

Université Lille 1 – Sciences et Technologies
Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107)
Ecole Doctorale régionale Sciences Pour l'Ingénieur Lille
Nord-de-France

Année 2014 – N° d'ordre : 41617

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Lille 1 – Sciences et Technologies
Discipline : Génie Civil

Présentée par

Qier WU

**Isothermes de désorption de matériaux cimentaires :
étude d'un protocole accéléré et estimation du VER**

Soutenue le 8 décembre 2014 devant le jury composé de :

Mme. Myriam CARCASSES (Présidente du jury)

M. Abdelhafid KHELIDJ (Rapporteur)

M. Farid BENBOUDJEMA (Rapporteur)

Mme. Catherine A. DAVY (Membre)

M. Stéphane POYET (Membre)

M. Xavier BOURBON (Membre)

M. Thomas ROUGELOT (Co-encadrant)

M. Nicolas BURLION (Directeur de thèse)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jian-Fu Shao, qui m'a accueilli au sein du Laboratoire de Mécanique de Lille.

J'adresse mes remerciements à mon directeur de thèse Nicolas Burlion, qui a partagé avec moi son goût pour la recherche, ses connaissances et son expérience.

Je remercie également mon encadrant Thomas Rougelot, pour son soutien et ses conseils dans la réalisation de ce travail, ainsi que pour le temps qu'il y a consacré.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du jury de thèse, et en particulier Monsieur Abdelhafid Khelidj et Monsieur Farid Benboudjema qui ont accepté la tâche ardue d'être rapporteurs. Je remercie Madame Myriam Carcassés, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie beaucoup Jean-Pierre Parent et Jean Secq, pour le soutien technique et logistique qu'ils m'ont donné durant la réalisation d'expérience.

Je remercie tous mes collègues et amis pour leur encouragement et leur aide, et en particulier Shouyi Xie, Hamid Ghorbanbeigi, Emma Lanoye, Franck Agostini, Yun Jia, Zaobao Liu, Wanqing Shen, Xiaoting Chen, Minyao Li, Yue Liang et tous les autres dont la place manque ici pour les citer.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude à ma famille pour leur confiance et leur soutien.

Résumé

Dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs en France par l'Andra, l'évaluation et la prédiction de la durabilité des structures en béton nécessitent la connaissance des isothermes de désorption des bétons. L'objectif de cette étude est de développer un protocole expérimental accéléré pour obtenir des isothermes de désorption de matériaux cimentaires plus rapidement et d'estimer la taille du Volume Élémentaire Représentatif (VER) liée à l'obtention des isothermes des bétons. Afin de garantir que les résultats expérimentaux puissent être considérés comme statistiquement représentatifs, une grande quantité de disques de trois épaisseurs différentes (1 mm, 2 mm et 3 mm) ont été désaturés. L'effet de l'épaisseur de disque et de la condition de maturation sur la cinétique de désaturation et sur l'isotherme de désorption est analysé. L'influence de la distribution de granulats sur la teneur en eau et sur le degré de saturation des disques minces est étudiée à l'aide d'une technique de microtomographie par rayons X. Une méthode d'analyse statistique est proposée pour estimer le VER lié à l'obtention des isothermes de désorption. Les déformations diamétrales de disques de chaque matériau sont également mesurées au cours de l'expérience de désorption. Un protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide est mis en œuvre et met en évidence l'existence d'une hystérésis entre désorption et adsorption.

Mots-clés : matériaux cimentaires, protocole expérimental accéléré, effet de taille, isothermes de désorption, VER

Abstract

In the framework of French radioactive waste management and storage, the durability evaluation and prediction of concrete structures requires the knowledge of desorption isotherm of concrete. The aim of the present study is to develop an accelerated experimental method to obtain desorption isotherm of cementitious materials more quickly and to estimate the Representative Volume Element (RVE) size related to the desorption isotherm of concrete. In order to ensure that experimental results can be statistically considered representative, a great amount of sliced samples of cementitious materials with three different thicknesses (1 mm, 2 mm and 3 mm) have been de-saturated. The effect of slice thickness and the curing condition on the mass variation kinetics and the desorption isotherms is analyzed. The influence of the aggregate distribution on the water content and the water saturation degree is also analyzed. A method based on statistical analysis of water content and water saturation degree is proposed to estimate the RVE for water desorption experiment of concrete. The evolution of shrinkage with relative humidity is also followed for each material during the water desorption experiment. A protocol of cycle of rapid desaturation-resaturation is applied and shows the existence of hysteresis between desorption and adsorption.

Keywords: cementitious materials, accelerated experimental method, size effect, desorption isotherm, RVE

Table des matières

Résumé	3
Abstract	4
Table des matières	5
Introduction générale	8
Chapitre 1 – Etude bibliographique	13
Introduction	13
1.1 Caractéristiques microstructurales et physico-chimiques des matériaux cimentaires .	13
1.1.1 Compositions des ciments	14
1.1.2 Hydratation du ciment Portland	15
1.1.3 Structure de CSH.....	16
1.1.4 Porosité et distribution de porosité.....	18
1.1.5 Interface pâte/granulat.....	22
1.1.6 Etat de l’eau dans les matériaux cimentaires	24
1.1.7 Transfert d’humidité par perméation.....	25
1.1.8 Transfert diffusif d’humidité	27
1.2 Caractérisation hydrique des matériaux cimentaires.....	29
1.2.1 Séchage des matériaux cimentaires.....	30
1.2.2 Principe des isothermes de sorption de vapeur d’eau	31
1.2.3 Méthodes expérimentales d’obtention des isothermes.....	33
1.2.4 Retrait de dessiccation.....	37
1.2.5 Effet de la carbonatation sur l’isotherme	38
1.3 Problématique de représentativité des échantillons	41
1.3.1 Définition du VER.....	41
1.3.2 Méthodes d’estimation d’un VER.....	42
1.3.3 VER et matériaux cimentaires.....	43
Conclusions partielles	45
Chapitre 2 – Protocole accéléré : description et tests préliminaires	47
Introduction	47
2.1 Matériaux étudiés	47
2.1.1 Bétons « de référence » Andra	47
2.1.2 Pâtes de ciment et mortiers.....	49
2.2 Fabrication des échantillons	49

2.2.1	Coulage des matériaux	49
2.2.2	Maturation des matériaux	50
2.2.3	Carottage des bétons.....	51
2.2.4	Sciage des disques	51
2.3	Description du protocole expérimental accéléré	52
2.3.1	Choix de température	52
2.3.2	Installation expérimentale	53
2.3.3	Mesure de masse des disques	54
2.3.4	Mesure de déformation des disques	54
2.3.5	Processus de désaturation.....	55
2.3.6	Processus de resaturation	56
2.3.7	Mesure de la porosité accessible à l'eau	56
2.3.8	Distribution de porosité par porosimétrie au mercure.....	56
2.3.9	Acquisition microtomographique	57
2.4	Tests préliminaires.....	58
2.4.1	Mesure de masse initiale de l'échantillon saturé.....	58
2.4.2	Effet de l'épaisseur sur la maturation et la désaturation	59
2.4.3	Resaturation des disques	62
2.4.4	Effet du sens de sciage	64
	Conclusions partielles	66
Chapitre 3 – Désorption du béton CEM I : validation du protocole et estimation du VER.....		67
	Introduction	67
3.1	Rappel du protocole expérimental.....	68
3.2	Cinétique de désaturation du béton CEM I	70
3.2.1	Cinétique de désaturation de l'expérience TS	70
3.2.2	Cinétique de désaturation de l'expérience PS	75
3.2.3	Comparaison des cinétiques de désaturation avec les résultats précédents	78
3.3	Teneur en eau du béton CEM I.....	79
3.4	Isotherme de désorption du béton CEM I	81
3.4.1	Isotherme de désorption à partir de l'expérience TS.....	81
3.4.2	Isotherme de désorption à partir de l'expérience PS.....	82
3.4.3	Comparaison des isothermes de désorption avec les résultats précédents	83
3.4.4	Effet de l'état initial : correction de l'isotherme à partir de l'expérience PS	84
3.4.5	Estimation de l'isotherme de désorption rapide	85
3.5	Etude de la distribution de porosité du béton CEM I.....	87
3.5.1	Caractérisation de la distribution de porosité par intrusion de mercure.....	87
3.5.2	Caractérisation de la distribution de porosité par désorption	88

3.6 Distribution spatiale de teneur en eau du béton CEM I	90
3.7 Distribution spatiale de degré de saturation en eau du béton CEM I.....	95
3.8 Influence de la distribution de granulats	97
3.8.1 Estimation de la distribution de granulats par microtomographie	97
3.8.2 Influence de la distribution de granulats sur la teneur en eau	101
3.8.3 Influence de la distribution de granulats sur le degré de saturation en eau.....	104
3.9 Estimation du VER lié à l'isotherme de désorption.....	106
3.9.1 Estimation du VER basé sur la teneur en eau	107
3.9.2 Estimation du VER basé sur le degré de saturation en eau	115
Conclusions partielles	120
Chapitre 4 – Désorption et adsorption sur matériaux cimentaires : isothermes, retraits et cycles.....	123
Introduction	123
4.1 Expérience de désorption du béton CEM V	124
4.2 Expérience de désorption des pâtes de ciment C05 et C08.....	129
4.3 Expérience de désorption des mortiers M05 et M08.....	133
4.4 Retrait des matériaux cimentaires	137
4.4.1 Retrait des bétons CEM I et CEM V	137
4.4.2 Retrait des pâtes de ciment C05 et C08.....	139
4.4.3 Retrait des mortiers M05 et M08	140
4.5 Cycles de désaturation-resaturation rapide	142
Conclusions partielles	148
Conclusions générales et perspectives	151
Références bibliographiques.....	155
Annexe 1 – Evolution de teneur en eau du béton CEM I	164
Annexe 2 – Evolution de saturation en eau du béton CEM I.....	167
Annexe 3 – Protocole d'expérience de désorption du béton CEM I.....	170

Introduction générale

La gestion des déchets nucléaires est confiée à l'Agence Nationale de gestion des Déchets RadioActifs (Andra) en France. L'une des missions de cette agence est de concevoir un stockage de déchets radioactifs à vie longue et d'évaluer sa faisabilité et sa sûreté. Sur la base de l'analyse des risques recensés sur le stockage, l'une des fonctions de sûreté est de confiner les substances radioactives contenues dans les déchets, de manière à se prémunir contre le risque de dispersion, ce qui est assuré par les conteneurs et par un ensemble de dispositions en cas d'accident d'exploitation (chute, incendie).

Une solution de stockage envisagée est d'enfouir les déchets radioactifs à vie longue dans un stockage constitué de structures souterraines permettant de les isoler et de confiner la radioactivité sur des durées nécessaires pour sa décroissance. La Fig. I. 1 Présente le concept de stockage pour les déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL).

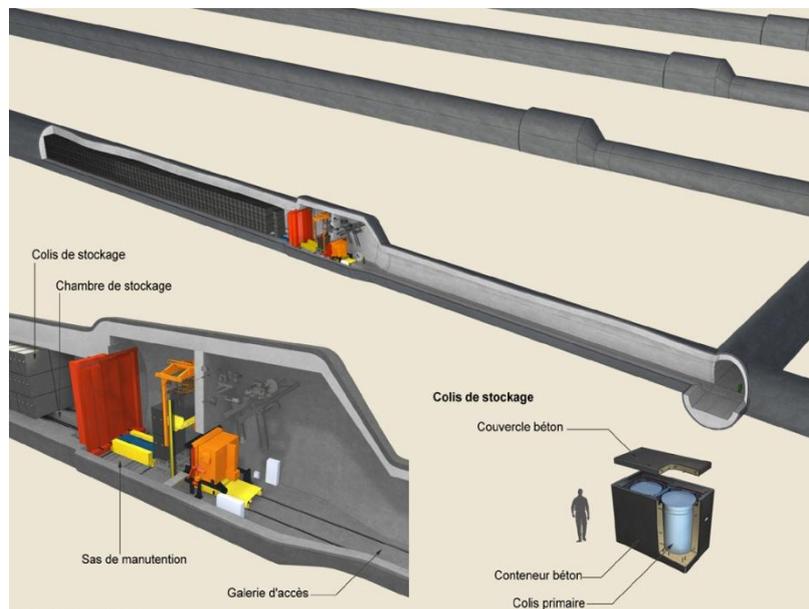


Fig. I. 1 : Représentation du concept de stockage pour les déchets de type MAVL [1]

Le choix des matériaux de la zone de stockage de déchets est un point fondamental. Les matériaux cimentaires seront très largement utilisés dans ces structures souterraines. En raison d'un important retour d'expérience issu des différentes études menées par l'Andra, le béton a été retenu comme matériau pour le conteneur (corps et couvercle) de stockage de déchets

MAVL (Fig. I. 2). Le béton est également utilisé dans certaines autres parties du stockage, tel qu'un massif de confinement en béton, placé vers la limite supérieure de la formation d'argilites, termine le scellement d'isolation du stockage (Fig. I. 3).

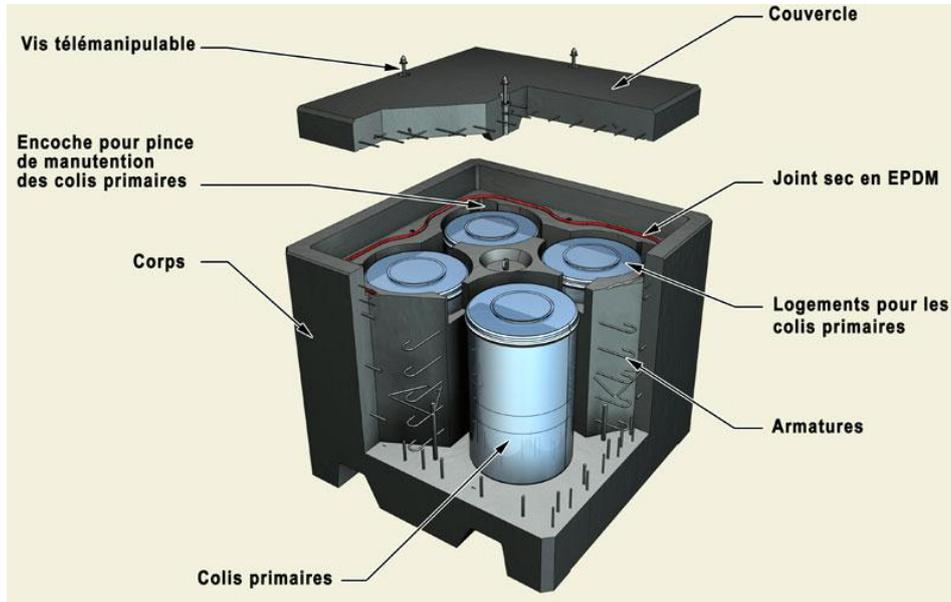


Fig. I. 2 : Conteneur de stockage de déchets MAVL en béton [1]

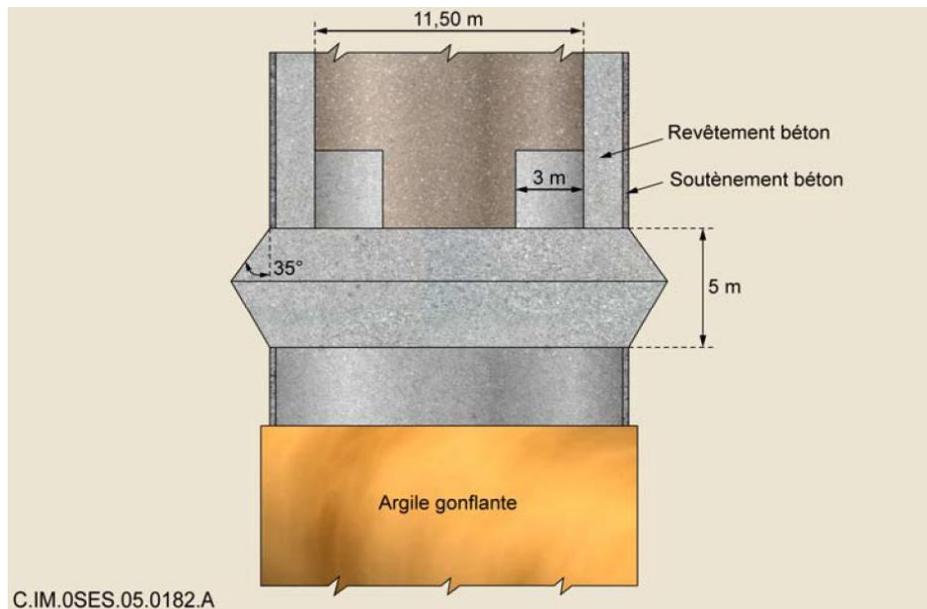


Fig. I. 3 : Massif d'ancrage en béton au sommet du noyau d'argile gonflante [1]

Le choix du béton assure une intégrité mécanique a minima séculaire au regard d'un éventuel retrait de colis. L'environnement alcalin réalisé par un béton apparaît globalement favorable à la limitation de relâchement de radionucléides vers le milieu géologique.

Concernant les propriétés spécifiques guidant vers telle formulation, les performances atteintes doivent répondre à tous les besoins pour le stockage en formation géologique. Les propriétés mécaniques des bétons nécessaires se situent dans la gamme des bétons de « hautes performances » (résistance en compression supérieures à 60 MPa). Ces propriétés physiques et chimiques ont été spécifiées pour aboutir à des formulations types, « de référence », répondant aux critères principaux de durabilité physique et chimique dans les conditions imposées par l'argilite du Callovo-Oxfordien et les conditions internes, telles que les radionucléides, la température et la ventilation.

Deux bétons de référence, l'un sur la base d'un ciment CEM I (nommé « CEM I ») et l'autre sur la base d'un ciment CEM V/A (nommé « CEM V ») [2, 3], servent soit directement, soit de base pour les études sur le comportement à long terme des composants du stockage de déchets MAVL. Ces deux bétons ont été formulés pour résister chimiquement et physiquement aux conditions de stockage. La différence de ciment employé modifie les propriétés initiales des bétons et a aussi des conséquences sur les aspects microstructuraux de chacun. Le ciment CEM I est principalement constitué de clinker. Le ciment CEM V/A est composé de laitier de hauts fourneaux et de cendres volantes, qui favorisent la réaction pouzzolanique, en substitution du clinker par rapport au ciment CEM I. Les composés pouzzolaniques peuvent réagir avec la chaux, ce qui conduit à une microstructure plus dense et des propriétés de transport plus faibles que celles du béton CEM I.

Au cours de la phase de réalisation des structures et des ouvrages, les processus associés à la désaturation et la resaturation des bétons, auront un impact sur le comportement des ouvrages. La création du stockage en souterrain (creusement des puits d'accès, ventilation...) entraînera une décharge hydraulique dans la couche géologique du Callovo-Oxfordien. Un nouvel état d'équilibre se manifesterà sous la forme d'une resaturation. Ces processus influenceront le comportement des bétons du stockage souterrain et s'étendront sur quelques milliers voire quelques dizaines de milliers d'années.

Afin de protéger l'environnement, la durabilité de ces structures doit être une préoccupation principale [4]. La durabilité est principalement déterminée par les effets combinés de divers processus physiques et chimiques, tels que le cycle de désaturation-resaturation, la carbonatation [5, 6] ou la pénétration des chlorures [7]. Il est largement reconnu que l'ensemble de ces processus dépendent du degré de saturation en eau du béton. En outre, l'évolution de la teneur en eau évaporable dans le béton peut provoquer

l'auto-dessiccation [8] due à l'hydratation du ciment et engendre le retrait au jeune âge [9, 10]. Le départ d'eau provoque les variations dimensionnelles. Il peut aussi engendrer la fissuration soit par gradient hydrique soit par incompatibilité de déformations entre pâte de ciment et granulat, par conséquent, modifie la microstructure du matériau. La saturation en eau a un impact sur les comportements mécaniques. L'eau seule peut également nuire à la durabilité et aux propriétés mécaniques des structures en béton (ex. par lixiviation). L'eau est un vecteur essentiel favorisant la pénétration d'agents agressifs au sein du matériau cimentaire. Par conséquent, l'évaluation des propriétés de rétention d'eau du béton est inévitablement nécessaire pour comprendre, prédire et améliorer la durabilité des structures en béton.

A température constante, les isothermes de sorption relient l'état de saturation en eau d'un matériau poreux à l'humidité relative de l'environnement, ce qui peut être obtenu par les expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau. Ces expériences permettent également l'évaluation des caractéristiques d'une structure de pores (porosité de CSH (silicate de calcium hydraté), surface spécifique, distribution de porosité et quantité de CSH [11]) et les propriétés de transport (coefficients de perméabilité et de diffusion [12]). Par conséquent, les expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau peuvent être considérées comme des outils essentiels pour l'évaluation et la prédiction de la durabilité.

En raison des différentes tailles, des orientations et des formes de granulats noyés dans la matrice de ciment, le béton démontre macroscopiquement une variabilité et une complexité très importantes. Afin de limiter l'effet de la variabilité importante entre les différents échantillons de béton, la meilleure méthode pour obtenir les isothermes de désorption de béton consiste à suivre les mêmes échantillons le long de tout le processus de désaturation, c'est-à-dire, en soumettant la même série d'échantillons initialement totalement saturés en eau à toutes les humidités relatives imposées. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de gaz-liquide-solide est très long lorsque l'expérience est effectuée avec des échantillons de grandes dimensions. Afin de réduire la durée d'expérience, de nombreux chercheurs ont choisi de suivre des échantillons différents pour différentes humidités relatives. Des échantillons de petite taille sont également utilisés dans les expériences de désorption et d'adsorption: des échantillons sous forme de disques minces, des échantillons broyés ou en poudre. En revanche, très peu d'études ont porté sur la détermination de Volume Élémentaire Représentatif (VER) associé du béton lié à l'isotherme de sorption, et plus généralement du processus de désaturation-resaturation. Nous souhaitons donc ici trouver le meilleur compromis entre représentativité du matériau et rapidité d'obtention d'une mesure fiable.

Les travaux présentés dans cette thèse se focalisent donc sur le développement d'un protocole expérimental accéléré pour obtenir des isothermes de sorption des matériaux cimentaires le plus fiable possible et sur l'estimation de la taille du VER liée au transfert d'eau dans le béton.

Le première partie aborde plus en détail l'étude bibliographique menée afin d'identifier clairement les aspects essentiels à prendre en considération. Fondé sur cette étude bibliographique et sur l'identification des besoins expérimentaux, le deuxième chapitre présente le protocole expérimental accéléré et les tests préliminaires menés pour développer ce protocole. Le troisième chapitre présente les résultats des isothermes du béton CEM I obtenus avec le protocole expérimental accéléré. Une méthode basée sur l'analyse statistique des données expérimentales de la teneur en eau et du degré de saturation en eau est également proposée pour estimer le VER lié à l'isotherme de désorption du béton. Enfin, le dernier chapitre présente les résultats des expériences de désorption sur d'autres matériaux cimentaires, tels que le béton CEM V, les pâtes de ciment C05 et C08, et les mortiers M05 et M08, ainsi que les résultats de retrait sur ces matériaux, afin de mettre en œuvre le protocole accéléré développé et d'analyser sa pertinence sur les autres matériaux. Un protocole de désaturation-resaturation cyclé et rapide est également présenté dans ce chapitre. Le manuscrit se termine alors par quelques conclusions et perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Introduction

L'objectif de cette thèse est de développer un protocole expérimental accéléré pour obtenir des isothermes de sorption de matériaux cimentaires plus fiables et de tenter d'estimer la taille du VER liée au transfert d'eau. L'acquisition des connaissances du comportement hydrique et de la détermination de la taille du VER du matériau cimentaire est donc nécessaire afin de bien réaliser cet objectif.

