 0,01
500	**0,30** ± 0,08	**0,34** ± 0,09	**0,32** ± 0,09	**0,35** ± 0,13	**0,36** ± 0,07	**0,41** ± 0,05	**0,41** ± 0,03
550	**0,24** ± 0,09	**0,29** ± 0,10	**0,27** ± 0,04	**0,27** ± 0,08	**0,32** ± 0,12	**0,42** ± 0,08	**0,35** ± 0,04
600	**0,18** ± 0,09	**0,24** ± 0,11	**0,23** ± 0,08	**0,23** ± 0,07	**0,29** ± 0,16	**0,36** ± 0,05	**0,31** ± 0,05

Tableau A.2 - *Evolution relative des propriétés mécaniques en fonction de la température : (a) Résistance en compression ; (b) Résistance en traction*

(a)

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,06	**1,00** ± 0,03	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,13	**1,00** ± 0,08	**1,00** ± 0,06
200	**0,96** ± 0,13	**0,98** ± 0,11	**0,99** ± 0,05	**0,93** ± 0,08	**1,00** ± 0,03	**0,98** ± 0,02	**0,91** ± 0,21
400	**0,94** ± 0,13	**1,07** ± 0,12	**0,95** ± 0,06	**0,58** ± 0,09	**0,99** ± 0,07	**1,05** ± 0,12	**0,88** ± 0,15
600	**0,51** ± 0,08	**0,81** ± 0,07	**0,75** ± 0,06	**0,46** ± 0,05	**0,91** ± 0,14	**0,69** ± 0,12	**0,80** ± 0,05
800	**0,36** ± 0,18	**0,65** ± 0,14	**0,72** ± 0,11	**0,24** ± 0,22	**0,78** ± 0,09	**0,43** ± 0,13	**0,51** ± 0,04

(b)

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**1,00** ± 0,08	**1,00** ± 0,07	**1,00** ± 0,12	**1,00** ± 0,05	**1,00** ± 0,16	**1,00** ± 0,05	**1,00** ± 0,06
200	**1,00** ± 0,06	**1,06** ± 0,07	**0,97** ± 0,08	**0,78** ± 0,05	**0,94** ± 0,13	**0,93** ± 0,11	**1,00** ± 0,11
400	**0,84** ± 0,09	**0,69** ± 0,05	**1,11** ± 0,15	**0,21** ± 0,12	**0,92** ± 0,18	**0,79** ± 0,16	**0,92** ± 0,06
600	**0,48** ± 0,12	**0,55** ± 0,11	**0,90** ± 0,14	**0,13** ± 0,09	**0,71** ± 0,09	**0,51** ± 0,15	**0,61** ± 0,05
800	**0,44** ± 0,12	**0,49** ± 0,10	**0,49** ± 0,15	**0,08** ± 0,08	**0,61** ± 0,11	**0,27** ± 0,09	**0,37** ± 0,13

Tableau A.3 - *Evolution relative de la vitesse des ondes P en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,03	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,02	**1,00** ± 0,02
200	**1,00** ± 0,01	**0,94** ± 0,02	**1,04** ± 0,02	**0,73** ± 0,04	**0,98** ± 0,01	**0,97** ± 0,01	**0,89** ± 0,02
400	**0,86** ± 0,03	**0,67** ± 0,02	**0,94** ± 0,04	**0,39** ± 0,03	**0,75** ± 0,01	**0,76** ± 0,01	**0,68** ± 0,02
600	**0,66** ± 0,02	**0,54** ± 0,02	**0,67** ± 0,04	**0,34** ± 0,04	**0,64** ± 0,01	**0,55** ± 0,01	**0,50** ± 0,03
800	**0,50** ± 0,04	**0,50** ± 0,02	**0,59** ± 0,05	**0,30** ± 0,04	**0,56** ± 0,02	**0,40** ± 0,02	**0,36** ± 0,06

Tableau A.4 - *Evolution relative du module d'élasticité dynamique en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**
200	**0,99**	**0,89**	**1,08**	**0,53**	**0,96**	**0,93**	**0,79**
400	**0,74**	**0,45**	**0,89**	**0,15**	**0,57**	**0,57**	**0,46**
600	**0,44**	**0,29**	**0,45**	**0,11**	**0,41**	**0,30**	**0,25**
800	**0,25**	**0,25**	**0,34**	**0,09**	**0,32**	**0,16**	**0,13**

Tableau A.5 - *Evolution de l'augmentation de la porosité totale en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00	**0,00** ± 0,00
200	**0,35** ± 0,08	**0,35** ± 0,11	**0,89** ± 0,18	**0,44** ± 0,00	**0,07** ± 0,01	**0,17** ± 0,05	**0,49** ± 0,49
400	**1,44** ± 0,45	**1,74** ± 0,47	**1,36** ± 0,01	**2,61** ± 0,02	**1,27** ± 0,26	**1,74** ± 0,05	**2,81** ± 0,52
600	**3,10** ± 0,39	**2,70** ± 0,60	**1,29** ± 0,18	**4,25** ± 0,33	**2,52** ± 0,08	**3,68** ± 0,67	**3,84** ± 0,18

Tableau A.6 - *Evolution relative de la perte de masse en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00	**0,0** ± 0,00
200	**0,1** ± 0,01	**0,1** ± 0,01	**0,1** ± 0,02	**0,1** ± 0,02	**0,1** ± 0,01	**0,1** ± 0,02	**0,1** ± 0,03
400	**0,3** ± 0,01	**0,1** ± 0,02	**0,2** ± 0,06	**1,7** ± 0,11	**0,2** ± 0,02	**0,4** ± 0,03	**0,2** ± 0,03
600	**0,7** ± 0,11	**0,2** ± 0,03	**0,4** ± 0,03	**2,8** ± 0,12	**0,4** ± 0,10	**0,8** ± 0,10	**0,5** ± 0,04
800	**10,2** ± 0,82	**9,2** ± 0,52	**0,5** ± 0,05	**9,1** ± 0,85	**9,0** ± 0,62	**9,6** ± 1,08	**9,9** ± 0,78

Tableau A.7 - *Evolution relative de la masse volumique en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,01
200	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,00	**0,99** ± 0,01	**1,00** ± 0,01	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,00
400	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,00	**0,99** ± 0,01	**1,00** ± 0,00	**1,00** ± 0,00	**0,99** ± 0,00
600	**0,99** ± 0,00	**0,99** ± 0,00	**1,00** ± 0,00	**0,97** ± 0,00	**0,98** ± 0,00	**0,97** ± 0,01	**0,98** ± 0,00

Tableau A.8 - *Evolution du coefficient d'absorption d'eau par capillarité en fonction de la température*

T [°C]	MA	LS	GR	EUV	MI	MX	SA
20	**23** ± 6	**48** ± 3	**50** ± 1	**73** ± 5	**224** ± 15	**209** ± 11	**73** ± 15
400	**30**	**59**	**59**	**113**	**241**	**256**	**126**
600	**52**	**70**	**68**	**183**	**276**	**342**	**138**

Tableau B.1 - *Evolution relative de la résistance en compression après des cycles de gel-dégel*

	S_R = 40 %		S_R = 80 %	
	N	R_C relatif	N	R_C relatif
MA	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**0,51** ± 0,26	26	**0,97** ± 0,08
	100	**0,76** ± 0,14	52	**1,03** ± 0,10
	150	**0,73** ± 0,16	82	**0,86** ± 0,16
	200	**0,86** ± 0,16	150	**0,88** ± 0,14
	250	**0,54** ± 0,22	250	**0,94** ± 0,11
	300	**0,74** ± 0,22	360	**0,93** ± 0,08
	320	**0,84** ± 0,18		

	S_R = 90 %		S_R = 95 %	
	N	R_C relatif	N	R_C relatif
LS	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**0,88** ± 0,32	26	**0,90** ± 0,18
	100	**1,01** ± 0,28	52	**1,00** ± 0,06
	150	**1,04** ± 0,11	84	**0,99** ± 0,20
	200	**1,12** ± 0,13	150	**1,01** ± 0,05
	250	**1,07** ± 0,05	250	**1,13** ± 0,05
	300	**1,06** ± 0,29	360	**0,96** ± 0,06
	320	**1,34** ± 0,06		

	S_R = 60 %	
	N	R_C relatif
GR	0	**1,00**
	12	**0,95** ± 0,09
	24	**0,96** ± 0,11
	52	**0,99** ± 0,05
	80	**0,97** ± 0,09
	112	**0,84** ± 0,10
	164	**0,79** ± 0,15

	S_R = 60 %	
	N	R_C relatif
EUV	0	**1,00**
	6	**0,92** ± 0,09
	12	**0,88** ± 0,06
	22	**0,93** ± 0,10
	34	**0,93** ± 0,13
	52	**0,91** ± 0,09
	82	**0,83** ± 0,15

	S_R = 95 %	
	N	R_C relatif
MI	0	**1,00**
	5	**0,94** ± 0,08
	10	**0,82** ± 0,08
	15	**0,83** ± 0,08
	20	**0,85** ± 0,08
	25	**0,72** ± 0,10
	30	**0,70** ± 0,10