La première partie de l'étude bibliographique est consacrée aux caractéristiques microstructurales et physico-chimiques des matériaux cimentaires pour apporter des rappels sur les éléments concernant le transfert d'humidité au sein des matériaux cimentaires.

La seconde partie est consacrée plus en détails à la caractérisation hydrique des matériaux cimentaires afin de mieux comprendre le principe des isothermes de sorption de vapeur d'eau et les paramètres qui peuvent influencer l'obtention des isothermes au cours d'expériences de sorption.

Enfin, le VER et les méthodes pour estimer la taille du VER sont présentés dans la dernière partie.

1.1 Caractéristiques microstructurales et physico-chimiques des matériaux cimentaires

Les matériaux étudiés dans cette thèse sont les matériaux cimentaires, et plus spécialement les pâtes de ciment, les mortiers et les bétons. Un mélange de ciment et d'eau avec des proportions relatives en masse, fixées par le rapport E/C, constitue une pâte de ciment hydraté (ou pâte). Un mélange d'une pâte et de sable forment un mortier, et un mélange supplémentaire de mortier et de graviers donnent un béton. Eventuellement, des

adjuvants sont aussi associés pour fabriquer un béton. La Fig. 1. 1 montre la constitution du béton. Les granulats (graviers et sables) ajoutés modifient la texture et la structure des matériaux cimentaires et leurs domaines d'emploi.

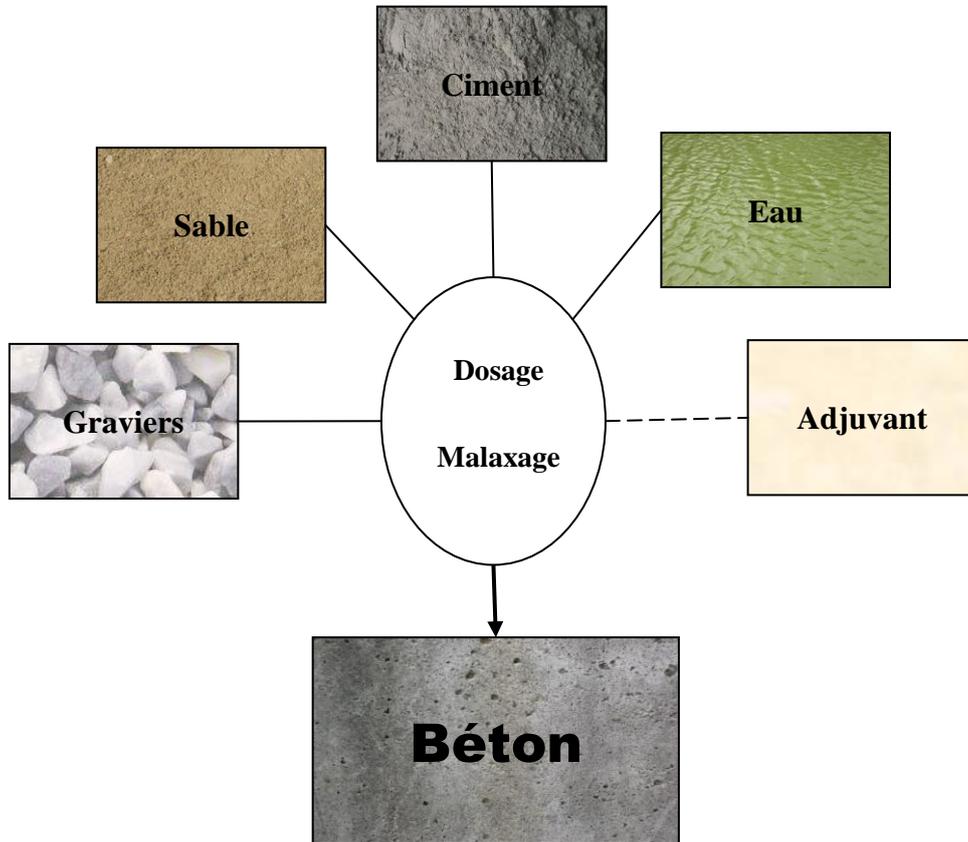


Fig. 1. 1 : Constitution du béton

1.1.1 Compositions des ciments

Les composants principaux des ciments actuels sont des oxydes : la chaux (CaO), la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3). La chaux est fournie par des roches calcaires et les autres oxydes par des argiles. Le ciment est obtenu par la cuisson à très haute température et le broyage d'un mélange de calcaires et d'argiles. Les étapes principales de la fabrication du ciment comprennent l'extraction, l'homogénéisation, le séchage et le broyage, la cuisson, le refroidissement et le broyage.

Des ajouts peuvent éventuellement être utilisés pour substituer une partie de ciment pour des raisons d'économies d'énergie ou d'amélioration des propriétés chimiques et physiques des matériaux, telles que les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes, les pouzzolanes, et la fumée de silice (Fig. 1. 2). Tous ces ajouts modifient la composition du ciment et ses

propriétés. Ils peuvent conférer aux matériaux cimentaires de meilleures maniabilité et compacité. Ils peuvent ainsi diminuer la chaleur d'hydratation et augmenter la durabilité par l'amélioration de la résistance chimique.

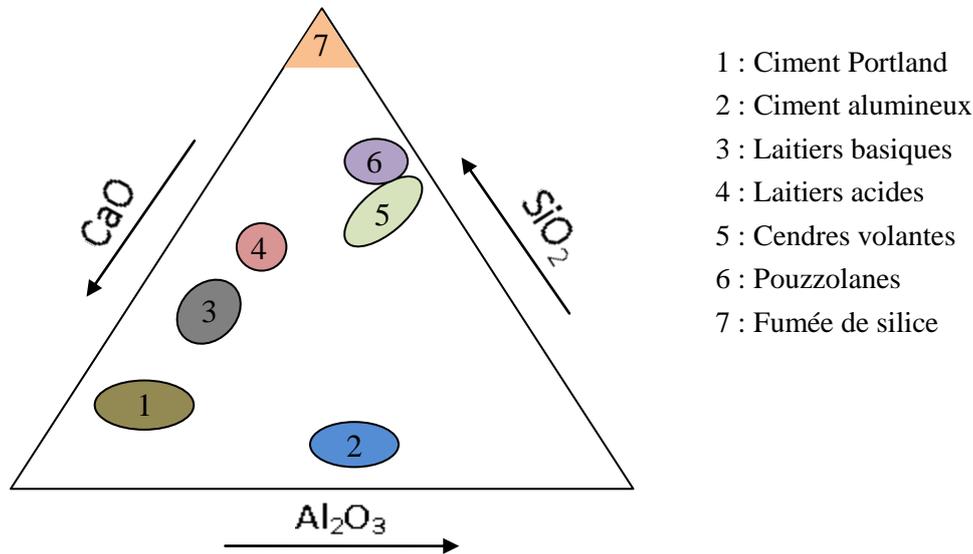


Fig. 1. 2 : Schéma triangulaire situant la nature chimique des différents types de ciments [13]

Les ciments peuvent être classés en cinq grandes familles d'après la Norme En-197-1-2000 : ciment Portland (noté CEM I), ciment Portland Composé (noté CEM II), ciment de haut fourneau (noté CEM III), ciment pouzzolanique (noté CEM IV), ciment aux laitiers et aux cendres (noté CEM V).

Le ciment Portland est un mélange de clinker et de gypse broyés finement. La composition principale de clinker est en moyenne la suivante : 50 à 65% de silicate tricalcique Ca_3SiO_5 (Alite, noté C_3S), 15 à 20% de silicate bicalcique Ca_2SiO_4 (Bélite, noté C_2S), 5 à 15% d'aluminate tricalcique (Aluminate, noté C_3A) et 5 à 10% de Ferro-aluminate tétracalcique $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (Ferrite, noté C_4AF). Chaque oxyde est décrit par une lettre : $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ et $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$.

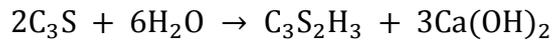
1.1.2 Hydratation du ciment Portland

Lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau, la présence de l'eau engendre une hydratation de ses constituants. L'hydratation du ciment commence donc dès le gâchage. Un mécanisme de dissolution-précipitation a été proposé par Le Châtelier en 1887 [14]. Lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment anhydre, les composés anhydres vont se dissoudre

progressivement et se retrouver sous forme d'ions (ions calcium, silicate, aluminat, hydroxyle et sulfate). Ils vont saturer la solution et provoquer la précipitation des hydrates lorsque la concentration ionique dépassera le produit de solubilité. Ce phénomène se poursuit jusqu'à l'hydratation totale des composés anhydres.

Cinq phases successives peuvent être distinguées au cours de l'hydratation [15]: la période de gâchage (premier effet thermique), la période dormante (inertie thermique), la période de prise ou d'accélération, la période de durcissement (second effet thermique) et la période de ralentissement. Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique d'hydratation du ciment, tels que la nature du ciment, les sels (contenus dans l'eau de gâchage ou de conservation), les adjuvants et la température. La période d'hydratation et de maturation peut s'étendre sur plusieurs mois voire plusieurs années.

Les silicates tricalciques C_3S et les silicates bicalciques C_2S se dissolvent sous forme d'ions au contact avec de l'eau. Les ions interagissent entre eux et les réactions chimiques principales sont les suivantes [14]:



Ces réactions sont exothermiques et peuvent catalyser la réaction d'hydratation. Les deux hydrates formés ici, sont les silicates de calcium hydratés (notés CSH) et la portlandite ($Ca(OH)_2$). Les quantités de ces deux hydrates ont une forte dépendance selon la composition chimique du ciment, le rapport E/C indiquant la quantité d'eau de gâchage et le temps de réaction. CSH est l'hydrate le plus important dans la pâte de ciment et joue un rôle majeur pour les principales propriétés mécaniques du matériau.

D'autres composés mineurs peuvent aussi être formés durant l'hydratation, tels que des aluminates de calcium hydratés (plusieurs formes telle que C_2AH_8 , C_3AH_6 et C_4AH_{13}) ou de l'ettringite ($C_6AS_3H_{32}$).

1.1.3 Structure de CSH

La phase CSH est constituée de plusieurs variétés de silicates de calcium hydratés. A cause de sa faible cristallinité et de la présence de grande proportion d'eau dans leur

composition, cette phase est souvent qualifiée de « gel » de CSH. Actuellement, la structure exacte des CSH (minéralogique, arrangement moléculaire) n'a pas encore été décrite et détaillée de la façon suffisamment exacte et reste encore à étudier.

De nombreux modèles [16-19] ont été proposés pour avoir une compréhension de la structure de CSH la plus exacte possible. Dans le modèle proposé par Feldman et Sereda [18] (Fig. 1. 3), la particule de CSH se compose d'un assemblage structural sous la forme de lamelles qui constituent plusieurs feuillets simples. Ils postulent l'existence d'espaces inter-feuillets contenant de l'eau fortement adsorbée et l'eau inter-feuillets doit être considérée comme une partie de la structure solide de la pâte de ciment hydraté du fait de la rétention de l'eau par des liaisons hydrogènes.

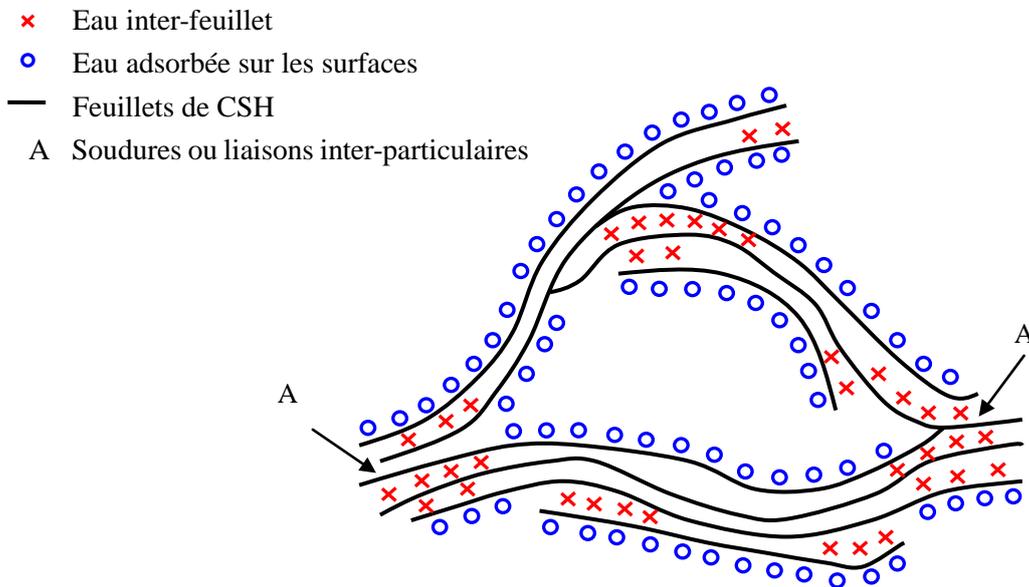


Fig. 1. 3 : Molécule de CSH d'après le modèle de Feldman et Sereda [18]

Le modèle développé récemment par Jennings [19] décrit le gel de CSH comme un globule composé de feuilles de CSH, de pores intra-globulaires et une monocouche d'eau sur la surface, comme le montre la Fig. 1. 4. Des espaces remplis d'eau comprennent les espaces inter-feuillets, les espaces intra-globulaires, les petits pores du gel et les grands pores du gel, dans chacun desquels l'eau a un caractère thermodynamique spécifique. Ce modèle cherche notamment à expliquer les variations dimensionnelles observées en fonction du changement de l'humidité relative lors d'une désorption ou d'une adsorption de vapeur d'eau.

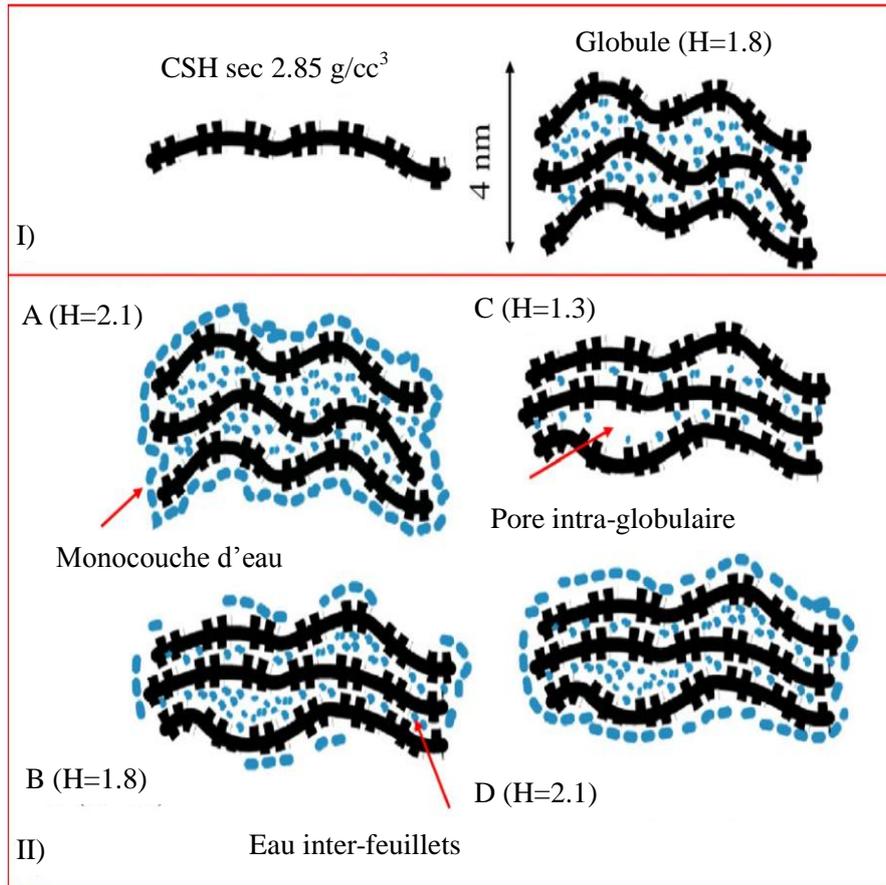


Fig. 1. 4 : Représentation schématique d'un globule de CSH [19]

I) simple feuillet de CSH où l'eau évaporable est complètement retirée et le globule saturé sans eau adsorbée sur la surface. II) Différents états de saturation d'un globule (eau adsorbée à la surface, eau inter-feuillets, eau continue dans les pores intra-globulaires. (A-saturé, B-partiellement désaturé, C-quasi désaturé, D-resaturé)

1.1.4 Porosité et distribution de porosité

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux. Les propriétés des matériaux cimentaires sont fortement influencées par leur porosité. La théorie de la poromécanique, développée par Biot et reformulée par Coussy [20], permet l'analyse d'un échantillon de matériau cimentaire en tant que système capable d'échanger du fluide et de la chaleur avec l'environnement extérieur. Elle considère les différentes phases du matériau cimentaire (Fig. 1. 5). Les phases fluides comprennent la phase d'eau liquide et la phase gazeuse, y compris la vapeur d'eau et l'air sec.

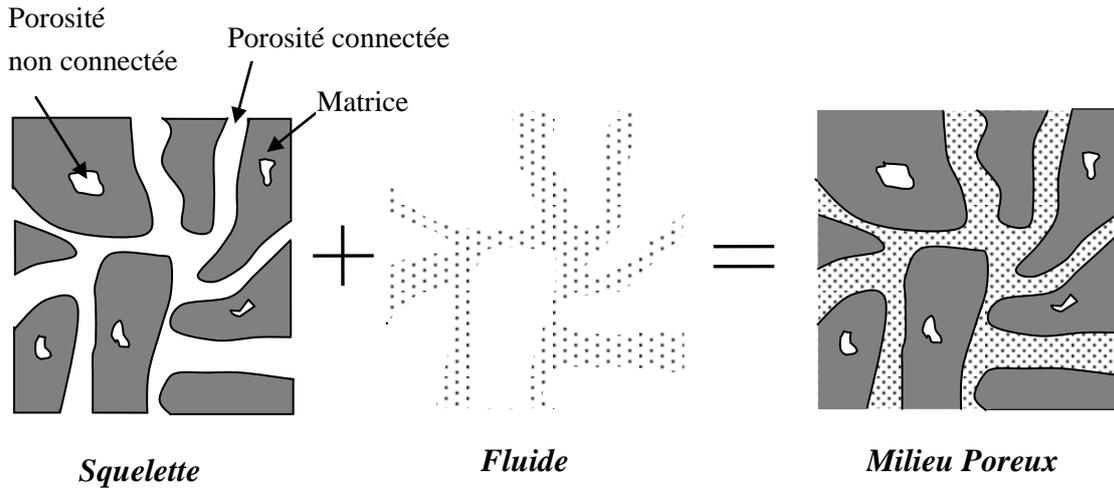


Fig. 1. 5 : Représentation schématique des différentes phases d'un matériau poreux [21]

Plusieurs paramètres physiques peuvent être utilisés pour décrire la porosité, tels que le volume total poreux et le diamètre des pores. La porosité volumique totale Φ d'un matériau est donnée par :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (1.1)$$

où V_p est le volume poreux de l'échantillon et V_t le volume total de l'échantillon, y compris le volume des pores et le volume des grains solides.

Les pores peuvent être distingués en trois types selon leur connectivité [22] : les pores interconnectés qui forment un espace continu dans le réseau poreux et permettent le transport de matière à travers le matériau, les pores aveugles (ou bras morts) qui sont semi-interconnectés (par un seul côté) et accessibles à un fluide extérieur mais ne conduisent pas au transport de matière, et les pores isolés (ou occlus) qui ne communiquent pas avec l'extérieur.

Il est à noter que le réseau poreux du matériau cimentaire présente une géométrie très complexe avec une microstructure aléatoire. De ce fait, il faut tenir compte du fait que les pores d'une forme en « bouteille d'encre » [23] puissent se présenter dans le réseau poreux. Un pore en forme de « bouteille d'encre » peut être relié à plusieurs pores du col. En outre, plusieurs pores dont le rayon de la bouteille R_B est le même peuvent être reliés par des cols

disposant de rayons de col r_c différents. Les différentes morphologies des pores en forme de « bouteille d'encre » [24] sont montrées dans la Fig. 1. 6. L'existence de pores en forme de « bouteille d'encre » conduit à une hystérésis prononcée entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption.

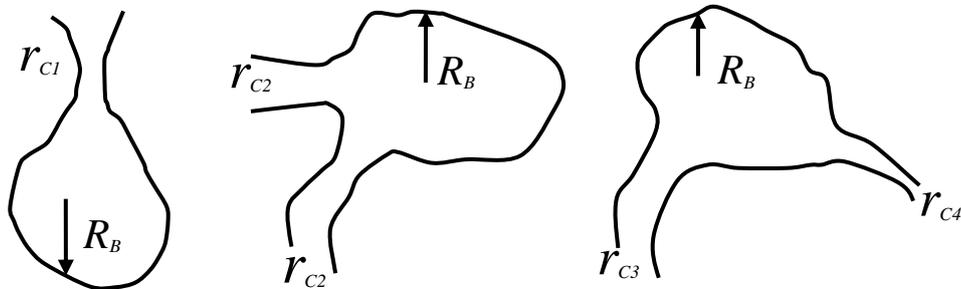


Fig. 1. 6 : Représentation schématique de pore en forme de « bouteille d'encre »

Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées pour caractériser la porosité et sa distribution. La porosimétrie au mercure, l'adsorption de gaz ou de vapeurs, ainsi que la microscopie électronique à balayage sont des méthodes souvent utilisées. Elles nécessitent un séchage des échantillons à tester, ce qui peut modifier la porosité et sa distribution en raison de l'apparition de fissures et la modification de la connectivité du réseau. D'autres méthodes, telles que la diffusion aux petits angles des rayons X ou des neutrons [25, 26], ne nécessitent pas de préconditionnement dommageable des échantillons à tester, et permettent de détecter la porosité pour des tailles de pores allant de 0,5 et 30 nm. Néanmoins, elles sont difficilement exploitables quantitativement en raison de la complexité du matériau cimentaire. La désorption de vapeur d'eau peut aussi permettre d'estimer la porosité d'un échantillon sain, mais la porosité occluse risque d'être non détectée.

Dans les travaux de Baroghel-Bouny [15], les distributions des tailles de pores sont obtenues par la porosimétrie au mercure, la thermoporométrie et à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau. En regroupant toutes ces distributions poreuses, un premier mode poreux autour de 20 à 40 nm de diamètre était présent et correspondait à des vides situés entre les amas d'hydrates. Un deuxième mode poreux situé à 6 nm de diamètre serait lié à la porosité relative au gel d'hydrate en particulier des CSH externes. Pour certains matériaux, d'autres modes situés à environ 3 nm de diamètre ou encore plus petit seraient également présents et liés aux pores entre les cristallites des CSH denses et amorphes, particulièrement aux CSH internes. Un matériau cimentaire présente donc principalement une

distribution bimodale de porosité, caractérisée par le réseau de pores « capillaire » et celui des hydrates. Les pores « capillaires » se retrouvent dans les espaces inter-granulaires de la pâte fraîche et diminuent au cours de l'hydratation pour un rapport E/C fixé. Les pores relatifs aux hydrates se trouvent dans les espaces inter-lamellaires et inter-feuillets.

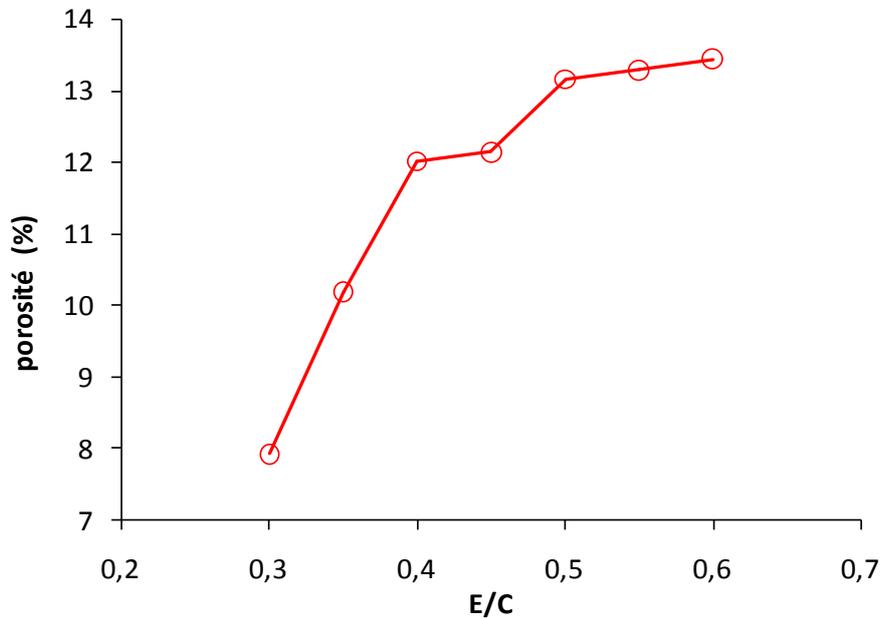


Fig. 1. 7 : Variation de porosité en fonction du rapport E/C [27]

Le rapport E/C du matériau peut influencer la porosité et sa distribution [27]. La Fig. 1. 7 présente les porosités des mortiers à base de CEM I 52,5 fabriqués à différents rapports E/C. La porosité augmente avec le rapport E/C. En effet, l'eau restée dans les espaces inter-granulaires forme les pores « capillaires » lors de l'hydratation. Plus le dosage en eau est élevé, plus ce réseau poreux est important et connecté.

La nature du ciment est également un paramètre qui influence beaucoup la porosité et sa distribution. Les différents composants chimiques du ciment anhydre peuvent influencer la nature des hydrates lors de l'hydratation. Les différences entre des hydrates conditionnent évidemment la distribution de pore. Par exemple, par rapport à un matériau à base de ciment CEM I, les additions présentes dans le ciment CEM V/A peuvent conduire à la formation de produits hydratés supplémentaires par réaction pouzzolanique. Ces CSH de composition modifiée (rapport calcium/silicium) réduisent la proportion de pores capillaires et également raffinent la porosité du matériau à base de ciment CEM V/A [28].

La porosité est aussi influencée par la température [29]. La hausse de la température

modifie la microstructure du matériau par microfissuration thermique induite, et augmente la porosité du matériau, comme le montre la Fig. 1. 8. La compacité du béton frais, la fraction volumique de granulats, ainsi que la porosité de granulat peuvent également influencer la porosité du matériau cimentaire.

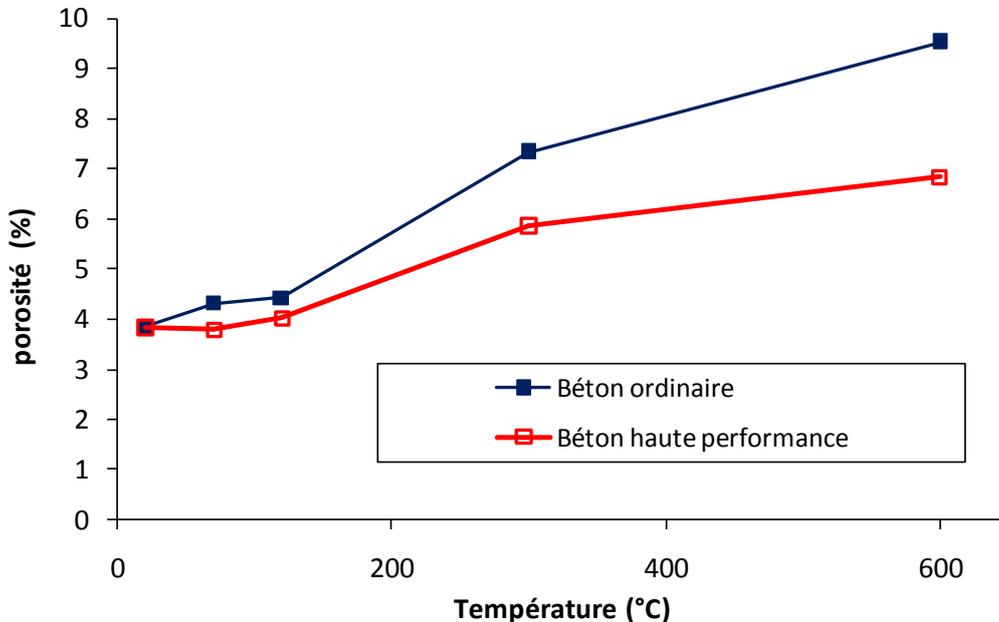


Fig. 1. 8 : Influence de la température sur la porosité [29]

1.1.5 Interface pâte/granulat

Pour des mortiers et des bétons fabriqués avec un mélange granulaire, une zone de pâte hydratée particulière appelée « auréole de transition » (ou zone de transition interfaciale ITZ) est formée autour des granulats. En ce qui concerne la morphologie, la composition et la densité, la zone de transition interfaciale est très différente de la pâte de ciment [30-36]. De nombreuses recherches [35, 37] ont montré que la présence de granulats influence la porosité et sa distribution des matériaux cimentaires. Cette interface pâte/granulat présente une porosité plus importante par rapport au reste de la matrice cimentaire. La valeur de la porosité diminue en augmentant la distance du point de la mesure avec le granulat, comme le montre la Fig. 1. 9. Ceci peut être attribué à un effet de paroi entre les granulats et les particules de ciment durant le malaxage, c'est-à-dire l'accumulation puis l'excès local d'eau au contact des granulats. L'épaisseur de cette zone d'interface augmente avec le rapport E/C ainsi que la taille du granulat, mais elle est principalement inférieure à 50 μm [32, 34].

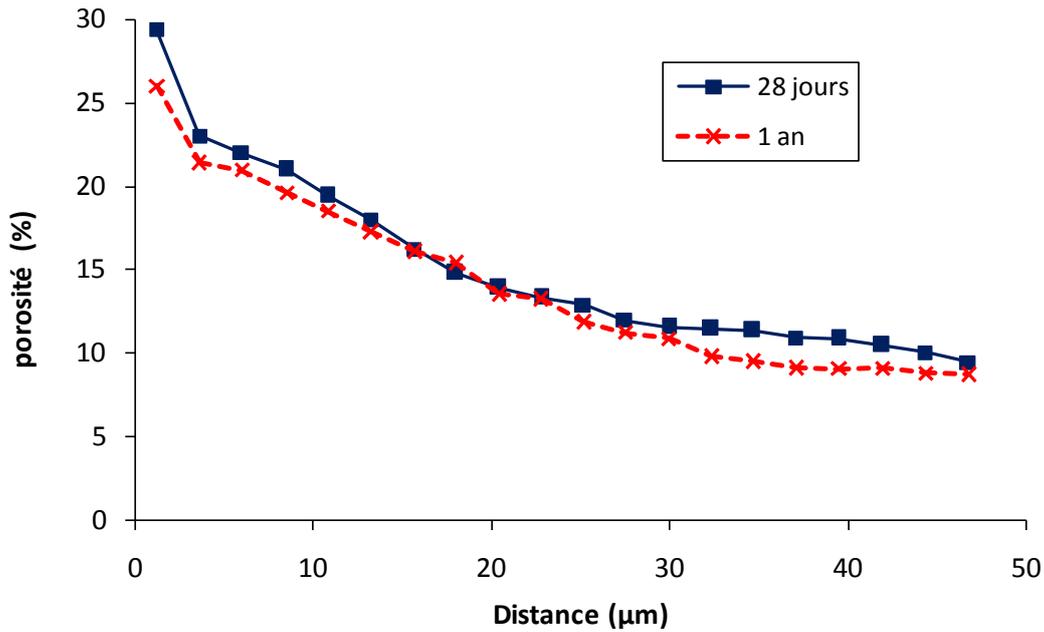


Fig. 1. 9 : Porosité en fonction de la distance entre un point de mesure et le granulat [35]

Quand les granulats utilisés sont très peu poreux, la zone de transition interfaciale peut être caractérisée par deux couches [15]. La première couche, qui est très compacte et très fine, se lie au granulat par des liaisons physiques et possiblement chimiques au moment du gâchage. La deuxième couche, qui est faiblement lié au granulat, a une porosité plus grande et contient moins de grains de ciments anhydres par rapport à la matrice de la pâte de ciment. Cette zone d'interface granulat/pâte est une zone de plus faible cohésion et constitue les liaisons les plus faibles pour un béton « ordinaire » au point de vue mécanique et de la durabilité. Quant aux granulats très poreux, la zone de transition interfaciale existe encore mais il n'y a pas de zone de moindre cohésion.

Comme maillon faible dans le béton, l'influence de la zone de transition interfaciale sur les propriétés mécaniques a déjà été évoquée [38]. L'effet de la zone de transition interfaciale sur les propriétés de transport pourrait également être significatif [39, 40]. Bien que la porosité plus importante et la connectivité poreuse probablement plus importante dans la zone de transition interfaciale indiquent que le transport devrait être plus rapide dans cette zone, cet effet peut être contrebalancé par d'autres effets, tels que la réduction du volume global de la pâte de ciment et l'augmentation de la tortuosité du chemin pour le transport en raison de la présence de granulats [34]. Certaines études expérimentales [30, 31] ont indiqué que les effets de l'augmentation du volume de granulats et de la tortuosité demeurent plus importants que les autres effets sur les transports dans la zone de transition interfaciale.

1.1.6 Etat de l'eau dans les matériaux cimentaires

L'eau joue un rôle essentiel dans le comportement du matériau cimentaire durci, à la fois sur le comportement mécanique, tels que la résistance, le retrait de dessiccation et la fissuration, ainsi sur celui de la durabilité. En outre, l'eau est un outil essentiel au sein du matériau pour favoriser la circulation des différentes particules à travers le réseau poreux. L'eau se présente au sein des matériaux cimentaires sous différents états [15].

L'eau adsorbée

L'eau adsorbée est présente à la surface solide des pores, due aux forces intermoléculaires Van der Waals (adsorption physique pure) et forces électrostatiques (liaisons hydrogènes), comme le montre la Fig. 1. 3. L'eau adsorbée sur les surfaces externes des lamelles est une eau simplement ou doublement liée par des liaisons hydrogènes, qui est considérée comme de l'eau évaporable. L'eau inter-feuillets est triplement liée et fixée entre les feuilles. Cette partie de l'eau la plus liée dans les matériaux cimentaires est considérée comme de l'eau non-évaporable à température modérée.

L'eau capillaire

Une partie de l'eau se présente dans des pores capillaires sous forme de condensat par condensation capillaire. Elle remplit le volume poreux au-delà des couches d'eau adsorbée. Les pores capillaires sont formés principalement par la présence d'eau entre les grains de ciment, qui est, au fur et à mesure consommée à cause de l'hydratation progressive. Cette partie de l'eau est considérée comme libre et évaporable (elle est complètement retirée lors d'un séchage à 105 °C en étuve).

L'eau chimiquement liée

Cette forme de l'eau est intégrée chimiquement avec les CSH par réaction d'hydratation. Elle peut être distinguée par l'eau hydroxylique et l'eau moléculaire. Cette partie de l'eau n'est pas évaporable, sauf en subissant un puissant séchage à des températures élevées, mais cela modifie de manière irréversible la nature même des hydrates.

L'eau libre

Dans les zones suffisamment éloignées de la surface du solide, l'eau libre pourra se

présenter dans les gros pores sous forme de la phase condensée. Mais elle n'est plus dans le champ d'influence des forces superficielles.

1.1.7 Transfert d'humidité par perméation

La perméabilité K caractérise l'aptitude du matériau à laisser un fluide s'écouler sous l'effet d'un gradient de pression. Sous les hypothèses que le fluide n'interagisse pas avec les milieux poreux et que l'écoulement soit laminaire, la perméabilité peut être déterminée expérimentalement selon le principe de la loi de Darcy :

$$Q = KS \frac{\Delta P}{\rho g L} \quad (1.2)$$

Où Q est le débit volumique d'écoulement [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]; K la perméabilité [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]; ΔP la variation de pression hydrostatique; ρ la masse volumique du fluide [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]; g l'accélération de la pesanteur [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]; S la section [m^2] et L la longueur [m].

Deux types principaux de mesures de perméabilité peuvent être distingués : la perméabilité à l'eau et la perméabilité au gaz. Les interactions chimiques peuvent intervenir dans la mesure de perméabilité à l'eau. La présence supplémentaire de l'eau dans la matrice cimentaire peut causer des précipitations, la réhydratation voire la lixiviation. Dans ce cas là, la microstructure du matériau peut évoluer durant la mesure, cela peut engendrer des interprétations délicates du résultat obtenu. Quant à la mesure de perméabilité au gaz, l'écoulement n'est plus laminaire si le pore circulé est plus étroit que le libre parcours des molécules de gaz, donc la loi de Darcy n'est plus respectée. A cause de l'effet de Klinkenberg [41], le glissement des molécules de gaz sur la paroi des pores, la perméabilité obtenue varie en fonction de la pression de gaz. Plusieurs perméabilités apparentes doivent être mesurées pour estimer la perméabilité intrinsèque du matériau avec le coefficient de Klinkenberg.

La perméabilité d'un matériau cimentaire dépend forcément de sa composition. De nombreux granulats ont une perméabilité plus faible que la pâte de ciment, de sorte que leur intervention pourrait entraîner une perméabilité plus faible dans le mortier et le béton que dans la pâte de ciment, malgré l'introduction de zones d'interface pâte/granat plus poreuses. Un film liquide s'adsorbant sur les surfaces de granulats au moment du gâchage signifie qu'il

existe un rapport E/C plus élevé à la zone d'interface, qui doit donner lieu à un rapport E/C plus faible pour la matrice cimentaire. Le rapport E/C conditionne la porosité et la distribution de taille de pores du matériau, et par voie de conséquence, sa perméabilité.

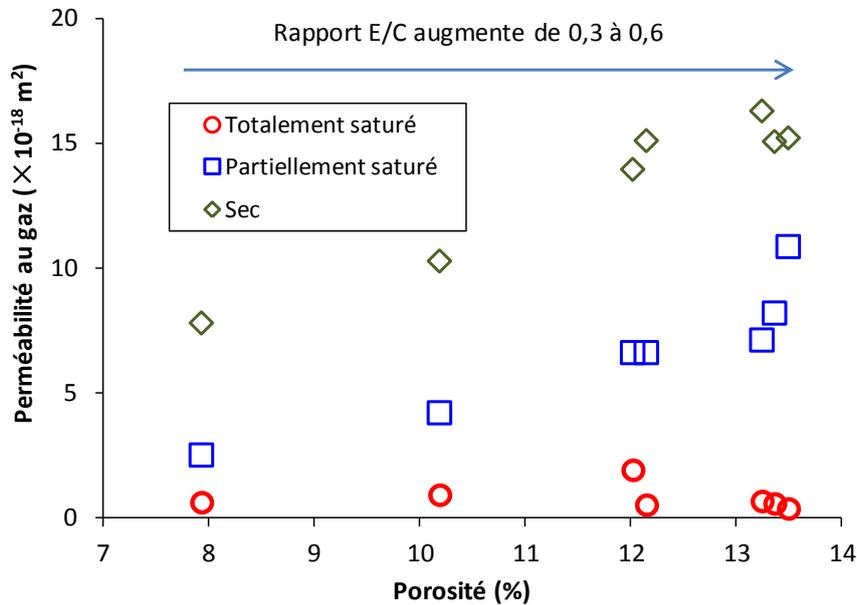


Fig. 1. 10 : Variation de perméabilité au gaz en fonction de la porosité [27]

Les travaux de Lafhaj et al. [27] mettent en évidence l'effet du rapport E/C sur la perméabilité au gaz des mortiers à base de ciment CEM I 52.5 (Fig. 1. 10). Lorsque le rapport E/C augmente de 0,3 à 0,6, la porosité augmente de 8% à 13,5% et la perméabilité du matériau sec augmente de $7 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ à $16 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. En effet, la perméabilité ne dépend pas seulement de la porosité, mais également de la tortuosité, la surface spécifique, la distribution de taille des pores et la connectivité des pores. La dépendance de la perméabilité de la saturation de matériaux peut être aussi montrée dans la même figure. Pour un rapport E/C=0,6 fixé, la porosité du matériau est 13,5%, la perméabilité au gaz augmente de $10 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ à $15 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, lorsque la saturation en eau diminue à partir de l'état partiellement saturée à l'état sec.

Les travaux de Chen et al. [42] montrent aussi que les perméabilités au gaz de deux bétons CEM I et CEM V sont également dépendantes du degré de saturation en eau. Une nette augmentation de la perméabilité au gaz avec la diminution de degré de saturation en eau peut être observée, comme le montre la Fig. 1. 11.

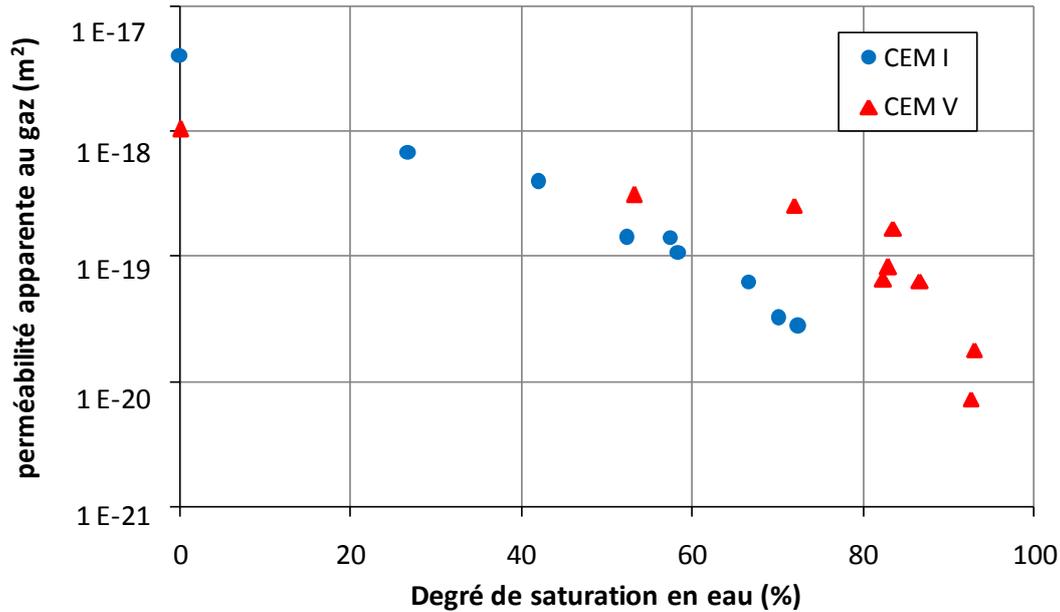


Fig. 1. 11 : Variation de perméabilité au gaz en fonction de degré de saturation en eau [42]

D'autres paramètres peuvent aussi influencer la perméabilité du matériau, tels que la nature du ciment et la température. Dans les travaux de Lawrence [43], trois bétons à base de CEM I (sans addition, avec laitiers et avec cendres volantes) sont testés. Pour ces trois bétons particuliers, l'addition de laitiers augmente la perméabilité, cependant l'addition de cendres volantes la diminue.

De nombreux travaux expérimentaux [29, 44] montrent les effets de la température sur la perméabilité du matériau cimentaire, qui mettent en évidence l'évolution de la perméabilité soit après refroidissement, soit sous température forte. La hausse de la température augmente la porosité du matériau en raison de microfissuration thermique induite qui ouvre aussi de nouveaux passages de perméation. Particulièrement, la perméabilité est fortement influencée par les morphologies des pores. L'augmentation du volume et de la taille des pores capillaires connectés avec la température peut être essentiellement attribuée pour l'augmentation de la perméabilité avec la température.

1.1.8 Transfert diffusif d'humidité

Dans le cas du transfert d'humidité au sein du matériau cimentaire, la diffusivité D correspond à sa capacité à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de concentration. Le fluide a tendance à se déplacer vers un endroit de moindre densité depuis celui de plus haute densité. Sous l'hypothèse qu'il n'y ait pas d'interaction entre les ions dans

les espaces poreux, la première loi de Fick peut exprimer ce phénomène :

$$J = -D \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (1.3)$$

où J est le flux massique de fluide diffusant [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] et C la concentration en fluide diffusant [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

La diffusivité peut être déterminée expérimentalement par des traceurs. L'ion chlorure est le plus utilisé pour les matériaux cimentaires. Différentes méthodologies existent pour mesurer la diffusivité, telles qu'en accélérant ou non la diffusion, sur matériaux saturés ou « sous eau ».

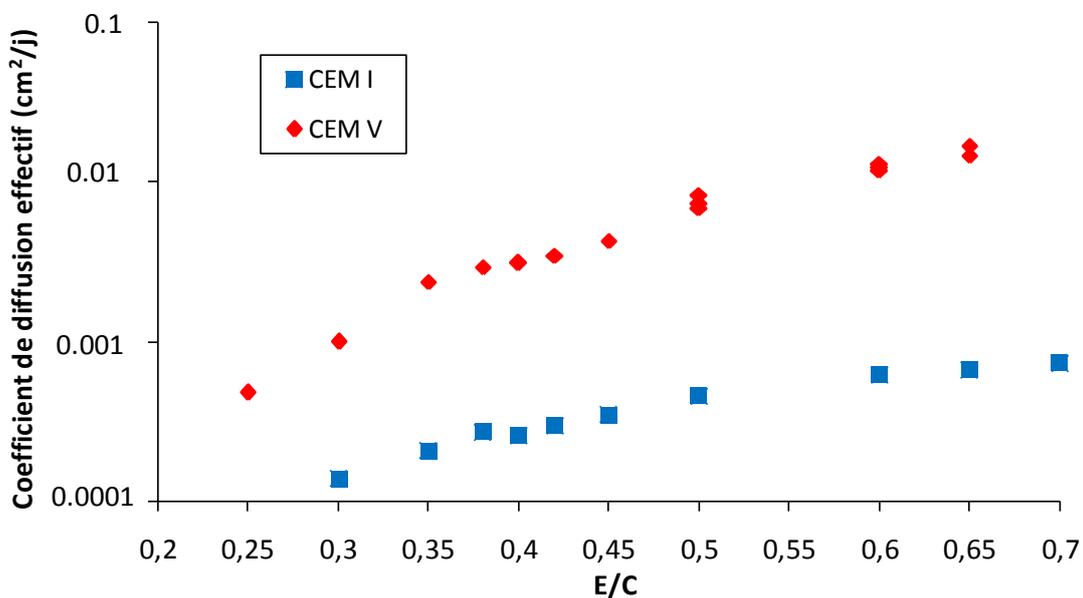


Fig. 1. 12 : Variation de coefficient de diffusion effectif en fonction de rapport E/C et de la nature du ciment [45]

La nature du ciment et le rapport E/C influencent forcément la diffusivité. Les travaux de Richet et al. [45] montrent que la diffusivité de pâte de ciment CEM I est plus importante que celle de pâte de ciment CEM V, ainsi que toutes les diffusivités de deux pâtes de ciment augmentent avec le rapport E/C (Fig. 1. 12). La porosité augmente avec le rapport E/C, qui donne plus de « passages » de diffusion. La réaction pouzzolanique engendrée par la présence des additions dans le ciment CEM V raffine la distribution poreuse. En outre, la diffusivité dépend aussi d'autres paramètres, tels que la tortuosité et la connectivité.

La hausse de température affecte aussi la diffusivité [46, 47]. Plus la température est

élevée, plus la diffusivité est importante. Ceci peut être attribué à la microfissuration thermique induite.

Les deux phénomènes précédemment étudiés (perméation et diffusion) vont cohabiter au cours d'un séchage ou d'une saturation d'un matériau cimentaire.