	S_R = 80 %	
	N	R_C relatif
MX	0	**1,00**
	5	**0,89** ± 0,33
	10	**0,99** ± 0,10
	15	**0,98** ± 0,10
	20	**0,98** ± 0,10
	25	**1,01** ± 0,10
	30	**0,99** ± 0,10

	S_R = 59 %		S_R = 73 %	
	N	R_C relatif	N	R_C relatif
SA	0	**1,00**	0	**1,00**
	10	**0,93** ± 0,21	30	**0,97** ± 0,14
	20	**0,97** ± 0,14	40	**0,72** ± 0,18
	30	**0,88** ± 0,15	50	**0,73** ± 0,09
	40	**0,83** ± 0,08		
	50	**0,92** ± 0,21		
	60	**0,74** 0,18		
	150	**0,95** 0,07		

Tableau B.2 - *Evolution relative de la résistance en traction après des cycles de gel-dégel*

	S_R = 80 %	
	N	R_T relatif
MA	0	**1,00**
	26	**0,89** ± 0,07
	52	**0,88** ± 0,11
	82	**0,79** ± 0,15
	150	**0,90** ± 0,12
	250	**0,91** ± 0,06
	380	**0,87** ± 0,08

	S_R = 95 %	
	N	R_T relatif
LS	0	**1,00**
	26	**0,88** ± 0,11
	52	**0,84** ± 0,05
	84	**0,94** ± 0,11
	150	**0,86** ± 0,05
	250	**0,90** ± 0,06
	360	**0,88** ± 0,08

	S_R = 60 %	
	N	R_T relatif
GR	0	**1,00**
	12	**0,93** ± 0,06
	24	**0,85** ± 0,06
	52	**0,89** ± 0,08
	80	**0,86** ± 0,11
	112	**0,83** ± 0,12
	164	**0,79** ± 0,04

	S_R = 60 %	
	N	R_T relatif
EUV	0	**1,00**
	6	**0,82** ± 0,06
	12	**0,80** ± 0,13
	22	**0,76** ± 0,05
	34	**0,73** ± 0,09
	52	**0,75** ± 0,10
	82	**0,62** ± 0,06

	S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	R_T relatif	N	R_T relatif
MI	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**0,93** ± 0,03	4	**0,87** ± 0,04
	12	**0,92** ± 0,05	12	**0,88** ± 0,09
	18	**0,89** ± 0,10	18	**0,82** ± 0,07
	40	**0,95** ± 0,07	40	**0,85** ± 0,09
	70	**0,93** ± 0,07	70	**0,78** ± 0,07
	110	**0,79** ± 0,09	110	**0,73** ± 0,09

	S_R = 70 %		S_R = 90 %	
	N	R_T relatif	N	R_T relatif
MX	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**0,91** ± 0,03	4	**0,84** ± 0,03
	10	**0,92** ± 0,03	10	**0,80** ± 0,06
	18	**0,88** ± 0,09	18	**0,70** ± 0,06
	32	**0,86** ± 0,06	32	**0,62** ± 0,08
	56	**0,96** ± 0,07	56	**0,63** ± 0,07
	80	**0,84** ± 0,06	80	**0,49** ± 0,11

	S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	R_T relatif	N	R_T relatif
SA	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**0,90** ± 0,03	4	**0,82** ± 0,03
	10	**0,92** ± 0,04	10	**0,81** ± 0,05
	18	**0,82** ± 0,02	18	**0,77** ± 0,03
	26	**0,86** ± 0,07	26	**0,65** ± 0,04
	40	**0,67** ± 0,10	40	**0,42** ± 0,08

Tableau B.3 - *Evolution relative de la vitesse des ondes P après des cycles de gel-dégel*

	S_R = 40 %		S_R = 80 %	
	N	V_P relatif	N	V_P relatif
MA	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**0,95** ± 0,02	26	**0,98** ± 0,01
	100	**0,98** ± 0,03	52	**0,97** ± 0,01
	150	**0,96** ± 0,02	82	**0,98** ± 0,01
	200	**0,96** ± 0,01	150	**0,98** ± 0,02
	250	**0,96** ± 0,02	250	**0,95** ± 0,02
	300	**0,94** ± 0,02	380	**0,92** ± 0,01
	320	**0,93** ± 0,02		

	S_R = 90 %		S_R = 95 %	
	N	V_P relatif	N	V_P relatif
LS	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**0,95** ± 0,02	26	**0,97** ± 0,02
	100	**0,93** ± 0,01	52	**0,97** ± 0,02
	150	**0,93** ± 0,03	84	**0,95** ± 0,03
	200	**0,93** ± 0,01	150	**0,95** ± 0,02
	250	**0,93** ± 0,01	250	**0,92** ± 0,02
	300	**0,90** ± 0,04	360	**0,90** ± 0,01
	320	**0,91** ± 0,01		