1.2 Caractérisation hydrique des matériaux cimentaires

Un matériau cimentaire présente une phase solide, une phase d'eau liquide et une phase gazeuse, y compris vapeur d'eau et air sec. A l'état d'équilibre, les interfaces entre ces différentes phases peuvent être caractérisées par la pression capillaire et la pression de disjonction dans les zones d'adsorption empêchée. L'eau contenue dans les matériaux est en équilibre avec l'environnement extérieur. Une modification thermodynamique, tel qu'un changement de température ou d'humidité relative, peut déséquilibrer le système et engendrer des transferts hydriques dans le réseau poreux pour trouver un nouvel état d'équilibre, sous forme liquide et/ou vapeur.

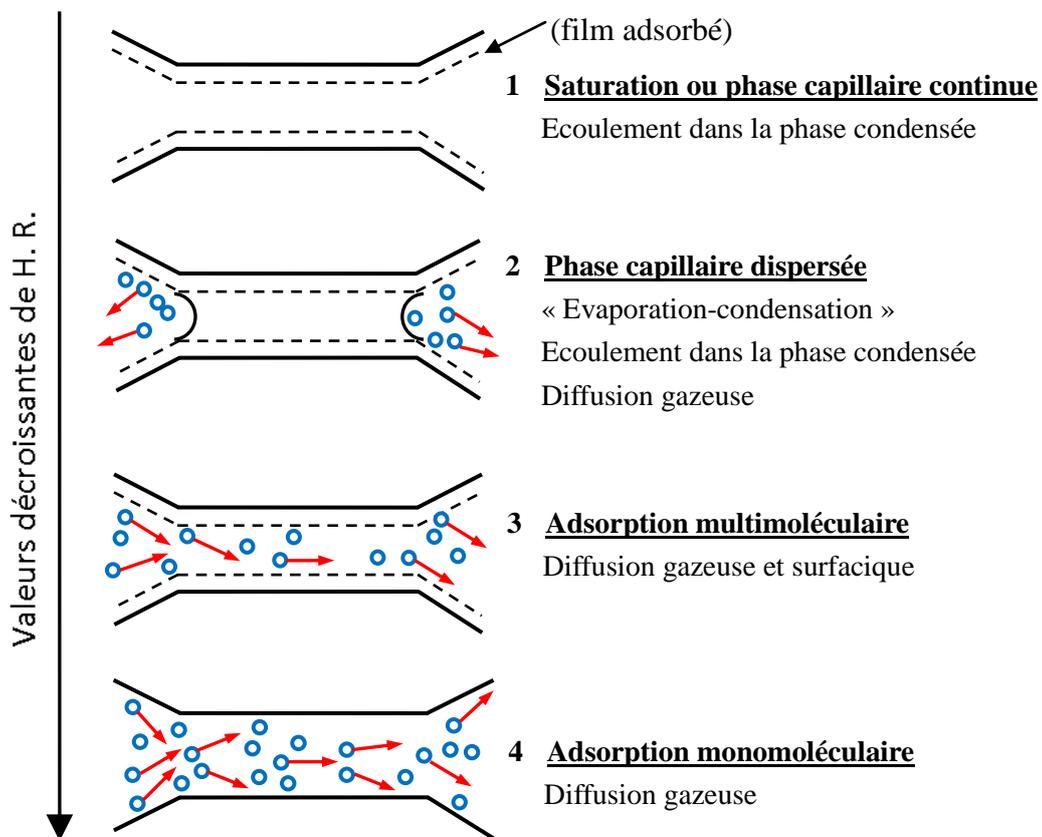


Fig. 1. 13 : Quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique [15]

1.2.1 Séchage des matériaux cimentaires

Le séchage des matériaux cimentaires peut être le résultat de plusieurs processus de transport : diffusion en phase gazeuse, migration des films de molécules d'eau adsorbées et l'écoulement en phase d'eau liquide. La Fig. 1. 13 illustre schématiquement les quatre différents types de transferts d'humidité possibles dans un pore supposé cylindrique du matériau cimentaire, suivant les différentes humidités relatives [15].

Pour une température fixée, en diminuant l'humidité relative, les matériaux cimentaires sèchent progressivement. Trois mécanismes physiques peuvent être distingués en fonction de la gamme d'humidité relative.

Le séchage aux hautes humidités relatives

Tout le système poreux d'un matériau cimentaire est rempli d'eau liquide à l'état saturé. Un séchage à une haute humidité relative provoque un écoulement « capillaire » depuis l'intérieur vers l'extérieur du réseau poreux. La continuité de la phase liquide « capillaire » n'est pas brisée, donc des mouvements d'eau sont gouvernés par la pression capillaire.

La loi de Darcy peut décrire le transport d'humidité sous forme liquide par :

$$J_l = -\rho_l K_l \overline{\text{grad}P_l} \quad (1.4)$$

où J_l est le flux massique d'eau liquide [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]; ρ_l la masse volumique de l'eau liquide [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]; K_l la perméabilité à l'eau liquide du matériau poreux [$\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}$] et P_l la pression hydrostatique.

La loi de Darcy s'applique à l'eau liquide ainsi qu'à la phase gazeuse. Mais sous l'hypothèse que la phase gazeuse soit uniforme à la pression atmosphérique, le transport d'humidité est considéré comme négligeable pour cette phase [15].

Le séchage aux humidités relatives intermédiaires

Aux humidités relatives intermédiaires, les pores se vident et la continuité de la phase liquide est rompue au sein du réseau poreux. L'eau à l'état condensé se présente seulement dans les pores les plus fins, donc la phase liquide et la phase gazeuse d'eau coexistent au sein du réseau poreux. Le transfert diffusif d'eau vers l'extérieur est soumis à un échange par

évaporation-condensation. Dans ce cas là, le gradient de concentration est le moteur du flux. La première loi de Fick permet de décrire ce phénomène.

Le séchage aux faibles humidités relatives

La phase liquide n'existe plus au sein du matériau aux faibles humidités relatives. La phase gazeuse est présente majoritairement dans les pores. La présence de l'eau adsorbée sur la surface solide du matériau existe encore. Ce sont donc des diffusions gazeuses et surfaciques qui dominent le transfert d'humidité. Mais si l'humidité relative diminue encore jusqu'aux très faibles valeurs, il ne reste que la diffusion gazeuse au sein du matériau.

1.2.2 Principe des isothermes de sorption de vapeur d'eau

Lorsqu'un fluide est en contact avec un solide, sa concentration augmente au voisinage de l'interface solide/fluide. C'est l'adsorption provenant de l'interaction entre le champ de forces à la surface du solide et celui des molécules de fluide. L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit spontanément, ayant tendance à minimiser l'énergie superficielle du solide avec une diminution de l'enthalpie libre. Par conséquent, elle est un processus exothermique. La désorption est la libération des gaz ou vapeur retenus par l'adsorption. Deux types d'adsorption peuvent être distingués habituellement : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui se compose essentiellement de la condensation de molécules de fluide sur la surface du solide par les forces intermoléculaires d'attraction. Les interactions entre solide et fluide sont très faibles et un chauffage modéré peut engendrer la désorption. L'énergie mise en œuvre dans ce processus est faible et n'apporte pas ou très peu de modifications de la structure du solide. L'adsorption physique peut être monomoléculaire ou multimoléculaire et ne dépend pas ou très peu de la nature chimique de l'adsorbant [15].

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible qui met en jeu un transfert d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées. Cela modifie les structures et par voie de conséquence les propriétés du solide, tout comme une réaction chimique. Une couche monomoléculaire d'adsorbat est présente à la surface de solide. L'adsorption chimique est une réaction fortement exothermique, donc seulement un chauffage à des températures élevées peut entraîner la désorption. L'adsorption chimique dépend de la nature chimique de

l'adsorbant.

Une isotherme de sorption est l'ensemble des états d'équilibre pour toutes les valeurs de pression de gaz entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à une température donnée. L'isotherme de sorption dépend donc de la pression de gaz, de la température et de l'étendue de l'interface solide/gaz.

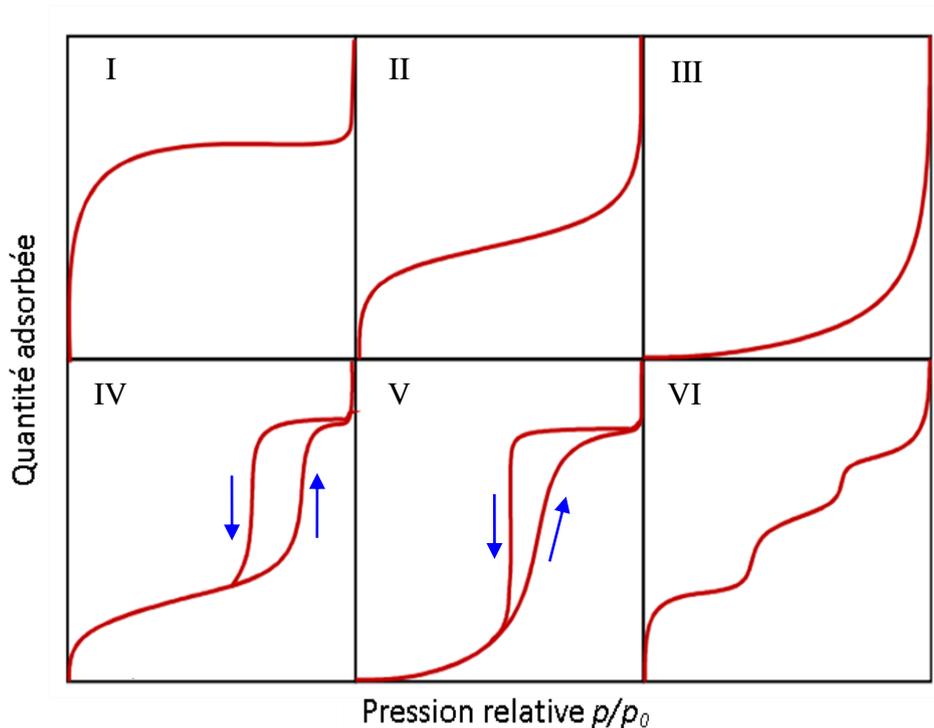


Fig. 1. 14 : Six types d'isothermes selon classification de l'I.U.P.A.C

Une classification formulée par l'International Union and Applied Chemistry est présentée dans la Fig. 1. 14, en tenant compte de la forme des isothermes. L'isotherme d'adsorption du type I correspond à l'adsorption sur un matériau microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nm). Elle est caractérisée par l'existence d'une horizontale qui implique une saturation de l'adsorbant. L'adsorption devient de plus en plus difficile, malgré l'augmentation de la pression relative. Seulement une adsorption monomoléculaire est présente. L'isotherme d'adsorption de type II correspond aux matériaux non poreux ou macroporeux, caractérisant par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée avec la pression relative. Elle correspond à une adsorption monomoléculaire puis multimoléculaire. L'isotherme de type III est très rare, différent de celle de type II par un changement de courbure du début de l'isotherme, interprété par une faible interaction entre le

solide et les molécules gazeuses. Elle présente une adsorption très faible aux faibles pressions relatives. L'isotherme de type IV correspond aux matériaux mésoporeux dans lesquels une condensation capillaire se produit. Elle est caractérisée par une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. Pour les pressions relatives les plus faibles, Elle a la même allure que celle de type II, qui est attribuée à une adsorption monomoléculaire puis multimoléculaire. Elle est caractérisée par un palier de saturation aux hautes pressions relatives. L'isotherme de type V est beaucoup plus rare. Elle diffère de celle de type IV aux pressions relatives les plus faibles. Elle présente aussi une adsorption très faible aux faibles pressions relatives, comme celle de type III. L'isotherme de type VI se caractérise par des marches, qui traduisent la formation de couches adsorbées l'une après l'autre à la surface du matériau. En effet, il est possible de trouver des isothermes intermédiaires. Les isothermes des matériaux cimentaires sur lesquels nous allons étudier appartiennent généralement à celle de type IV.

1.2.3 Méthodes expérimentales d'obtention des isothermes

Les expériences de sorption de vapeur d'eau permettent l'obtention des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau pour un matériau donné. Il est possible de suivre les cinétiques (gain ou perte d'eau en fonction du temps) de mise en l'équilibre pour chaque palier d'humidité relative considéré. Il est aussi possible de suivre les déformations de matériaux au cours des expériences.

A une température fixée, lorsqu'on fait varier l'humidité relative d'une ambiance où un échantillon est placé, un transfert d'humidité a lieu. Une augmentation d'humidité relative conduit à un gain de masse (adsorption) et une diminution d'humidité relative conduit à une perte de masse (désorption). La stabilisation de masse à chaque humidité relative permet de calculer la teneur en eau massique w et la saturation en eau S_w qui s'expriment par :

$$w(HR) = \frac{m(HR) - m_{sec}}{m_{sec}} \quad (1.5)$$

$$S_w(HR) = \frac{m(HR) - m_{sec}}{m_{sat} - m_{sec}} \quad (1.6)$$

où $m(HR)$ est la masse d'échantillon à la stabilisation à l'humidité relative HR ; m_{sec} la

masse de l'échantillon sec et m_{sat} la masse de l'échantillon saturé.

L'isotherme de sorption peut s'exprimer en termes de teneur en eau ou saturation en eau. Les isothermes de désorption et celles d'adsorption, ne sont pas confondues pour des matériaux cimentaires. Généralement une hystérésis se présente entre la courbe obtenue en désorption et celle en adsorption [48]. Cela peut être attribué à la complexité du réseau poreux au sein du matériau, ses interconnexions tridimensionnelles ainsi qu'à la discontinuité de condensation capillaire dans les pores. La forme d'hystérésis dépend fortement de la géométrie et la distribution des pores dans le réseau poreux du matériau, tel que l'existence de pores en forme de « bouteille d'encre ».

Il existe trois méthodes principales pour la détermination de l'isotherme de sorption en vapeur d'eau sur matériaux cimentaires expérimentalement par gravimétrie:

Méthode des solutions salines saturées

L'expérience de sorption peut être effectuée dans un dessiccateur où l'humidité relative est maintenue par des solutions salines saturées [49-51]. Le principe repose sur le fait que la dissolution d'un sel dans l'eau et la vapeur d'eau ne puissent se trouver en état d'équilibre qu'à une pression de vapeur d'eau, qui est une fonction déterminée de la température. Les différents sels utilisés peuvent permettre d'obtenir des ambiances dont l'humidité relative est différente couvrant toute la gamme d'humidités relatives de 3% à 100% à 20 °C. Différents échantillons sont souvent utilisés pour différentes humidités relatives, cela permet de déterminer tous les points de la courbe d'isotherme de sorption en même temps et par voie de conséquence de réduire la durée d'expérience [51]. Toutefois, vu les variabilités importantes entre différents échantillons de béton, parfois la pente dans la courbe d'isotherme entre deux différentes humidités relatives ne révèle pas la vraie évolution de teneur en eau au sein du matériau, mais plus l'évolution entre échantillons potentiellement différents. Ainsi, une augmentation inattendue pourrait apparaître lorsque l'humidité relative diminue de par la variabilité entre échantillons suivis.

Méthode de l'enceinte climatique

L'expérience de sorption peut également être effectuée en plaçant les échantillons dans l'enceinte climatique où la température et l'humidité relative sont contrôlées par le système en même temps [52, 53]. Dans ce cas là, l'isotherme de sorption est obtenue en suivant les mêmes

échantillons pour toutes les humidités relatives considérées et la durée d'expérience est plus longue. Toutefois, les résultats obtenus sont plus fiables avec cette méthode pour les matériaux cimentaires qui ont des variabilités importantes entre les différents échantillons, tels que la fraction volumique de granulats et la distribution de taille de pores dans le béton. Il est aussi possible de réduire la taille d'échantillon pour accélérer la stabilisation de masse d'échantillons par conséquent de réduire la durée d'expérience tout en devant rester suffisamment représentatif.

Balance dynamique de sorption de vapeur (DVS)

Un dispositif DVS, qui comprend une microbalance permettant le suivi de l'évolution de masse de l'échantillon en poudre (quelques dizaines de mg) en continu, peut également être utilisé pour la caractérisation des isothermes, afin de réduire la durée d'acquisition des isothermes. La balance est installée dans un incubateur permettant la régulation de l'humidité relative et de la température avec précision. Cependant, la problématique de la représentativité des échantillons en poudre se pose toujours et reste encore à étudier [52, 54], en particulier pour des matériaux cimentaires.

Les travaux récents d'Auroy [55] ont montré une très bonne concordance entre les isothermes de désorption de pâtes de ciment obtenues par le dispositif DVS et celles obtenues par la méthode de solutions salines. La durée d'acquisition des isothermes est considérablement réduite (une dizaine de jours par DVS contre plusieurs années par des essais conventionnels). Une comparaison entre DVS et méthode des solutions salines saturées a été effectuée dans le cadre du projet APPLLET [4], et a conduit à une bonne représentativité (sauf pour les fortes humidités relatives, où la DVS n'est pas opérationnelle). Cependant, l'application du dispositif DVS pour la détermination des isothermes de mortiers et de bétons avec des échantillons en poudre n'est pas envisagée en raison de la variabilité importante engendrée par la présence de granulats au sein des matériaux.

Les isothermes des matériaux cimentaires sont influencées notamment par le rapport E/C, la nature du ciment et la température [42, 51, 53, 56]. Dans les travaux de Brue [53], le rôle crucial de la température sur l'isotherme de désorption est bien montré (Fig. 1. 15). Deux types de béton CEM I et CEM V sont soumis à des séchages à 20 °C, 50 °C et 80 °C. La hausse de température engendre une dilatation de la phase solide et une diminution de l'eau liquide au sein des matériaux, ce qui conduit à une accélération de la cinétique de séchage.

L'accélération du séchage en température est aussi liée à la diminution de la viscosité. Les pertes de masse sont par voie de conséquence amplifiées par la température. Plus la température est haute, plus la capacité de rétention d'eau est faible. L'influence de la nature du ciment est également montrée.

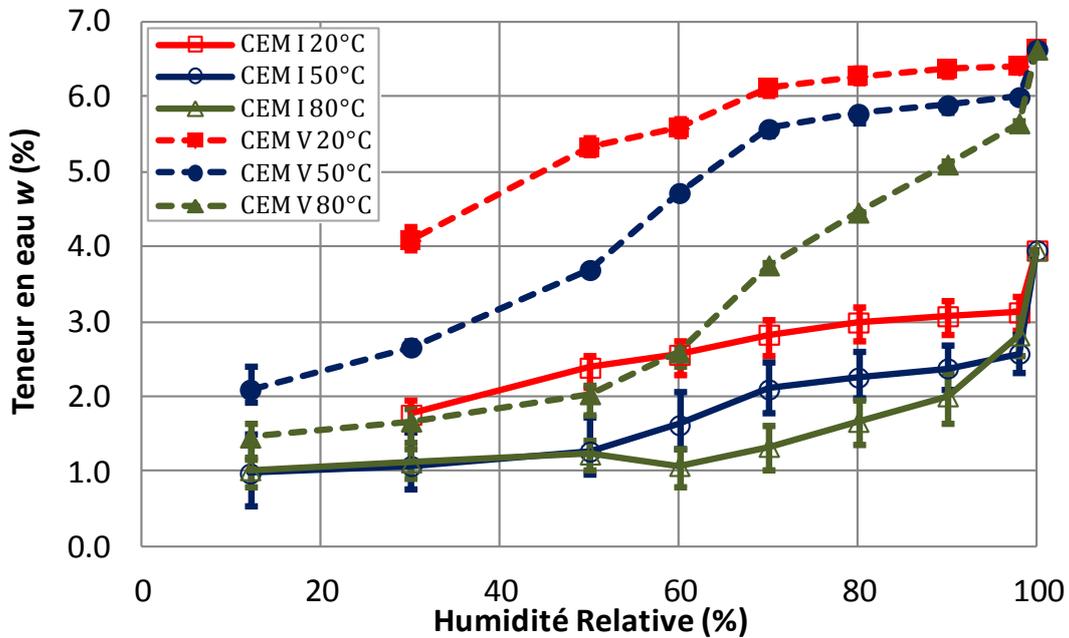


Fig. 1. 15 : Influence de la température et de la nature du ciment sur l'isotherme de désorption [53]

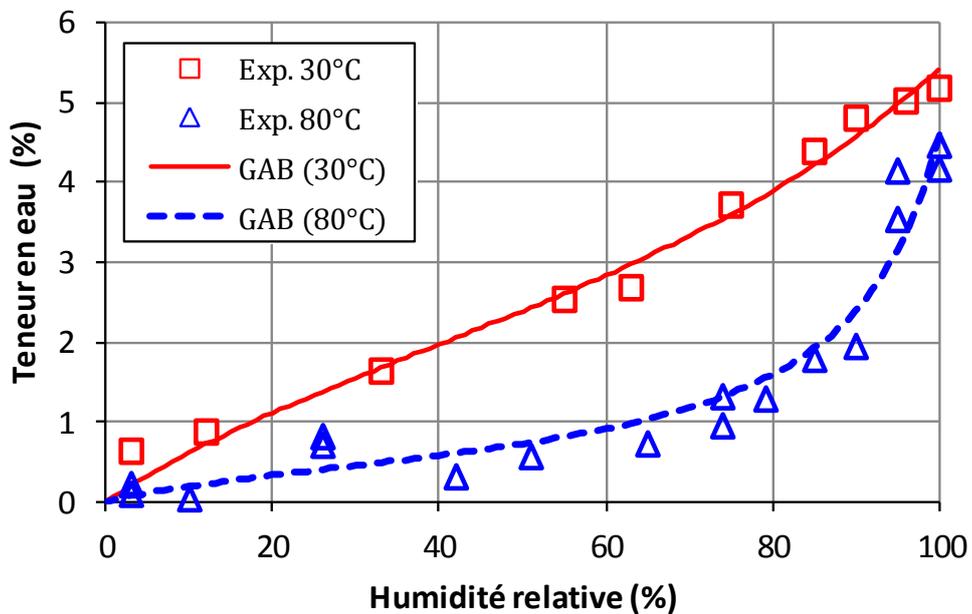


Fig. 1. 16 : Première isothermes de désorption à 30 °C et 80 °C du béton CEM I [51]

Les isothermes du béton CEM I, déterminées par Poyet [51] à 30 °C et 80 °C montrent la

même dépendance de la température (Fig. 1. 16). Les évolutions des isothermes passent d'un comportement quasi-linéaire à 30 °C à un comportement non-linéaire à 80 °C. Une augmentation de teneur en eau apparaît lorsque l'humidité relative diminue de 42% à 26% pour l'isotherme de 80 °C, cela peut être attribué à la variabilité d'échantillons. En effet, différents échantillons sont suivis pour différentes humidités relatives réalisées par les différentes solutions salines saturées dans ses travaux.

1.2.4 Retrait de dessiccation

Lorsqu'un matériau cimentaire subit un séchage, le départ d'eau au sein de la matrice cimentaire conduit à un retrait de dessiccation [9]. Cette déformation macroscopique peut être expliquée physiquement par trois mécanismes principaux [57].

Le retrait causé par la variation de pression capillaire

Comme indiqué par l'équation de Kelvin-Laplace, l'eau dans les pores capillaires est en dépression, c'est-à-dire sous contrainte de traction. Cette contrainte de traction dans l'eau doit être équilibrée par une contrainte de compression du solide environnant. Lorsque l'humidité relative diminue, l'eau commence à s'évaporer. Le vidage des pores capillaires dans la matrice cimentaire par séchage soumet la matrice cimentaire à une contraction, cela entraîne la diminution de volume, c'est-à-dire le retrait.

Le retrait causé par la variation de pression de disjonction

Le deuxième mécanisme du retrait de dessiccation est la variation de pression de disjonction. Il existe une zone au sein d'un matériau cimentaire où l'adsorption libre de l'eau est empêchée par la taille du pore, n'ayant pas d'espace à offrir pour l'adsorption d'une nouvelle couche d'eau. L'adsorption de l'eau inter-feuillets induit des forces répulsives entre les feuillets des molécules CSH. Elle entraîne aussi une diminution de forces d'attraction de Van der Waals entre les feuillets de CSH. La zone d'adsorption empêchée est soumise à une pression qui s'oppose aux forces d'attraction, généralement appelée pression de disjonction. Elle est reliée à la saturation en eau du matériau. Quand la saturation en eau diminue, la pression de disjonction décroît, cela conduit au retrait du matériau.

Le retrait causé par la variation de tension superficielle

Ce mécanisme ne fonctionne qu'à une humidité relative inférieure à 40%, où la variation

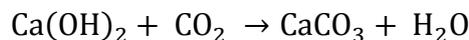
de teneur en eau est principalement due à la variation des couches d'eau adsorbée. La tension superficielle augmente entre les CSH et les molécules d'eau adsorbées lorsque les couches d'eau adsorbées diminuent avec l'humidité relative. La tension superficielle induit une contrainte de compression à l'intérieur du matériau, qui conduit à un retrait.

Le retrait de dessiccation dépend des paramètres de composition de matériaux. La nature du ciment influence le retrait de dessiccation [58-61]. Le raffinement de porosité et l'augmentation de densité du matériau, dus aux additions de laitiers et de fumées de silice, peut diminuer le retrait de dessiccation [61]. Le rapport E/C est également un paramètre qui influence l'amplitude du retrait de dessiccation du matériau cimentaire [56, 62]. La hausse du rapport E/C accroît les déformations de retrait de dessiccation.

1.2.5 Effet de la carbonatation sur l'isotherme

Lorsqu'un matériau cimentaire est en contact avec le CO₂ de l'air, la carbonatation se produit naturellement. Les échantillons de petites dimensions sont plus sensibles à la carbonatation. Une carbonatation des matériaux cimentaires au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau peut conduire à des modifications microstructurales et par voie de conséquence fausser l'isotherme de sorption [63].

La carbonatation est une réaction de neutralisation de deux hydrates CSH et Ca(OH)₂ par l'acide carbonique ou le CO₂ présent dans l'air. Le CO₂ pénètre dans le matériau cimentaire par le réseau poreux ou par des fissures, se dissout dans la solution interstitielle et conduit à une décalcification du ciment hydraté. Globalement, les réactions chimiques principales de carbonatation sont les suivantes :



La carbonatation de Ca(OH)₂ se produit majoritairement et celle de CSH n'a lieu que dans les cas de carbonatation accélérée [15]. Notons qu'Auroy a montré récemment que cette carbonatation accélérée était bien représentative d'une carbonatation naturelle à très long terme [55].

La carbonatation est un processus lent ou très lent et la vitesse de progression du front

diminue dans le temps, car l'eau libre issue de la formation des carbonates obstrue partiellement les pores et rend les hydrates moins accessibles pour la dissolution. La carbonatation est donc un processus qui reste souvent dans la plupart des cas superficiels. Dans les meilleures et pires conditions, la profondeur de carbonatation dans un béton peut varier entre 0,05 mm et 19,5 mm au bout d'un an respectivement [15]. Houst [63] montre que pour une pâte de ciment ayant un rapport E/C 0,3 (assez faible), même après plus de cinq ans d'exposition au CO₂ dans l'air, la profondeur de carbonatation est seulement 0,2 à 0,3 mm. La vitesse de carbonatation dépend de plusieurs facteurs, tels que le rapport E/C, le degré d'hydratation du matériau, la nature du ciment, l'humidité relative, la température et particulièrement la concentration de CO₂.

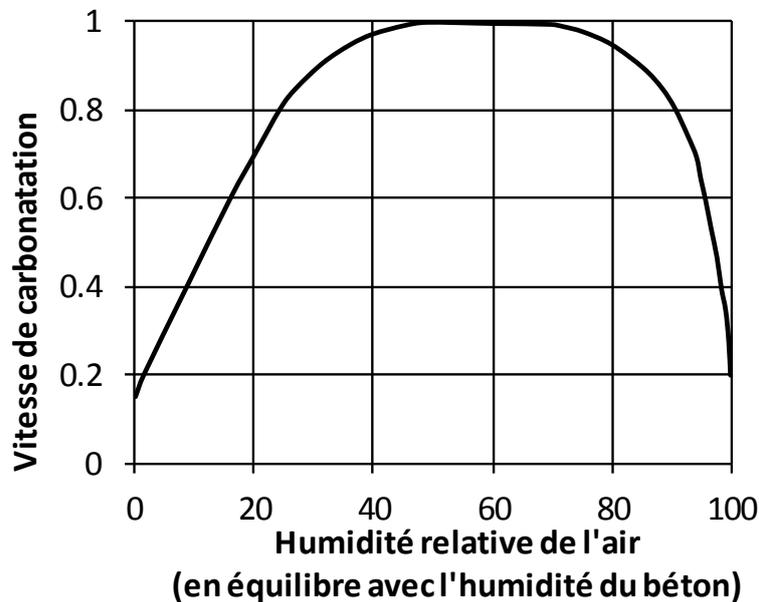


Fig. 1. 17 : Vitesse de carbonatation d'un béton en fonction de l'humidité relative [64]

La carbonatation n'est possible qu'en présence de l'humidité. Il ne se produit pas dans un matériau cimentaire complètement saturé en eau (sauf pour des concentrations en CO₂ dissout très élevées) ou totalement sec. Les travaux de Verbeck [64] montrent que la vitesse maximale de carbonatation à 20 °C pour un béton est obtenue pour une humidité relative entre 50% et 70% (Fig. 1. 17). Par ailleurs, les travaux de Houst [63] montrent que la vitesse maximale de carbonatation de pâte de ciment hydraté se trouve entre la gamme d'humidité relative de 50% et 80%.

Les travaux récents de Drouet [65] ont étudié l'impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires par des essais de carbonatation conduits en

température (20 °C, 50 °C et 80 °C) et à différentes humidités relatives (échéance de 7 jours, à 50% CO₂). Dans le cas de pâtes de ciment à base de CEM I et de CEM II, les profondeurs carbonatées sont supérieures à 80 °C, révélant qu'une élévation de la température a pour effet d'accélérer la cinétique de carbonatation. En revanche, dans le cas de pâte de ciment à base de ciment CEM V/A, la profondeur carbonatée est maximale à 50 °C, ce qui suggérerait l'existence d'une température optimale de carbonatation en fonction du type de matériau cimentaire. Selon la comparaison des fronts de carbonatation entre ces trois types de pâte de ciment, la profondeur de carbonatation de pâte de ciment CEM V est la plus importante et celle de la pâte de ciment CEM I est la plus faible.

La carbonatation conduit à une augmentation du volume de solide et de la masse d'échantillon. Les modifications des isothermes des pâtes de ciment par l'effet de la carbonatation sont montrées dans la Fig. 1. 18 [63]. On peut aussi constater l'influence du rapport E/C sur la carbonatation. Plus le rapport E/C est élevé, plus la diminution de la teneur en eau est importante pour la pâte de ciment carbonatée. Les isothermes d'adsorption de pâtes de ciment carbonatées ayant un rapport E/C entre 0,4 et 0,8 ne varient pas beaucoup, malgré les différences importantes entre celles de pâtes de ciment non carbonatées. Le degré de carbonatation d'un matériau cimentaire dépend fortement de la structure poreuse préexistante.

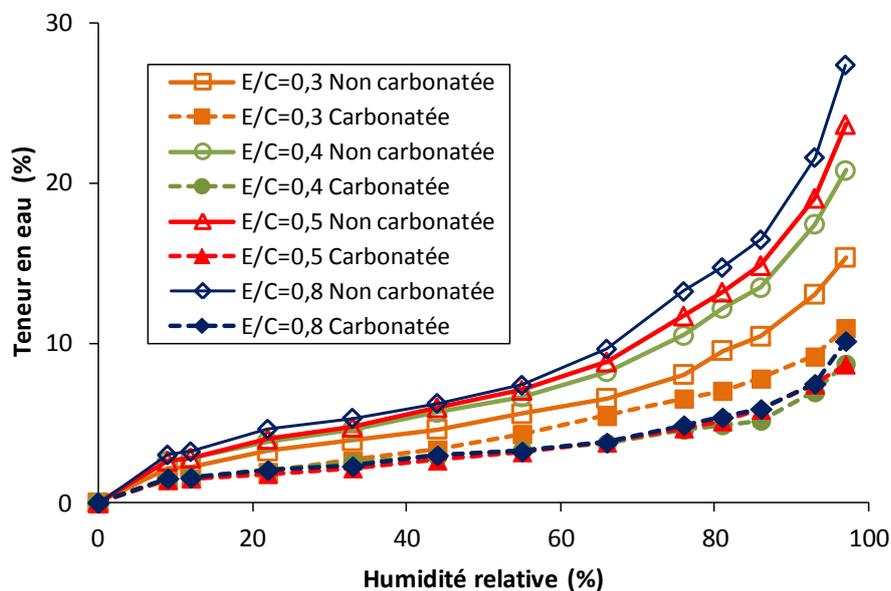


Fig. 1. 18 : Isothermes d'adsorption de pâtes de ciment carbonatées ou non carbonatées [63]

La carbonatation peut provoquer une réduction de porosité et de la surface spécifique du matériau cimentaire. Les travaux de Marandeu et al. [66] montrent l'évolution de la porosité

d'un mortier à base de ciment CEM I ayant un rapport E/C = 0,45 en fonction de la distance entre le point mesuré et la surface exposée à CO₂ (Fig. 1. 19). Après 8 semaines de carbonatation, la porosité a beaucoup diminué au sein du mortier. Elle a encore diminué et la profondeur de carbonatation a augmenté après 16 semaines de carbonatation.

Il conviendra donc d'éviter ce processus autant que faire se peut.

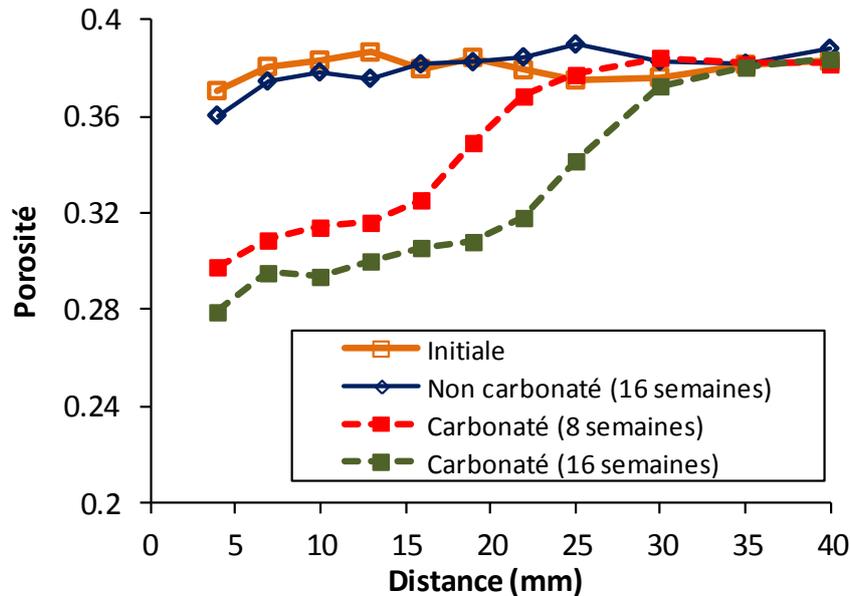


Fig. 1. 19 : Profil de porosité pour des mortiers carbonatés et non carbonatés [66]

1.3 Problématique de représentativité des échantillons

Lors d'une expérience de désorption sur matériau cimentaire, le choix des dimensions des échantillons est très important : ils doivent être suffisamment représentatifs du matériau mais de taille limitée afin de réduire la durée d'expérience. Cette problématique de représentativité doit donc être abordée.

1.3.1 Définition du VER

Le Volume Élémentaire Représentatif (VER) est un concept introduit par Hill [67]. Il a défini le VER comme un échantillon d'un matériau hétérogène qui remplit les deux conditions suivantes : (i) Il est tout à fait caractéristique de l'ensemble du matériau en moyenne; (ii) Il contient un nombre suffisant d'inclusions pour que les propriétés apparentes soient indépendantes des valeurs de surface, dans la mesure où ces valeurs sont macroscopiquement uniformes. Certaines autres définitions de VER, utilisées par des

chercheurs pour différents objectifs, sont listées ci-dessous :

* Le VER est un modèle du matériau utilisé pour déterminer les propriétés effectives correspondantes pour le modèle macroscopique homogénéisé. Le VER devrait être suffisamment grand pour contenir suffisamment d'informations de la microstructure afin d'être représentative, mais il devrait être beaucoup plus petit que le matériau macroscopique (Principe Micro-Méso-Macro) [68].

* Le VER est défini comme le volume minimal de l'échantillon à l'échelle du laboratoire, de sorte que les résultats obtenus avec cet échantillon puissent encore être considérés comme représentatifs d'un continuum [69].

* La taille du VER devrait être assez grande par rapport à la taille de grains individuels afin de définir les quantités globales, telles que la contrainte et la déformation, mais cette taille devrait également être suffisamment petite pour ne pas masquer l'hétérogénéité macroscopique [70].

Notons que ces définitions de VER ont toutes été mises en place pour des considérations mécaniques, plus globalement physiques. Toutefois, la taille du VER n'est pas nécessairement unique pour un matériau composite, car il est sensible aux propriétés considérées (mécaniques, physiques...). La question qui se fait jour est donc la définition d'un VER adapté à la problématique des isothermes sur matériau cimentaire.

1.3.2 Méthodes d'estimation d'un VER

Méthode numérique-statistique

De nombreuses méthodes ont été proposées dans la littérature pour analyser la taille du VER numériquement. Elles utilisent normalement plusieurs réalisations de l'échantillon à méso-échelle, une simulation numérique par éléments finis des échantillons et une procédure statistique pour analyser les résultats. Un exemple typique est fourni par les travaux de Kanit et al. [71], dont la méthodologie peut être résumée ci-dessous :

- (i) Générer différentes réalisations des échantillons pour 4-5 tailles différentes.
- (ii) Soumettre chaque échantillon à des conditions de chargements et enregistrer les propriétés effectives obtenues.

(iii) Calculer la valeur moyenne et la variance de la propriété effective pour les tailles de volume considérées.

(iv) Définir la précision souhaitée pour l'estimation de la propriété effective et un certain nombre de réalisations, utiliser le modèle pour définir la taille finale du VER.

Méthode analytique

Une estimation de la taille du VER peut également être effectuée de manière analytique. Drugan et Willis [72] emploient une équation constitutive non-locale explicite pour estimer le VER du matériau élastique. Ils considèrent les champs de déformations moyennes qui varient avec la position, et déterminent à quelle longueur d'onde cette variation entraînera l'apparition d'un terme non-local dans l'équation constitutive. Sur la base de cela, ils estiment la taille minimale du VER.

Observation expérimentale

De nombreuses tentatives [73, 74] ont été faites pour déterminer la taille du VER expérimentalement. Dans l'analyse expérimentale il s'agit souvent de la sélection d'une géométrie particulière de l'échantillon pour les essais et de l'analyse d'image de l'échantillon après les essais. Afin d'obtenir des résultats significatifs, un nombre suffisant de particules ou un volume suffisant de matériau doivent être inclus à la fois dans l'analyse expérimentale et de l'image.

Romero et Masad [74] présentent un fond théorique sur les besoins statistiques pour un VER. Une technique d'analyse d'image en utilisant la tomographie par rayons X a été employée pour déterminer le VER en mesurant le volume à laquelle la fraction volumique total de granulats devient indépendante de la taille de volume analysé et atteint une valeur constante. La fraction volumique de granulats a été dérivée à partir de différentes zones d'images bidimensionnelles d'un béton asphaltique.

1.3.3 VER et matériaux cimentaires

Le béton est un matériau composite qui montre macroscopiquement une variabilité et une complexité très importantes, dues aux différentes tailles, orientations et formes de granulats noyés dans la matrice. Pour obtenir les propriétés et les performances du béton, généralement déterminées par des tests de laboratoire, il est conseillé d'effectuer des mesures avec des

échantillons suffisamment grands pour que les résultats obtenus soient fiables et reproductibles.

De nombreuses tentatives ont été menées afin de déterminer la taille du VER des matériaux cimentaires [75-78]. Conventionnellement, la taille du VER de béton doit être au moins 3-5 fois le diamètre du plus gros granulat relié aux comportements mécaniques [79]. Huet [80] montre que la taille du VER ne dépend pas seulement de la taille maximale de granulats, mais aussi d'autres facteurs tels que la forme de granulat, la fraction volumique de granulats et le contraste entre les propriétés des constituants de l'échantillon. Van Vliet et Van Mier [81] ont étudié l'effet de la taille par une série d'expérience de traction uniaxiale. Leurs résultats montrent que la taille du VER doit être 6-7 fois le diamètre du plus gros granulat. Une étude par analyse d'image quantitative et simulation numérique [82] montre que la taille du VER devrait dépasser 4-5 fois la taille maximale de granulat pour des propriétés insensibles telles que le module de rigidité, alors qu'elle devrait être encore plus grande pour des propriétés sensibles telles que la fracture. Romeo et Masad [74] montrent que, par l'analyse d'image, un échantillon cylindrique avec un diamètre de 150 mm et une hauteur de 50 mm pour l'essai de cisaillement « superpave shear tester » peut satisfaire aux exigences du VER à condition que la taille maximale nominale de granulat soit inférieure à 25 mm. Une analyse fractale effectuée par Sebsadji et Chouicha [83] suggère que, pour les essais de béton de laboratoire, la taille de l'échantillon devrait être au moins 3,5 fois la taille maximale nominale du granulat. Conventionnellement, la plupart des expériences de sorption de vapeur d'eau des matériaux cimentaires sont effectuées avec des échantillons de cette taille.

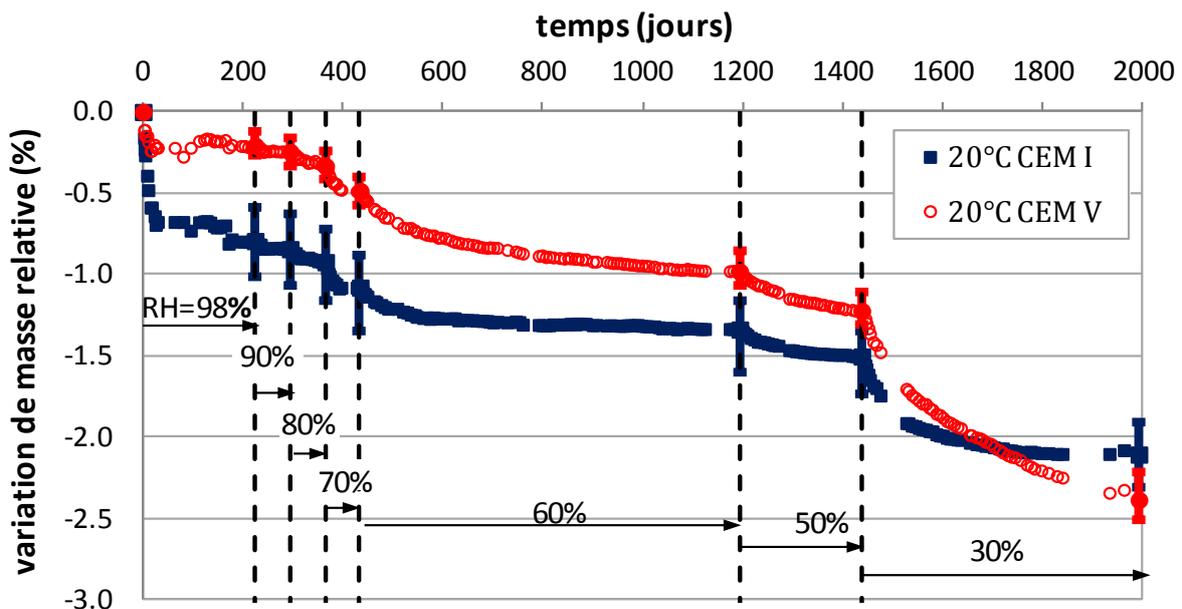


Fig. 1. 20 : Cinétiques de bétons CEM I et CEM V d'après Brue [53]

Dans les travaux de Brue [53], des échantillons cylindriques ayant un diamètre de 37,5 mm et une hauteur de 50 mm ont été mis en œuvre pour l'expérience de désorption de vapeur d'eau. Les cinétiques obtenues au bout de plus de cinq ans pour les bétons CEM I et CEM V à 20 °C sont présentées dans la Fig. 1. 20. Le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation de masse aux humidités relatives inférieure à 70% est très long, surtout pour le béton CEM V.

Poyet [51] a suivi les variations de masse d'échantillons du béton CEM I pendant plus de 1200 jours, en travaillant sur des échantillons cylindriques ayant un diamètre de 40 mm et une hauteur de 40 mm. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre 90% de la perte de masse est de plus d'un an.

Il est donc essentiel de porter un grand intérêt à développer un protocole expérimental accéléré pour obtenir des isothermes plus rapidement. Afin de réduire la durée d'expérience de désorption de vapeur d'eau, des échantillons de petites tailles sont utilisés dans des expériences, tels que des échantillons sous forme de disques minces [11, 50, 84, 85], des échantillons en poudre [86, 87] et des échantillons broyés [52, 88-92]. Cependant, le meilleur compromis doit être trouvé entre la durée de l'expérience et la représentativité des échantillons.

Peu de littérature concerne la détermination de la taille du VER du matériau cimentaire reliée aux caractéristiques hydriques telles que la teneur en eau et le degré de saturation en eau. Une tentative pour estimer la taille du VER reliée à la porosité, la saturation en eau et la surface d'interface air/eau d'un sable non saturé a été effectuée par l'analyse d'image tridimensionnelle obtenue par microtomographie par rayons X, mais les résultats ne sont pas optimistes car des difficultés d'ordre expérimentales subsistent [93]. Malgré la variabilité importante du béton, il est intéressant de mener une recherche pour déterminer la taille du VER reliée à la teneur en eau pour effectuer les expériences de sorption de vapeur d'eau.

Conclusions partielles

La microstructure du matériau cimentaire est conditionnée par de nombreux paramètres, tels que la nature du ciment, le rapport E/C, le granulat et l'ajout d'adjuvants. Trois types de matériaux cimentaires seront étudiés dans le cadre de cette thèse, y compris le béton, la pâte de ciment et le mortier. Les principaux paramètres de composition étudiés sont la nature du ciment, le rapport E/C et le granulat.

La meilleure méthode pour obtenir des isothermes de sorption de vapeur d'eau d'un

matériau cimentaire est de suivre les variations de masse de mêmes échantillons pour toutes les humidités relatives imposées : cela peut fournir un résultat plus fiable. Il est possible de réduire la taille d'échantillon afin d'accélérer la cinétique de sorption. Des disques d'épaisseur de 1-3 mm seront utilisés dans cette étude. Afin de garantir que les résultats expérimentaux puissent être considérés comme statistiquement représentatifs, il faut essentiellement augmenter la quantité d'échantillons.

La taille du VER n'est pas nécessairement unique pour le matériau cimentaire, car il est sensible aux propriétés considérées. Peu de littérature concerne la détermination de la taille du VER du matériau cimentaire reliée aux caractéristiques hydriques. Une tentative sera menée pour estimer ce VER, d'après une analyse statistique sur les données obtenues à partir d'une très grande quantité d'échantillons.