	S_R = 60 %	
	N	V_P relatif
GR	0	**1,00**
	12	**1,00** ± 0,04
	24	**0,99** ± 0,03
	52	**0,99** ± 0,01
	80	**0,98** ± 0,02
	112	**0,98** ± 0,02
	164	**0,96** ± 0,03

	S_R = 60 %	
	N	V_P relatif
EUV	0	**1,00**
	6	**0,97** ± 0,02
	12	**0,94** ± 0,03
	22	**0,92** ± 0,03
	34	**0,91** ± 0,02
	52	**0,88** ± 0,01
	82	**0,85** ± 0,03

	S_R = 80 %		S_R = 90 %		S_R = 95 %	
	N	V_P relatif	N	V_P relatif	N	V_P relatif
MI	0	**1,00**	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**1,00** ± 0,00	4	**0,98** ± 0,01	5	**0,93** ± 0,02
	12	**0,99** ± 0,01	12	**0,97** ± 0,01	10	**0,91** ± 0,05
	18	**0,98** ± 0,01	18	**0,98** ± 0,01	15	**0,87** ± 0,02
	40	**0,98** ± 0,01	40	**0,97** ± 0,01	20	**0,85** ± 0,03
	70	**0,99** ± 0,00	70	**0,95** ± 0,01	25	**0,87** ± 0,03
	110	**0,96** ± 0,02	110	**0,96** ± 0,01	30	**0,80** ± 0,06

	S_R = 70 %		S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	V_P relatif	N	V_P relatif	N	V_P relatif
MX	0	**1,00**	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**0,98** ± 0,01	5	**1,00** ± 0,07	4	**0,95** ± 0,01
	10	**0,98** ± 0,01	10	**0,98** ± 0,09	10	**0,93** ± 0,01
	18	**0,98** ± 0,02	15	**0,98** ± 0,07	18	**0,80** ± 0,02
	32	**0,97** ± 0,01	20	**0,98** ± 0,06	32	**0,67** ± 0,02
	56	**0,97** ± 0,02	25	**0,97** ± 0,02	56	**0,65** ± 0,02
	80	**0,96** ± 0,01	30	**0,96** ± 0,06	80	**0,01** ± 0,00

	S_R = 59 %		S_R = 73 %		S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	V_P relatif	N	V_P relatif	N	V_P relatif	N	V_P relatif
SA	0	**1,00**	0	**1,00**	0	**1,00**	0	**1,00**
	10	**0,99** ± 0,03	30	**0,97** ± 0,02	4	**0,94** ± 0,01	4	**0,92** ± 0,01
	20	**0,98** ± 0,02	40	**1,00** ± 0,02	10	**0,84** ± 0,00	10	**0,84** ± 0,04
	30	**0,98** ± 0,02	50	**0,99** ± 0,01	18	**0,76** ± 0,03	18	**0,72** ± 0,06
	40	**0,99** ± 0,01	60	**0,95** ± 0,05	26	**0,76** ± 0,03	26	**0,54** ± 0,02
	50	**0,99** ± 0,02			40	**0,72** ± 0,05	40	**0,01** ± 0,00
	60	**0,99** ± 0,03						
	70	**0,97** ± 0,02						
	150	**0,93** ± 0,01						

Tableau B.4 - *Evolution relative de la porosité totale après des cycles de gel-dégel*

	S_R = 40 %		S_R = 80 %	
	N	N_T relatif	N	N_T relatif
MA	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**1,09** ± 0,02	26	**1,03** ± 0,01
	100	**1,14** ± 0,03	52	**1,02** ± 0,01
	150	**1,08** ± 0,02	82	**1,04** ± 0,02
	200	**1,05** ± 0,02	150	**1,04** ± 0,01
	250	**1,03** ± 0,02	250	**1,04** ± 0,01
	300	**1,07** ± 0,02	360	**1,05** ± 0,02
	320	**1,07** ± 0,02		

	S_R = 90 %		S_R = 95 %	
	N	N_T relatif	N	N_T relatif
LS	0	**1,00**	0	**1,00**
	50	**1,01** ± 0,03	26	**1,02** ± 0,01
	100	**1,06** ± 0,03	52	**1,02** ± 0,01
	150	**0,98** ± 0,03	84	**1,02** ± 0,01
	200	**0,95** ± 0,04	150	**1,03** ± 0,01
	250	**1,04** ± 0,03	250	**1,03** ± 0,01
	300	**0,99** ± 0,03	360	**1,04** ± 0,02
	320	**0,97** ± 0,03		