La carbonatation se produit naturellement quand un échantillon du matériau cimentaire est en contact avec le CO_2 . La présence de la carbonatation peut fausser l'isotherme de sorption. Bien que la carbonatation soit généralement un processus très lent et restant superficiel, le risque de carbonatation est a priori non négligeable dans nos expériences de désorption de vapeur d'eau, vu les faibles épaisseurs de nos échantillons (1-3 mm). Des précautions supplémentaires devront donc être prises au cours des essais.

Chapitre 2

Protocole accéléré : description et tests préliminaires

Introduction

L'objectif de cette étude est de développer un protocole expérimental pour accélérer l'expérience de désorption et estimer le VER lié à l'isotherme de désorption. La partie principale concerne donc l'étude de variations de masse dues au processus de désaturation. Un programme expérimental a été développé.

Tout d'abord, les formulations des matériaux étudiés dans cette étude sont détaillées dans le premier paragraphe. La fabrication des échantillons est présentée dans le deuxième paragraphe. Le troisième paragraphe présente principalement les protocoles expérimentaux établis pour la réalisation de l'expérience de désorption, ainsi que le processus de resaturation et la mesure de déformation diamétrale d'échantillons. Le détail de la démarche suivie durant le conditionnement des échantillons est détaillé dans ce paragraphe. En attendant la maturation des matériaux coulés au commencement de cette thèse, de nombreux tests préliminaires ont été effectués sur les matériaux déjà existants au sein du laboratoire pour mettre au point le protocole accéléré et d'identifier les potentielles sources de variabilités. Les résultats principaux de ces tests préliminaires sont présentés dans le quatrième paragraphe.

2.1 Matériaux étudiés

2.1.1 Bétons « de référence » Andra

Dans le cadre des études sur le stockage en formation géologique profonde, deux formulations de bétons « de référence » ont été établies pour les études dédiées au comportement des ouvrages de stockage, l'un sur la base d'un ciment CEM I et l'autre sur la base d'un ciment CEM V/A. Ces deux bétons sont dénommés « CEM I » et « CEM V ». Les formulations sont présentées dans le Tab. 2. 1 et le Tab. 2. 2 [2, 3]. Ces deux bétons sont les matériaux principaux à étudier dans cette étude afin de valider le protocole expérimental accéléré développé dans le cadre de la désorption et d'obtenir des isothermes complètes de

ces bétons qui pourront servir à l'évaluation de leur durabilité. Un autre béton noté « CEM V* », qui a été coulé pour la thèse de Brue [53], est aussi étudié dans les tests préliminaires. Ce béton est aussi à base de ciment CEM V/A et sa formulation est présentée dans le Tab. 2. 3.

Tab. 2. 1 : Formulation du béton de référence Andra CEM I [2]

Composants	Nature	Provenance	Quantité
Ciment	CEM I 52,5 R	Lafarge	400 kg/m ³
Sable	Calcaire lavé 0/4mm	Carrière du Boulonnais	858 kg/m ³
Gravillons	Calcaire lavé 5/12mm	Carrière du Boulonnais	945 kg/m ³
Superplastifiant	Glénium 27	BASF	10 kg/m ³
Eau	-	-	171 kg/m ³
Rapport E/C	0,43	-	-

Tab. 2. 2 : Formulation du béton de référence Andra CEM V [3]

Composants	Nature	Provenance	Quantité
Ciment	CEM V/A 42,5 R	Calcia	450 kg/m ³
Sable	Calcaire lavé 0/4mm	Carrière du Boulonnais	800 kg/m ³
Gravillons	Calcaire lavé 5/12mm	Carrière du Boulonnais	984 kg/m ³
Superplastifiant	Glénium 27	BASF	11,5 kg/m ³
Eau	-	-	176,3 kg/m ³
Rapport E/C	0,39	-	-

Tab. 2. 3 : Formulation du béton CEM V* [53]

Composants	Nature	Provenance	Quantité
Ciment	CEM V/A 42,5 R	Calcia	432,7 kg/m ³
Sable	Calcaire lavé 0/4mm	Carrière du Boulonnais	769,2 kg/m ³
Gravillons	Calcaire lavé 5/12mm	Carrière du Boulonnais	946,2 kg/m ³
Superplastifiant	Glénium 27	BASF	11,1 kg/m ³
Eau	-	-	207,7 kg/m ³
Rapport E/C	0,48	-	-

2.1.2 Pâtes de ciment et mortiers

L'objectif de cette étude est de développer un protocole expérimental accéléré pouvant être mis en œuvre pour l'obtention des isothermes de différentes gammes de matériaux cimentaires. Le protocole développé a également été appliqué à des pâtes de ciment et des mortiers. Cela permet aussi d'étudier l'influence de la présence de granulat sur ce protocole. Deux types de pâtes de ciment et deux types de mortiers sont étudiés dans cette étude : pâtes de ciment rapport E/C=0,5 et E/C=0,8, dénommé « C05 » et « C08 » ; mortiers rapport E/C=0,5 et E/C=0,8, dénommé « M05 » et « M08 ». Le ciment utilisé pour ces matériaux est un ciment Portland usuel CEM II/B 32,5 R LL-S (filler calcaire et laitiers de hauts fourneaux). Le sable utilisé pour les deux mortiers est un sable normalisé de Leucate (France). Ce choix permet de comparer les résultats issus de cette étude aux travaux effectués par Rougelot [94] dans le même laboratoire. Les formulations de ces matériaux sont présentées dans le Tab. 2. 4.

Tab. 2. 4 : Formulation de mortiers et pâtes de ciment [94]

Matériau	Rapport Sable/Ciment	Rapport Eau/Ciment
C05	-	0,5
C08	-	0,8
M05	3	0,5
M08	3	0,8

2.2 Fabrication des échantillons

2.2.1 Coulage des matériaux

La totalité des éprouvettes de chaque béton (CEM I et CEM V) est obtenue d'une seule gâchée pour que la variabilité soit minimisée au cours du coulage de béton. La gâchée est répartie dans les coffrages de section carrée (14×14) cm² et de 56 cm de long après le malaxage. Les coffrages sont protégés par une bâche plastique sur le dessus afin d'éviter un séchage précoce (Fig. 2. 1).

Les éprouvettes des mortiers et pâtes de ciment sont aussi réalisées en une gâchée pour chaque matériau à température ambiante. La gâchée est répartie dans les moules cylindriques de 37 mm de diamètre et de 10 cm de long (Fig. 2. 2). Afin d'éviter un séchage prématuré, les

moules sont aussi protégés par une bâche plastique.



Fig. 2. 1 : Coulage et répartition de béton et protection de coffrages après coulage



Fig. 2. 2 : Malaxage et coulage des mortiers et pâtes de ciment

Il est à noter qu'une petite quantité d'eau ressuage apparaît sur les surfaces des éprouvettes de mortier et pâte de ciment ayant un rapport E/C 0,8. Le rapport E/C réel de ces deux matériaux est donc légèrement moindre que 0,8. Dans les travaux de Rougelot [94], il estimait un E/C réel d'environ 0,7 pour le C08 et un E/C réel d'environ 0,74 pour le M08 selon les différences de dimension réelle entre des éprouvettes C08 et C05, ainsi que celles entre M08 et M05.

2.2.2 Maturation des matériaux

Les bétons sont démoulés cinq jours après le coulage. Les mortiers et les pâtes de ciment sont laissés à température ambiante pendant un jour avant le démoulage. Tous les matériaux obtenus sont immédiatement placés sous eau saturée en chaux dans un local à 20 ± 2 °C (Fig. 2. 3), afin de limiter la lixiviation et la dissolution de portlandite dans l'eau pure, pendant au

moins quatre mois pour obtenir une microstructure suffisamment stabilisée.



Fig. 2. 3 : Conservation des matériaux lors de la maturation sous eau

2.2.3 Carottage des bétons

Les éprouvettes cylindriques de béton sont obtenues à partir du carottage des poutres à l'aide d'un tube carottier de 37,5 mm de diamètre. Il est réalisé sous eau, cela permet d'évacuer la chaleur provoquée par les frottements de carottier et d'éviter la dessiccation et l'endommagement de béton. Les éprouvettes cylindriques sont immédiatement entreposées sous eau saturée en chaux pendant au moins deux mois supplémentaires (Fig. 2. 4).



Fig. 2. 4 : Carottage et conservation de cylindres sous eau

2.2.4 Sciage des disques

Grâce à une scie à fil, les échantillons sous forme de disque mince d'épaisseur de 1 mm, 2 mm et 3 mm sont obtenus par sciage à partir d'éprouvettes cylindriques. Il est possible d'obtenir des disques d'épaisseur inférieure à 1 mm mais ils se révèlent trop fragiles. Cette

géométrie de l'échantillon permet un transfert d'humidité quasi monodimensionnel qui s'effectue vers les deux surfaces. Afin d'éviter la forte homogénéité aux extrémités de cylindres, aucun disque n'a été scié dans ces parties (3 mm de chaque coté). Le sciage est réalisé sous eau afin d'éviter la dessiccation de disque durant le sciage. Les disques minces obtenus sont immédiatement mis sous eau saturée en chaux pendant au moins quatre mois (Fig. 2. 5). Tous les disques sont numérotés par type de matériau, numéro de cylindre et ordre de sciage.



Fig. 2. 5 : Sciage et conservation de disques sous eau

2.3 Description du protocole expérimental accéléré

2.3.1 Choix de température

Dans les travaux de Brue [53], la température est fixée à trois valeurs cibles : 20 °C, 50 °C et 80 °C, afin d'étudier l'influence de la température sur le comportement de béton. Les cinétiques obtenues montrent que le temps nécessaire pour atteindre le point d'équilibre de masse est beaucoup plus long à une basse température, particulièrement aux basses humidités relatives.

Un des objectifs de cette étude est d'accélérer l'expérience de désorption de vapeur d'eau des matériaux cimentaires sans effet cinétique de la température. Nous choisissons de placer des échantillons à une basse température pour les expériences de désorption, ce qui est aussi proche de la température ambiante. Une climatisation est installée dans la salle d'essai pour limiter les effets de variation de température lors des mesures expérimentales. Vu les faibles épaisseurs de nos échantillons, il est très important de pouvoir maintenir une régulation de la température suffisamment précise pour éviter la fluctuation de masse à l'approche de l'état d'équilibre.

2.3.2 Installation expérimentale

Des boîtes en nylon avec 10 compartiments sont fabriquées pour conserver les échantillons en disque. Tous les disques sont numérotés par type de matériau, numéro de cylindre et ordre de sciage. Par exemple, le disque « I 6-7 » signifie le septième sciage du cylindre 6 du béton CEM I (Fig. 2. 6), ce qui permettra a posteriori de reconstituer virtuellement l'éprouvette après sciage (aux épaisseurs de découpe près).

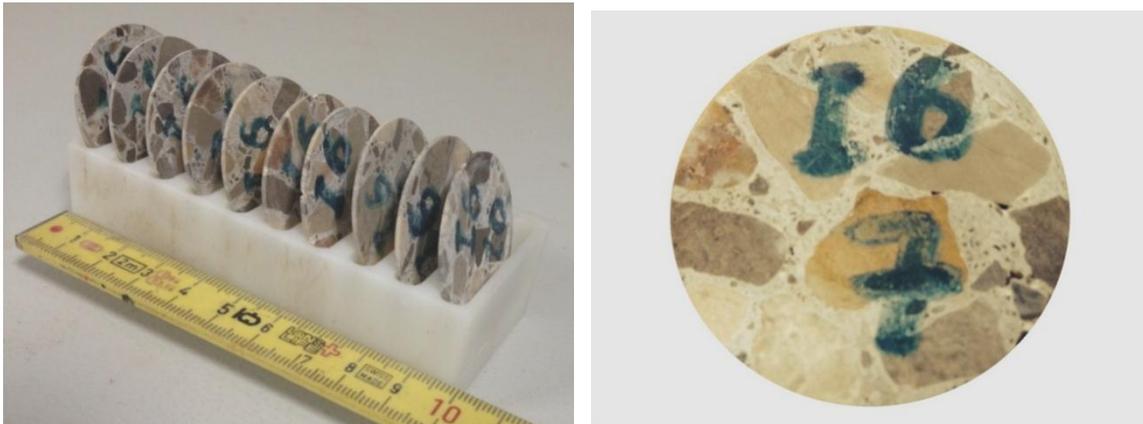


Fig. 2. 6 : Boîte en nylon pour conserver les disques et un exemple de disque « I 6-7 »

Les échantillons sont conservés dans une enceinte climatique permettant la régulation de la température et l'humidité relative. De l'azote gazeux est injecté dans l'enceinte en continu durant toute l'expérience de désorption de vapeur d'eau afin d'éviter la carbonatation des matériaux (Fig. 2. 7). De l'azote supplémentaire est ajouté dans l'enceinte après chaque série de mesures.



Fig. 2. 7 : L'enceinte climatique pour l'expérience de désorption de vapeur d'eau

2.3.3 Mesure de masse des disques

Il est nécessaire de mesurer les masses d'échantillons fréquemment et régulièrement afin d'obtenir des cinétiques complètes. Les mesures sont effectuées à un jour, 4 jours et 7 jours après le changement de palier d'humidité relative, puis la fréquence est réduite à une mesure par semaine. Ces mesures sont rapidement effectuées dans une salle climatisée à 20 ± 2 °C avec une humidité relative d'environ $40 \pm 5\%$. La résolution de balance utilisée est 0,1 mg (Fig. 2. 8).



Fig. 2. 8 : Mesure de masse avec une balance précise au mg

Il est fondamental de minimiser la perturbation sur les échantillons et l'ambiance de l'enceinte climatique pendant les mesures. Une boîte de 10 disques est sortie de l'enceinte à chaque fois et les disques sont mesurés rapidement. Les disques ne sont pas exposés dans l'air plus de 90 secondes, cela permet d'éviter la carbonatation à cause du contact avec le CO_2 et de limiter la fluctuation de masse. Après les mesures de 4 boîtes de disques, il faut attendre environ 20 minutes pour que l'humidité relative soit rétablie dans l'enceinte.

2.3.4 Mesure de déformation des disques

La mesure de déformation de disque est effectuée au moyen d'un rétractomètre. Deux plots sont collés sur les côtés de disque pour faciliter le positionnement identique de disque lors des différentes mesures (Fig. 2. 9). La mesure de déformation s'effectue par la mesure de la longueur entre ces 2 plots par le rétractomètre muni d'un comparateur de résolution de 0,001 mm. Deux disques d'acier, conservés dans une étuve à 20°C, servent comme référence pour tenir compte de l'influence éventuelle de la température sur le rétractomètre.

Le disque est sorti de l'enceinte climatique, placé dans le rétractomètre. Au moins 3 rotations complètes du disque autour de l'axe de mesure du rétractomètre, dans les deux sens

possibles, sont effectuées pour maximiser la répétabilité de la mesure. Le disque est ensuite pesé pour suivre la variation de masse. Enfin, il est remis dans l'enceinte climatique. Le temps moyen entre la sortie et la remise en atmosphère contrôlée est de moins de 90 secondes.



Fig. 2. 9 : Mesure de déformation de disque avec un rétractomètre

A partir des imprécisions de mesure du comparateur, il peut en être déduit que la valeur de déformation a une précision d'environ 30 microdéformations (soit une lecture précise à environ 1 μm pour un diamètre de disque de 37,5 mm).

2.3.5 Processus de désaturation

Les disques sont placés dans l'enceinte climatique, dont la température est fixée à 20 °C et différentes humidités relatives sont imposées successivement, afin de suivre les variations de masse durant le processus de désaturation. Les paliers d'humidité relative choisis sont 95%, 90%, 80%, 65%, 50%, 30% et 12%, afin de couvrir des hautes humidités relatives, humidités relatives intermédiaires et faibles humidités relatives.

Les disques sont soumis à la désaturation lorsque l'humidité relative décroît. Il faut établir un critère de variation maximale de masse définissant l'équilibre hydrique du matériau à l'humidité relative considérée. Dès lors que les trois mesures consécutives de masse (une semaine entre chaque mesure) ne varient pas de $\pm 0,02\%$ de la masse initiale, l'humidité relative suivante peut être imposée.

Il est essentiel de connaître la teneur en eau du matériau pour calculer le degré de saturation en eau. L'état sec est obtenu par un séchage à l'étuve à d'abord 60 °C puis 105 °C, jusqu'à ce que les masses de disque restent constantes. Un séchage à 60 °C permet le drainage de la porosité de pores CSH [95], tandis qu'à 105 °C, il peut conduire à une vidange plus

complète avec microfissuration et une modification potentielle du réseau de pores [95, 96].

2.3.6 Processus de resaturation

La resaturation de certains disques est effectuée par deux méthodes différentes afin d'analyser la reprise de masse après la resaturation.

Resaturation dans un dessiccateur au-dessus de l'eau distillée

Les disques ayant préalablement subi une désaturation sont conservés dans un dessiccateur, au-dessus de l'eau distillée (humidité relative supposée proche de 100%), en vue d'une stabilisation de masse dans un état quasi saturé. Le dessiccateur est installé dans une étuve à 20 °C.

Resaturation sous eau saturée en chaux

Les disques sont immergés sous eau saturée en chaux pour atteindre une saturation totale. Ils sont aussi conservés dans une étuve à 20 °C.

2.3.7 Mesure de la porosité accessible à l'eau

Grâce à la différence de masse d'échantillon entre l'état saturé et l'état sec, on peut calculer la porosité accessible à l'eau par l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{\rho_{eau} * V_{app}} \quad (2.1)$$

Où m_{sat} est la masse de l'échantillon saturé, m_{sec} la masse de l'échantillon sec, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau et V_{app} le volume apparent de l'échantillon. La porosité accessible à l'eau est estimée à partir de l'ensemble des disques de chaque cylindre, donc le volume apparent d'échantillon est calculé à partir du volume de tous les disques issus du même cylindre.

2.3.8 Distribution de porosité par porosimétrie au mercure

La caractérisation de matériaux cimentaires permet d'évaluer les propriétés microstructurales. Les mesures de la porosité par intrusion de mercure ont été effectuées par l'Ecole de Mines de Douai sur les échantillons de 4 matériaux (le béton CEM I, le béton CEM V,

la pâte de ciment C05 et la pâte de ciment C08) préalablement séchés dans l'étuve à 105 °C. Les échantillons ont une taille d'environ 10×10×10 mm. Le séchage est nécessaire pour permettre au mercure de remplir les pores du matériau, mais il peut induire des modifications du matériau et engendre une modification de la porosité et de sa distribution. Notons que cette mesure est utilisée à titre indicatif.

Durant les essais, le mercure a été introduit dans les pores de plus en plus fins avec l'augmentation de la pression d'injection. La pression d'injection est augmentée par paliers d'environ 3 kPa avec 20 secondes de stabilisation après que l'échantillon ait été soumis à 6,67 kPa pendant 5 minutes. Une fois la pression maximale d'environ 200 MPa atteinte, le mercure est extrait de l'échantillon en diminuant la pression d'injection. Les résultats de la porosimétrie au mercure montrent la distribution de porosité à partir de chaque étape d'injection. Le diamètre du pore d en fonction de la pression d'injection P est donné par l'équation de Washburn :

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (2.2)$$

où γ est la tension superficielle du mercure [485 mN/m] et θ l'angle de mouillage du mercure [130°].

2.3.9 Acquisition microtomographique

La microtomographie par rayons X, en tant qu'outil puissant pour l'étude non destructive de la microstructure interne d'un matériau, a été progressivement appliquée à l'étude des matériaux cimentaires [97-102]. Les principes de la microtomographie par rayons X et de son application pour la caractérisation des matériaux ont été introduites par Landis et Keane [103]. Une fois le processus d'acquisition des radiographies bidimensionnelles de l'échantillon sous différents angles effectués, les images enregistrées peuvent être reconstruites avec un algorithme de rétroprojection filtrée. Ces images peuvent être visualisées et étudiées avec un logiciel d'analyse et traitement d'images (ImageJ, Avizo®...), notamment dans le but d'extraire des informations sur la microstructure (granulométrie...). La méthode d'acquisition repose sur le contraste d'atténuation, suffisant pour différencier les granulats et la matrice cimentaire.

L'acquisition des données de microtomographie des disques de béton peut être réalisée par la microtomographie par rayons X ISIS 4D du Laboratoire de Mécanique de Lille. La

reconstruction des données peut être effectuée avec le logiciel dédié X-act® pour obtenir des images 3D. L'analyse des images sous ImageJ (seuillage des différentes phases, notamment matrice et granulats) permet d'identifier les contours des granulats et d'exporter les données de la surface de granulat et du périmètre de granulat. Toutes les données exportées permettent d'estimer la fraction volumique de granulats et la fraction volumique de zone de transition interfaciale dans le disque de béton.

2.4 Tests préliminaires

De nombreux tests préliminaires ont été effectués sur les matériaux déjà existants au sein du laboratoire afin de mettre au point le protocole accéléré et d'identifier les potentielles sources de variabilités (sens de sciage, forme d'échantillon, conservation des matériaux après sciage...). Les résultats principaux de ces tests sont présentés par la suite.

2.4.1 Mesure de masse initiale de l'échantillon saturé

Un essai préliminaire a été réalisé pour étudier le protocole de détermination de la masse initiale saturée. Une légère différence dans la masse initiale peut entraîner une différence considérable dans l'isotherme de désorption puisque les disques sont très minces dans notre étude. Nous cherchons une méthode de mesure de masse initiale pouvant assurer une bonne répétabilité expérimentale et une bonne faisabilité, car nous avons une grande quantité de mesures à effectuer (plus de 500 disques pour l'ensemble des études).

Un disque est sorti de l'eau, ses surfaces sont balayées successivement avec les papiers absorbants secs jusqu'à ce qu'il ne fasse plus de marque sur les papiers, et pesé par une balance avec une résolution de 0,1 mg. Plusieurs disques de différents matériaux sont pesés après le balayage avec les papiers absorbants, puis remis sous eau pendant un temps variable, et pesés à nouveau avec la même méthode. Différents nombres de balayages rapides, tels que 2 fois, 4 fois et 8 fois, sont également testés sur le même disque. Le nombre de balayage avec les papiers absorbants sur les surfaces de disque influence à peine la masse initiale et la masse initiale reproductible peut être obtenue, à condition que le disque soit exposé à l'air pour une durée très courte et qu'il n'y ait pas d'eau liquide visible sur les surfaces de disque. Cela valide la méthode pour l'ensemble de mesure à venir dans cette thèse : balayages rapides avec les papiers absorbants sur les surfaces de disque jusqu'il ne fasse plus de marque sur les papiers et mesure de sa masse avec la balance.

2.4.2 Effet de l'épaisseur sur la maturation et la désaturation

La microstructure d'un matériau cimentaire continue d'évoluer durant l'hydratation. Il est nécessaire d'étudier des matériaux dont l'hydratation est suffisamment avancée, pour que les réactions qui peuvent encore se développer durant le processus de maturation et de désaturation ne modifient pas la microstructure des matériaux de façon significative. Même si les travaux de Brue [53] ont montré qu'une durée de six mois était suffisante pour obtenir des échantillons « stable », une poursuite de l'hydratation et de la saturation additionnelle peut se produire lors de la maturation supplémentaire après le sciage de disque, en raison de la création de nouvelles surfaces et d'une augmentation de la connectivité poreuse (ces nouvelles surfaces pouvant donner accès à de la porosité pas ou mal connectée dans l'éprouvette cylindrique initiale). Il est donc intéressant d'étudier premièrement l'évolution de masse du disque durant la maturation supplémentaire après le sciage.

Les disques du mortier M05 testés ici ont été sciés à partir des cylindres de mortier M05 préparés pour la thèse de Rougelot [94]. Ils sont âgés d'environ 6 ans et ont toujours été conservés sous eau saturée en chaux à 20 °C. 4 disques de 3 mm et 4 disques de 1 mm ont été sciés pour étudier l'effet de l'épaisseur de disque sur la maturation. Un échantillon de 20 mm d'hauteur a aussi été préparé. Ils sont immédiatement mis sous eau saturée en chaux après le sciage.

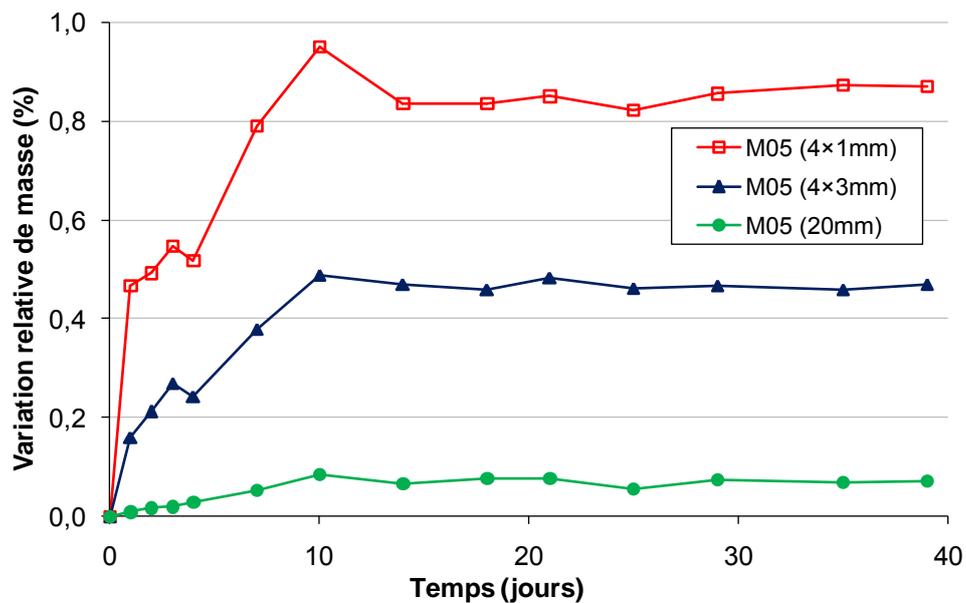


Fig. 2. 10 : Evolution de variation relative de masse du mortier M05 au cours de la maturation

La Fig. 2. 10 montre l'évolution de la variation relative des masses des disques du mortier M05 durant la maturation après le sciage. La prise de masse des disques est considérable en tenant compte de 6 ans de maturation sous eau saturée en chaux pour les cylindres. L'évolution ralentit progressivement et n'est plus significative à partir de 14 jours. La variation relative de masses des disques de 1 mm est 1,8 fois plus importante que celle des disques de 3 mm et presque 12 fois plus importante que l'échantillon de 20 mm. La maturation supplémentaire après le sciage ne se produit probablement que près des nouvelles surfaces créées par le sciage du disque.

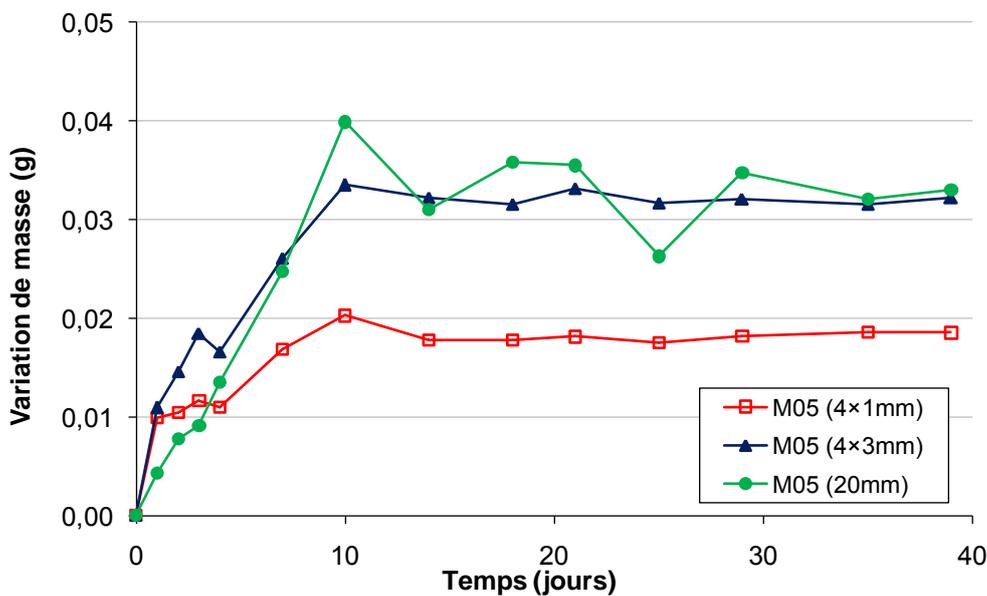


Fig. 2. 11 : Evolution de variation de masse du mortier M05 au cours de la maturation

La Fig. 2. 11 représente la variation absolue de masse du mortier M05 au cours de la maturation. Les disques de 3 mm ont presque pris la même masse que l'échantillon de 20 mm, ce qui confirme que la réhydratation et la saturation se produisent à cause de la création de nouvelles surfaces. La masse prise par les disques de 3 et de 20 mm est presque 1,8 fois plus importante que pour ceux de 1 mm. La réhydratation et la saturation additionnelle se produisent probablement à partir des deux nouvelles surfaces créées jusqu'à la profondeur estimée de 0,9 mm (correspondant à 1,8 divisé par 2) du disque de mortier M05, comme le montre la Fig. 2. 12. Dans ce cas-là, il n'y a pas de zone non influencée par la réhydratation et la saturation additionnelle dans les disques de 1 mm et l'épaisseur totale de zone influencée est de 1 mm. L'épaisseur totale de zone influencée est de 1,8 mm (0,9 mm par chaque côté) pour les disques de 3 et de 20 mm, donc la masse prise par ces disques est 1,8 fois plus

importante que pour ceux de 1 mm.

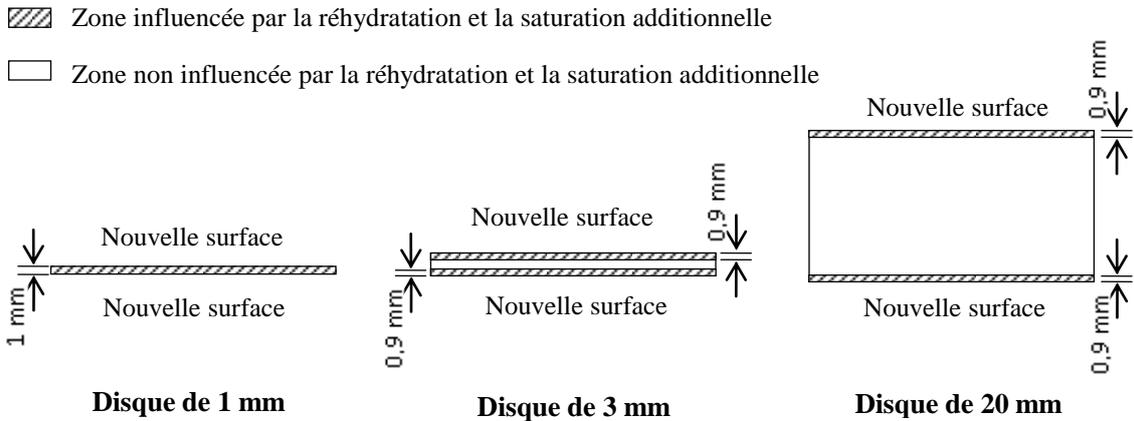


Fig. 2. 12 : Représentation de la profondeur de réhydratation et saturation additionnelle

Un test a été effectué afin d'étudier l'effet de la maturation supplémentaire après le sciage et de l'épaisseur de disque sur la désaturation de matériau. 4 disques de 3 mm et 4 disques de 1 mm ont été sciés et mis directement dans l'enceinte climatique à l'humidité relative de 65% et à une température de 20 °C. Des disques avec une maturation supplémentaire après le sciage y ont également été mis. La Fig. 2. 13 présente l'évolution de la variation relative de masse de ces disques en fonction du temps. Les variations relatives de masse de disques de 3 mm et 1 mm ayant une maturation supplémentaire après le sciage sont presque identiques. Cependant, elles sont presque 1,5 fois plus importantes que celles des disques sans maturation après le sciage. Par rapport à la prise de masse présentée dans la Fig. 2. 10 (0,87% pour le disque de 1 mm et 0,47% pour le disque de 3 mm), la différence de variation relative de masse entre les disques de même épaisseur est plus importante dans la Fig. 2. 13 (1,48% pour le disque de 1 mm et 1,28% pour le disque de 3 mm). La maturation supplémentaire après le sciage a un impact significatif sur la perte relative de masse, mais n'est pas la seule raison de cet écart important. Pour les disques sans maturation après le sciage, les microfissures générées par un séchage brutal (un gradient hydrique important) tendent à augmenter la connectivité de réseau poreux. La réhydratation et la saturation additionnelle pourraient se poursuivre et l'eau pourrait remplir les pores très fins. Pour les disques de 1 mm sans maturation après le sciage, la masse baisse brutalement au début (la cinétique des disques de 1 mm est plus importante que ceux de 3 mm dans cette période) mais la reprise de masse apparaît après trois jours et se poursuit jusqu'à 26 jours. La reprise de masse pourrait aussi avoir lieu sur les disques de 3 mm sans maturation après le sciage, mais

elle a été masquée par la cinétique de perte de masse plus lente de ces disques.

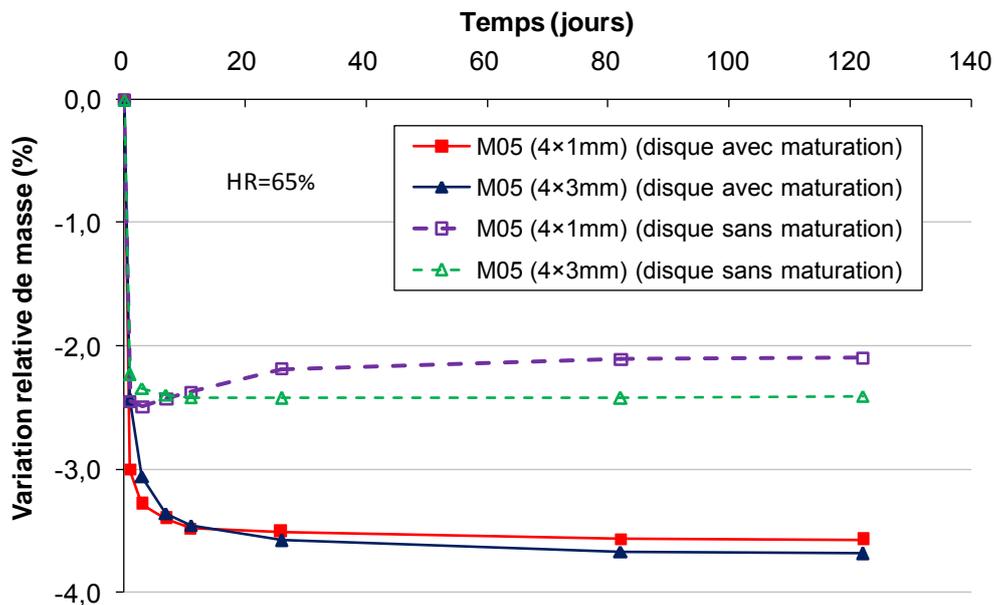


Fig. 2. 13 : Evolution de variation relative de masse du mortier M05 en fonction du temps à l'humidité relative de 65% et à une température de 20 °C

2.4.3 Resaturation des disques

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de disque et de la maturation supplémentaire après le sciage sur la resaturation d'échantillons, les 16 disques du mortier M05 séchés à l'humidité relative de 65% ont été remis en saturation : resaturation dans l'enceinte climatique à 95% (49 jours) et puis dans un dessiccateur, au-dessus de l'eau distillée ($HR=100%$), mis dans une étuve à 20 °C (442 jours). Ensuite 8 disques (2 disques de 3 mm et 1 mm, sans maturation et avec maturation après le sciage) ont été mis sous eau saturée en chaux. Les autres disques sont toujours conservés au-dessus de l'eau distillée dans le dessiccateur. Cela permet également d'étudier l'effet du mode de conservation (à 100% de HR ou directement sous eau) des disques sciés sur les résultats de désaturation.

Les variations relatives de masses des disques sont présentées dans la Fig. 2. 14. Si toutes les autres conditions testées sont identiques, la prise relative de masse des disques de 1 mm est plus importante que pour ceux de 3 mm. La prise relative de masse des disques sous eau saturée en chaux est plus importante que pour ceux au-dessus de l'eau distillée. Les disques sans maturation après le sciage ont vu leur masse relative augmenter plus en comparaison de

ceux avec maturation supplémentaire. Cependant, les masses au point de départ (jour 0 sur la graphique) sont différentes pour les disques avec ou sans maturation supplémentaire après le sciage : la masse après la maturation supplémentaire est prise pour les disques avec maturation après le sciage, cependant, la masse après le sciage est prise pour les disques sans maturation supplémentaire.

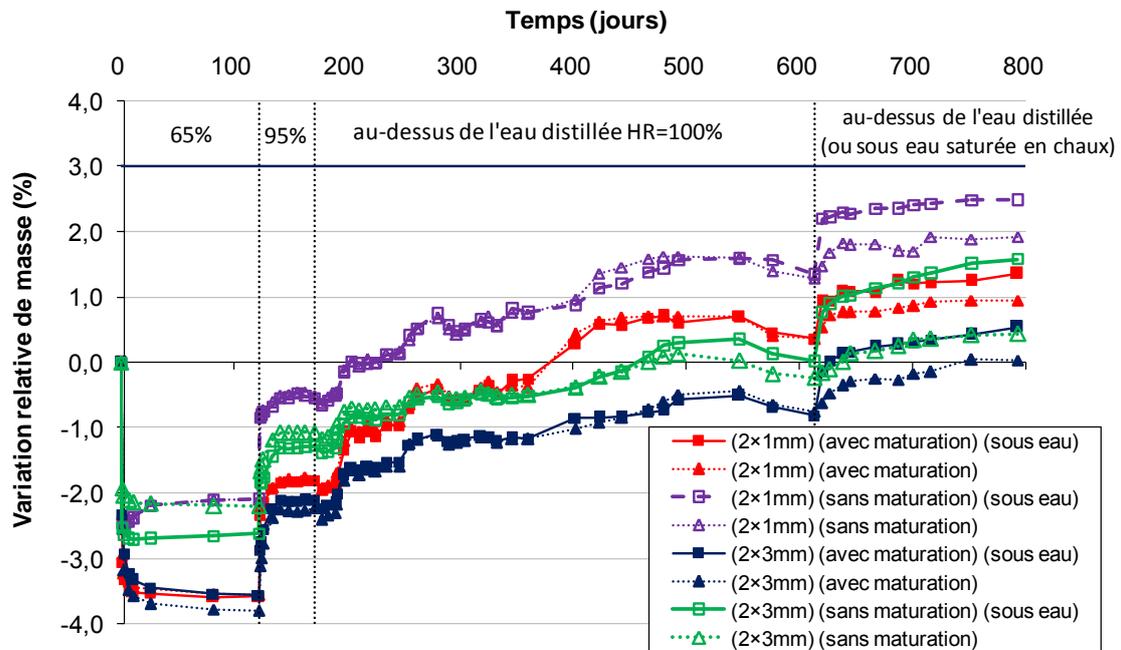


Fig. 2. 14 : Evolution de variation relative de masse du mortier M05 en fonction du temps

Afin de mieux comparer les reprises de masse, la masse initiale après le sciage a été postulée comme la référence pour tous les disques, à partir de laquelle les comparaisons sont effectuées. Le Tab. 2. 5 présente les détails de la reprise de masse du disque après chaque condition de resaturation par rapport à la masse initiale après le sciage. L'effet de maturation supplémentaire après le sciage devient beaucoup plus faible.

Tab. 2. 5 : Reprise de masse après la resaturation par rapport à la masse après le sciage

Condition de disque	Resaturation au-dessus de l'eau distillée dans un dessiccateur	Resaturation sous eau saturée en chaux
3 mm (avec maturation)	0,54%	0,97%
3 mm (sans maturation)	0,44%	1,58%
1 mm (avec maturation)	1,89%	2,42%
1 mm (sans maturation)	1,92%	2,50%

Tab. 2. 6 : Perte de masse à $HR=65\%$ par rapport à la masse après la resaturation

Condition de disque	Resaturation au-dessus de l'eau distillée dans un dessiccateur	Resaturation sous eau saturée en chaux
3 mm (avec maturation)	-3,15%	-4,08%
3 mm (sans maturation)	-2,62%	-4,14%
1 mm (avec maturation)	-4,47%	-4,89%
1 mm (sans maturation)	-3,95%	-4,48%

Le Tab. 2. 6 présente la perte relative de masse à l'humidité relative de 65% recalculée à partir de la masse après la resaturation. La différence de perte relative de masse entre les disques avec maturation supplémentaire après le sciage et ceux sans maturation supplémentaire devient beaucoup plus faible par rapport à celle montrée dans la Fig. 2. 13. La perte relative de masse est plus importante pour les échantillons resaturés sous eau, par rapport à ceux resaturés au dessus de l'eau distillée dans un dessiccateur. Il est à conclure que le mode de conservation des disques sciés a un grand impact sur les résultats du processus de désaturation. Dans les études présentées dans les chapitres suivants, tous les disques, une fois préparés, ont été conservés sous eau saturée en chaux à 20°C. Le même mode de conservation a été adopté pour tous les échantillons.

2.4.4 Effet du sens de sciage

Les disques pourraient être obtenus par sciage à partir d'un cylindre de chaque matériau dans le sens radial ou le sens axial du cylindre. Cependant, le sciage dans le sens axial du cylindre est plus complexe à réaliser et nécessite beaucoup plus de temps pour la préparation d'échantillons. Des disques obtenus par sciage dans le sens radial du cylindre, ainsi que des tranches rectangulaires (sciage dans le sens axial du cylindre), ont été préparés pour le béton CEM V* et les pâtes de ciment C05 et C08. L'épaisseur d'échantillons est de 2 mm. Le volume de tranche rectangulaire est proche de celui de disque afin de conserver un rapport surface/volume sensiblement identique. La Fig. 2. 15 et la Fig. 2. 16 représentent respectivement l'évolution de variation relative de masse du béton CEM V* et celle des pâtes de ciment, en fonction du temps et du sens de sciage, à l'humidité relative de 65% et à une température de 20 °C.

Il peut être constaté que, par rapport aux disques obtenus par sciage dans le sens radial

du cylindre, la dispersion de valeurs de variation de masse entre différents échantillons est plus faible pour des tranches rectangulaires (sens axial du cylindre). Cela montre que l'hétérogénéité le long de la hauteur de cylindre semble plus importante.

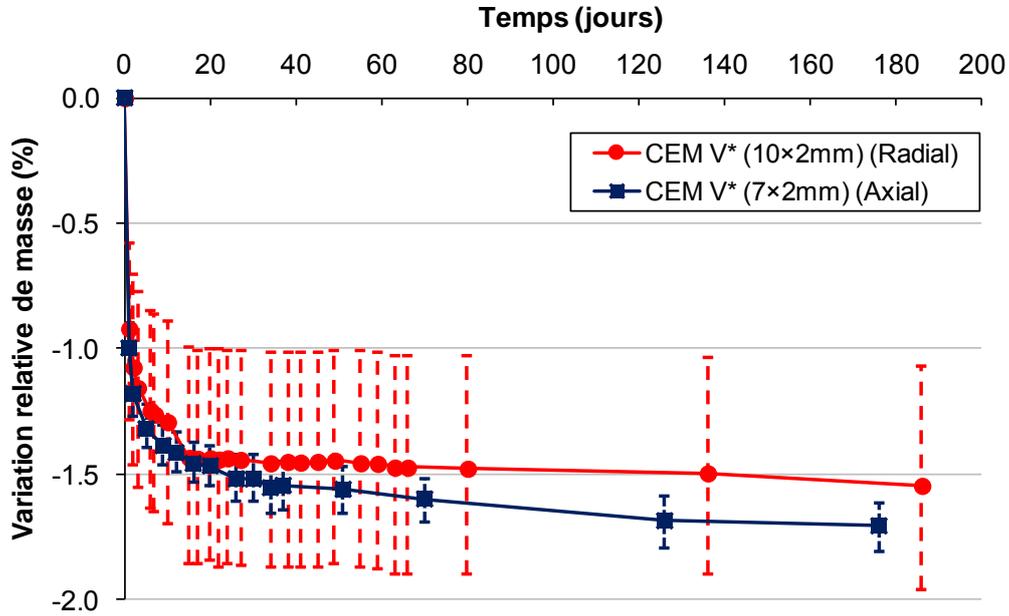


Fig. 2. 15 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM V* en fonction du temps et du sens de sciage à l'humidité relative de 65% et à une température de 20 °C

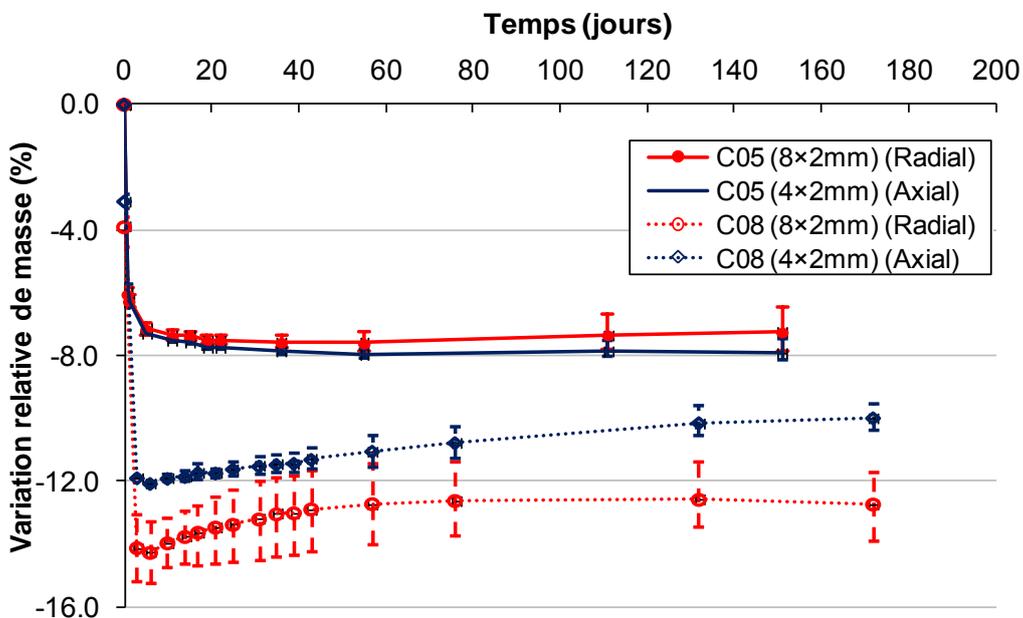


Fig. 2. 16 : Evolution de variation relative de masse du mortier M05 en fonction du temps et du sens de sciage à l'humidité relative de 65% et à une température de 20 °C

La masse de la pâte de ciment C08 augmente progressivement dès le sixième jour. Pour les tests préliminaires, de l'azote est ajouté dans l'enceinte après chaque série de mesures. A part cela, aucune précaution particulière n'a été prise pour limiter la carbonatation. Un test par phénolphthaléine sur des disques montre que les disques de la pâte de ciment C08 sont complètement carbonatés après six mois de conservation dans l'enceinte climatique à l'humidité relative de 65% sans précaution particulière pour limiter la carbonatation, mais les disques de la pâte de ciment C05 et du béton CEM V* restent très peu carbonatés à cause d'un rapport E/C beaucoup plus faible.

Conclusions partielles

La démarche expérimentale développée dans cette étude s'intègre dans un programme visant à accélérer le processus de désaturation des matériaux cimentaires afin d'obtenir ses isothermes de désorption plus rapidement et d'estimer le VER sur ce comportement.