	S_R = 60 %	
	N	N_T relatif
GR	0	**1,00**
	12	**1,01** ± 0,01
	24	**1,02** ± 0,00
	52	**1,02** ± 0,01
	80	**1,02** ± 0,01
	112	**1,02** ± 0,00
	164	**1,03** ± 0,01

	S_R = 60 %	
	N	N_T relatif
EUV	0	**1,00**
	6	**1,01** ± 0,01
	12	**1,01** ± 0,01
	22	**1,02** ± 0,01
	34	**1,01** ± 0,02
	52	**1,03** ± 0,01
	82	**1,05** ± 0,01

	S_R = 95 %	
	N	N_T relatif
MI	0	**1,00**
	5	**1,02** ± 0,01
	10	**1,02** ± 0,01
	15	**1,03** ± 0,01
	20	**1,01** ± 0,01
	25	**1,03** ± 0,01
	30	**1,04** ± 0,01

	S_R = 80 %	
	N	N_T relatif
MX	0	**1,00**
	5	**0,98** ± 0,01
	10	**0,98** ± 0,01
	15	**0,99** ± 0,02
	20	**0,98** ± 0,03
	25	**0,99** ± 0,01
	30	**1,01** ± 0,01

	S_R = 59 %		S_R = 73 %	
	N	N_T relatif	N	N_T relatif
SA	0	**1,00**	0	**1,00**
	10	**1,01** ± 0,02	30	**1,03** ± 0,02
	20	**1,02** ± 0,02	40	**1,02** ± 0,02
	30	**1,03** ± 0,02	50	**1,01** ± 0,02
	40	**1,03** ± 0,02		
	50	**1,00** ± 0,02		
	60	**1,03** 0,02		
	150	**0,99** 0,02		

Tableau B.5 - *Evolution relative du module d'élasticité dynamique et statique après des cycles de gel-dégel*

Code	E_{stat} relatif	E_{dyn} relatif
	S_R = 40 %	
MA	1,00	1,00
	0,93	0,84
	0,87	0,84
	0,88	0,83
	0,85	0,82
	0,89	0,84
	0,93	0,81
	0,93	0,80
	S_R = 90 %	
LS	1,00	1,00
	1,01	0,95
	0,99	0,88
	1,01	0,91
	0,99	0,93
	0,97	0,88
	1,03	0,88
	1,02	0,91
	S_R = 60 %	
GR	1,00	1,00
	0,97	0,98
	0,97	0,96
	0,93	0,93
	S_R = 60 %	
EUV	1,00	1,00
	0,95	0,88
	0,86	0,88
	0,66	0,73

Code	E_{stat} relatif	E_{dyn} relatif
	S_R = 95 %	
MI	1,00	1,00
	0,86	0,86
	0,73	0,83
	0,78	0,73
	0,72	0,70
	0,85	0,76
	0,67	0,73
	S_R = 80 %	
MX	1,00	1,00
	0,99	0,95
	0,91	0,90
	0,91	0,92
	0,78	0,88
	0,81	0,83
	0,80	0,81
	S_R = 59 %	
SA	1,00	1,00
	0,89	0,96
	0,90	0,97
	0,89	0,95
	0,95	0,96
	0,96	1,00
	0,86	0,93
	0,93	0,89
	S_R = 73 %	
	1,00	1,00
	0,82	0,85
	0,92	0,87
	0,89	0,92

Tableau B.6 - *Evolution relative de la perte de masse après des cycles de gel-dégel*

Code	S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	m relatif	N	m relatif
MX	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**1,00** ± 0,00	4	**1,00** ± 0,00
	10	**1,00** ± 0,00	10	**1,00** ± 0,00
	18	**1,00** ± 0,00	18	**0,99** ± 0,01
	32	**1,00** ± 0,00	32	**0,99** ± 0,01
	56	**1,00** ± 0,00	56	**0,98** ± 0,02
	80	**1,00** ± 0,00	80	**0,87** ± 0,03

Code	S_R = 80 %		S_R = 90 %	
	N	m relatif	N	m relatif
SA	0	**1,00**	0	**1,00**
	4	**1,00** ± 0,00	4	**1,00** ± 0,00
	10	**1,00** ± 0,00	10	**1,00** ± 0,00
	18	**1,00** ± 0,00	18	**0,99** ± 0,02
	26	**0,99** ± 0,01	26	**0,88** ± 0,08
	40	**0,98** ± 0,02	40	**0,75** ± 0,12