Des enceintes climatiques sont utilisées pour faire évoluer les conditions hydriques des matériaux testés à température constante. L'évolution de masse et celle du retrait peuvent être suivies dans le temps.

Des tests préliminaires montrent que le mode de conservation des disques avant l'expérience de désorption a un grand impact sur les variations de masses durant les expériences. Le même mode de conservation a été adopté pour tous les disques utilisés dans cette étude: conservation sous eau saturée en chaux à 20 °C après le sciage. Par rapport aux disques obtenus par le sciage dans le sens radial du cylindre, la dispersion de valeurs de variation de masse entre différents échantillons est plus faible pour des tranches rectangulaires obtenues par le sciage dans le sens axial du cylindre. Le sciage dans le sens axial du cylindre est plus complexe à réaliser et nécessite beaucoup plus de temps pour la préparation d'échantillons. Toutefois, tous les disques utilisés dans cette étude sont obtenus par le sciage dans le sens radial du cylindre afin de retenir la variabilité importante de matériaux cimentaires et estimer le VER reliée à l'isotherme de désorption du béton. Des précautions seront prises pour les expériences de désorption, présentées dans les chapitres suivants, afin de limiter la carbonatation : de l'azote gazeux est injecté dans l'enceinte en continu durant toute l'expérience et ainsi qu'après chaque série de mesures.

Chapitre 3

Désorption du béton CEM I : validation du protocole et estimation du VER

Introduction

Les isothermes de désorption sont de première importance pour la connaissance du comportement vis-à-vis de la capacité de rétention d'eau des matériaux cimentaires, ainsi que dans la base de données qu'elles constituent pour la modélisation des phénomènes couplés thermo-hydro-mécaniques.

Dans le cadre du stockage souterrain des déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue, quelques expériences ont déjà été réalisées pour étudier les propriétés de rétention d'eau du béton CEM I. Brue et al. [104] ont déterminé l'isotherme de désorption du béton CEM I en suivant la même série d'échantillons cylindriques (diamètre de 37,5 mm, hauteur de 50 mm, après 6 mois de maturation sous eau saturée en chaux à 20 °C) le long du processus de désaturation dans une enceinte climatique (jusqu'à l'humidité relative de 30%). Chen et al. [42] ont déterminé les isothermes de désorption et adsorption du béton CEM I à 20 °C en exposant différents échantillons cylindriques (diamètre de 37,5 mm, hauteur de 30 mm, après 6 mois de maturation sous eau saturée en chaux à 20 °C) à différentes humidités relatives contrôlées par des solutions salines saturées simultanément (jusqu'à l'humidité relative de 11%). Ranaivomanana et al. [50] ont étudié expérimentalement l'isotherme de désorption du béton CEM I à 20 °C en utilisant différents échantillons en disque (70 mm × 35 mm × 5 mm, après 1 an de maturation sous vide) pour différentes étapes d'humidité relative réalisées par des solutions salines saturées (jusqu'à l'humidité relative de 44%).

Ce chapitre présente les résultats de l'expérience de désorption du béton CEM I effectuée dans notre étude. Un protocole expérimental accéléré est développé pour obtenir les isothermes de désorption de manière plus rapide et plus fiable. Afin de garantir que les résultats expérimentaux puissent être considérés comme statistiquement représentatifs, une grande quantité de disques minces de trois différentes épaisseurs (1 mm, 2 mm et 3 mm) du béton CEM

I ont été désaturés à partir de deux différents états initiaux jusqu'à l'état sec de référence. Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés avec les autres résultats précédents afin de valider le protocole expérimental accéléré. L'influence de la distribution de granulats sur la teneur en eau et le degré de saturation en eau des disques minces est analysé à l'aide de la microtomographie par rayons X. Une méthode basée sur l'analyse statistique des données expérimentales de la teneur en eau et du degré de saturation en eau est proposée pour estimer le VER lié à l'isotherme de désorption de béton.

3.1 Rappel du protocole expérimental

Les cylindres de béton CEM I (diamètre de 37,5 mm) utilisés dans cette expérience sont obtenus à partir du carottage de la même poutre et sont immédiatement entreposés sous eau saturée en chaux dans un local à 20 ± 2 °C. Au bout de deux mois de maturation supplémentaire, sept cylindres sont sciés en disques minces avec trois différentes épaisseurs de 1 mm, 2 mm et 3 mm, et sont ensuite placés à nouveau sous eau saturée en chaux pendant quatre mois avant l'expérience de désorption. Six autres cylindres, après six mois de maturation, sont sciés en disques minces de 1 mm, 2 mm et 3 mm et utilisés directement pour l'expérience de désorption.

Le carottage et le sciage sont réalisés sous eau de sorte qu'il puisse être supposé que la dessiccation ne se produit pas au cours de la préparation des disques. En raison de la création de nouvelles surfaces de disque et une augmentation de la connectivité poreuse, un autre processus d'hydratation et de saturation peut se produire lors de la maturation supplémentaire après le sciage (cf. section 2.4.2), donc les disques avec quatre mois de maturation supplémentaire sont considérés comme totalement saturés en eau. Relativement, les disques sans maturation après le sciage peuvent être considérés comme partiellement saturés en eau.

L'expérience de désorption de vapeur d'eau du béton CEM I est effectuée à une température fixe de 20 °C. Une gamme d'humidité relative est imposée successivement avec les valeurs $HR = [95\%; 90\%; 80\%; 65\%; 50\%; 30\%; 12\%]$. La température et l'humidité relative sont contrôlées par l'enceinte climatique.

Dans cette étude, deux séries d'expériences de désorption sont effectuées selon deux conditions de maturations différentes (voir le Tab. 3. 1 pour les détails des échantillons):

(i) Expérience de désorption avec des échantillons Totalement Saturées (notée expérience TS) réalisée avec 220 disques minces de trois épaisseurs différentes. (Cylindres de BI 1 à BI 8,

le cylindre BI 4 a été écarté en raison de défauts superficiels très importants).

(ii) Expérience de désorption avec des échantillons Partiellement Saturés (notée expérience PS): réalisée avec 180 disques minces de trois épaisseurs différentes. (Cylindres de BI 9 à BI 14).

Tab. 3. 1 : Détails des échantillons

Série	Numéro de cylindre	Epaisseur de disque (mm)	Quantité de disque	Condition de maturation
Expérience TS	BI 1	3	20	2 mois après le carottage + 4 mois après le sciage sous eau saturée en chaux à 20°C
	BI 2	3	20	
	BI 3	2	30	
	BI 5	2	30	
	BI 6	1	40	
	BI 7	1	40	
	BI 8	1	40	
Expérience PS	BI 9	3	20	6 mois après le carottage sous eau saturée en chaux à 20°C et pas de maturation après le sciage
	BI 10	3	20	
	BI 11	2	30	
	BI 12	2	30	
	BI 13	1	40	
	BI 14	1	40	

Afin d'éviter des perturbations fréquentes et importantes de l'environnement dans l'enceinte climatique, à chaque fois une boîte de 10 disques est sortie de l'enceinte climatique pour la mesure de masse. Dès que les masses de disques sont mesurées, ils sont replacés dans l'enceinte climatique contrôlée. Ainsi, chaque disque n'est pas exposé à des conditions atmosphériques plus de 90 secondes pendant les mesures de masse. Cela peut limiter la carbonatation de disques causée par le CO₂ atmosphérique [105, 106] et la variation de masse supplémentaire due à la variation d'humidité relative. Le premier disque mesuré après avoir été pris de l'enceinte climatique est mesuré à nouveau avant d'y être remis : une différence inférieure à 0,4 mg peut être observée pour chaque série de mesures, correspondant à une variation relative de masse de 0,015% pour le disque de 1 mm. Les disques minces de béton

sont potentiellement très sensibles à la carbonatation qui peut modifier le réseau poreux et la masse de disque [107, 108] considérablement en raison de la petite taille. Par conséquent, une injection en continu de l'azote dans l'enceinte climatique est maintenue durant toute l'expérience de désorption. En outre, de l'azote additionnel est injecté dans l'enceinte climatique après chaque série de mesures.

3.2 Cinétique de désaturation du béton CEM I

L'analyse de la cinétique de désaturation s'effectue au moyen des variations de masses dans le temps, qui permettent la détermination des isothermes de désorption de matériaux.

3.2.1 Cinétique de désaturation de l'expérience TS

En prenant le cylindre BI 2 comme exemple, la Fig. 3. 1 montre l'évolution de la variation relative de masse de chaque disque du cylindre BI 2 (20×3 mm) en fonction du temps et de l'humidité relative. La Fig. 3. 2 montre l'évolution de la moyenne de variation relative de masse du cylindre BI 2 en fonction du temps et de l'humidité relative. Les barres d'erreur, représentant les variations relatives maximales et minimales de masse, sont également présentées pour toutes les humidités relatives imposées. Ainsi l'écart type est présenté. Ce dernier a une meilleure validité statistique pour caractériser la variabilité des disques.

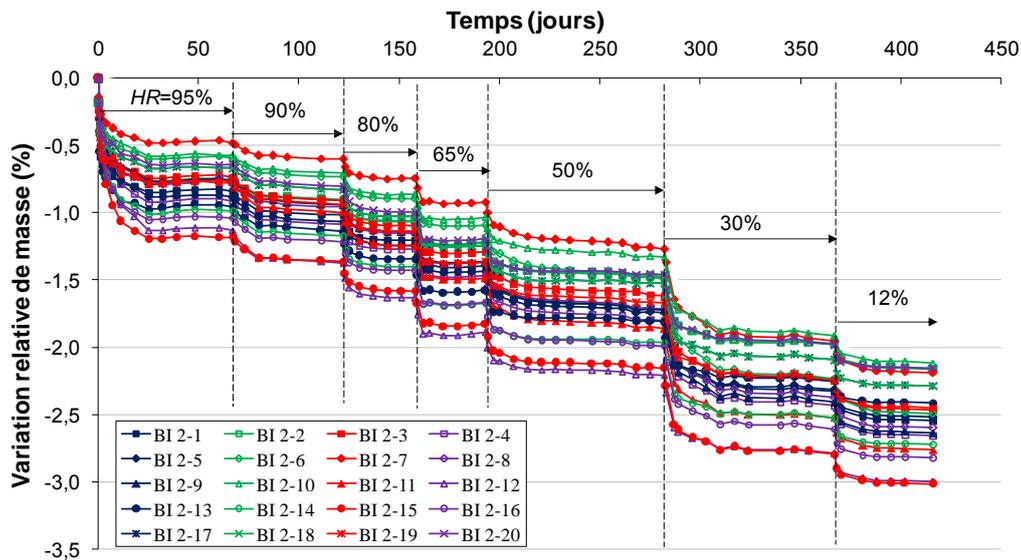


Fig. 3. 1 : Evolution de variation relative de masse de chaque disque du cylindre BI 2 (20×3 mm) en fonction du temps de désaturation (Expérience TS)

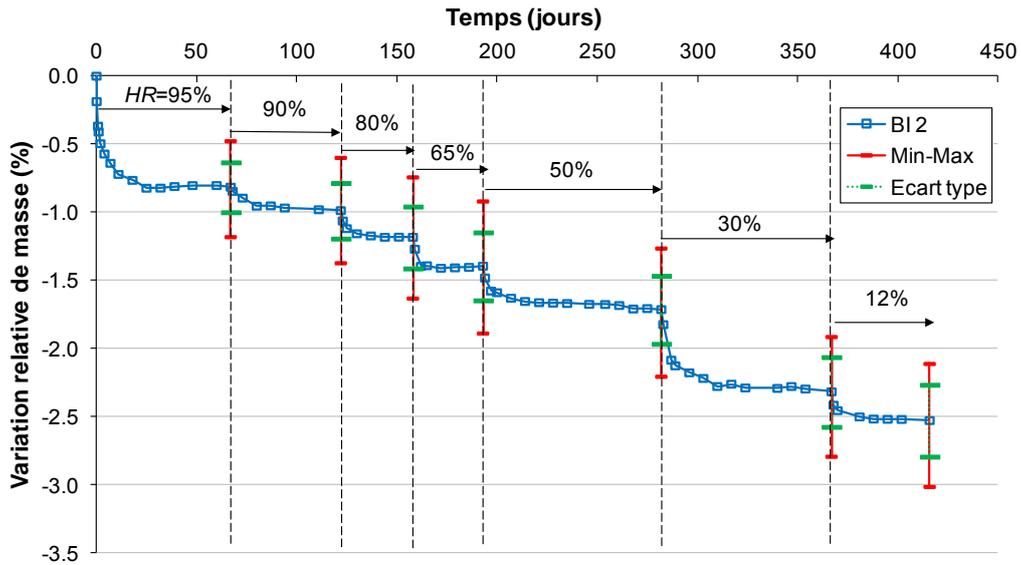


Fig. 3. 2 : Evolution de la moyenne de variation relative de masse et du cylindre BI 2 en fonction du temps de désaturation (Expérience TS)

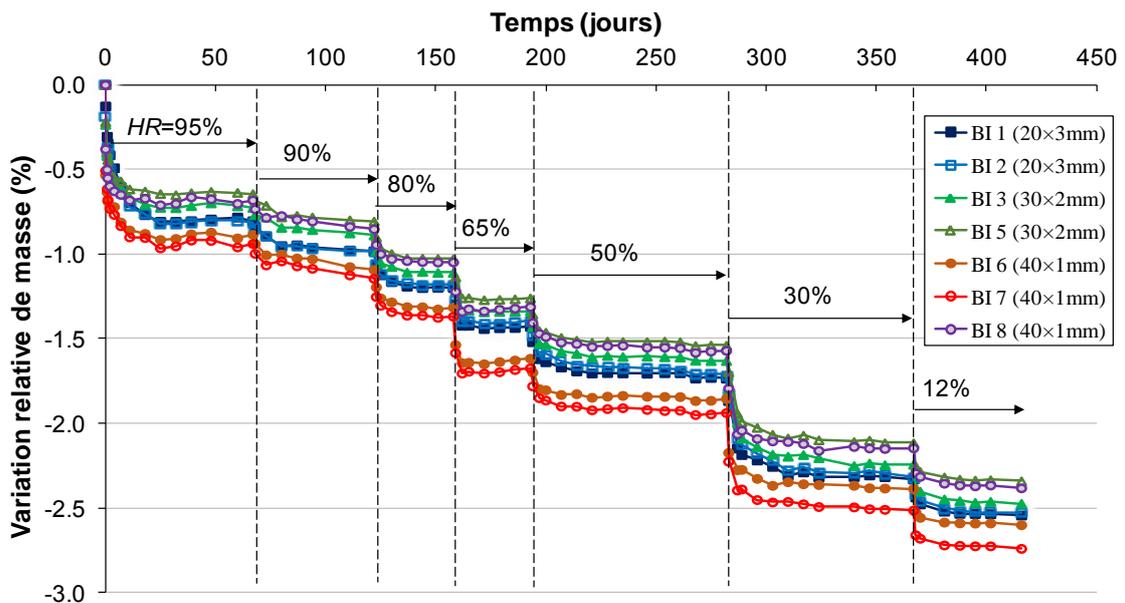


Fig. 3. 3 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I en fonction du temps de désaturation pour chaque cylindre (Expérience TS)

Les courbes moyennes de cinétique de séchage de chaque cylindre étudié sont établies avec tous les disques issus de ce cylindre. La Fig. 3. 3 représente la moyenne de variation relative de masse pour chaque cylindre du béton CEM I testé dans l'expérience TS. Cependant, les barres d'erreur ne sont pas présentées pour que la figure reste lisible. En général, le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation de masse à chaque humidité relative est d'environ 30

jours. Puisque les résultats expérimentaux précédents de béton CEM I [51, 53] montrent qu'il faut beaucoup plus de temps pour atteindre la stabilisation de masse aux faibles humidités relatives, les disques ont été conservés à $HR=50\%$ et 30% pendant trois mois, malgré une stabilisation de masse au bout de 30 jours. Aucune perte de masse significative n'a pu être observée au cours des deux autres mois supplémentaires.

Pour chaque palier considéré, la cinétique de perte de masse est maximale dans les premiers jours, puis se réduit graduellement. Aucun effet évident de l'épaisseur de disque ne peut être conclu selon ces courbes. Il n'y a pas de croisement évident de courbes. Par exemple, le cylindre dont la variation relative de masse est la plus importante lors de la première étape de désaturation ($HR=95\%$) a toujours une totalité de perte relative de masse plus importante que les autres cylindres. Toutefois, la variation relative de masse de ce cylindre entre deux étapes successives d'humidité relative n'est pas forcément la plus importante. La variation relative supplémentaire de masse (en %) entre deux étapes successives de l'humidité relative est définie par :

$$\delta(HR^{i+1}) = \frac{m(HR^{i+1}) - m(HR^i)}{m_0} \quad (3.1)$$

où m_0 est la masse initial d'échantillon et $m(HR^i)$ la masse d'échantillon à la fin du palier de l'humidité relative HR^i .

Le Tab. 3. 2 donne les détails sur les variations relatives supplémentaires de masse entre deux étapes successives de l'humidité relative, ainsi que la valeur moyenne pour les sept cylindres testés dans l'expérience TS. Les chiffres soulignés indiquent la plus grande variation relative supplémentaire de masse tandis que les bordées indiquent la plus petite variation relative supplémentaire de masse entre deux paliers d'humidité relative. On peut noter que le cylindre BI 7 perd plus de masse dans la gamme des hautes humidités relatives alors qu'il perd moins de masse dans la gamme de plus faibles humidités relatives, par rapport à certains autres cylindres. Certains cylindres ont la plus grande variation relative supplémentaire de masse à une certaine humidité relative et ont la plus petite pour une autre humidité relative. En prenant le cylindre BI 2 comme exemple, il a la plus petite variation relative supplémentaire de masse lorsque l'humidité relative diminue de 80% à 65% , tandis que la plus grande lorsque l'humidité relative passe de 65% à 50% . Ces phénomènes pourraient être principalement attribués à la variabilité de la microstructure existant entre les différents

cylindres. Les pores en forme de « bouteille d'encre » pourraient également jouer un rôle. En raison des caractéristiques géométriques complexes d'une microstructure aléatoire du béton, des pores en forme de « bouteille d'encre » pourraient exister dans les échantillons de béton. Il est supposé que le plus petit diamètre de pore désaturé d est lié à l'humidité relative HR [94, 109]. L'eau confinée dans les pores ayant un diamètre inférieur à d ne sera pas accessible à une humidité relative HR . En raison de l'existence de pores en forme de « bouteille d'encre », une quantité d'eau reste confinée jusqu'à des très faibles humidités relatives.

Tab. 3. 2 : Variation relative supplémentaire de masse entre deux étapes successives de l'humidité relative (Expérience TS)

Cylindre	Humidité relative						
	$\delta(95\%)$	$\delta(90\%)$	$\delta(80\%)$	$\delta(65\%)$	$\delta(50\%)$	$\delta(30\%)$	$\delta(12\%)$
BI 1	-0,805	-0,178	-0,216	-0,230	-0,306	-0,596	-0,212
BI 2	-0,816	-0,172	-0,196	<u>-0,212</u>	<u>-0,319</u>	-0,604	<u>-0,211</u>
BI 3	-0,726	-0,163	-0,221	-0,228	-0,293	<u>-0,613</u>	-0,231
BI 5	<u>-0,645</u>	<u>-0,162</u>	-0,222	-0,233	-0,279	-0,576	-0,225
BI 6	-0,885	<u>-0,208</u>	-0,223	-0,301	<u>-0,237</u>	<u>-0,533</u>	-0,214
BI 7	<u>-0,939</u>	-0,206	<u>-0,224</u>	<u>-0,305</u>	-0,264	-0,576	-0,227
BI 8	-0,682	-0,171	<u>-0,195</u>	-0,264	-0,259	-0,576	<u>-0,236</u>
Moyenne	-0,785	-0,180	-0,214	-0,253	-0,280	-0,582	-0,222

La moyenne de variation relative de masse pour chaque épaisseur de disque est illustrée dans la Fig. 3. 4. Aucun effet clair de l'épaisseur de disque sur la variation relative de masse ne peut être constaté, une fois la stabilisation de masse atteinte au palier considéré. Cela peut être confirmé par le fait que les disques de 3 mm ont une variation relative de masse supérieure à ceux de 2 mm, mais en ont une plus petite que ceux de 1 mm (donc pas d'étagement des résultats en fonction de l'épaisseur).

Une forte perte de masse peut être observée à une humidité relative très haute de 95%, ce qui pourrait être attribuée à un réseau de pores percolés qui se draine très rapidement. Cependant, il est à noter que la perte de masse est plus rapide pour les disques plus minces dans les deux premières heures selon la vue agrandie de l'humidité relative de 95% dans la Fig. 3. 4. Les taux moyens de perte relative de masse de $-7,83 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $-1,14 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, et $-2,37 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$,

pour les disques de 3 mm, 2 mm, et 1 mm, respectivement, peuvent être obtenus à partir de la mesure de masse deux heures après que les disques totalement saturés en eau aient été mis dans l'enceinte climatique avec une humidité relative de 95%. C'est-à-dire que le taux moyen de perte relative de masse dans les deux premières heures est inversement proportionnel à l'épaisseur de disque. L'effet du rapport surface/volume peut être responsable de la forte perte de masse des disques dans les premiers jours. Plus le disque est mince, plus l'effet du rapport surface/volume joue un rôle important.

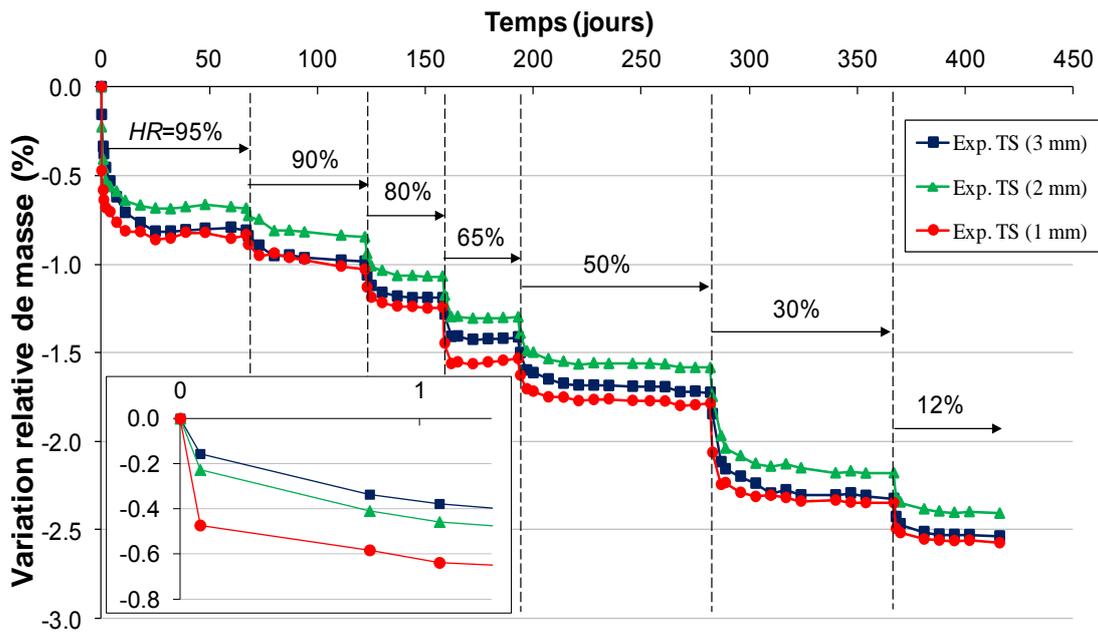


Fig. 3. 4 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque (Expérience TS)

Si on trace des courbes d'évolution de variation relative de masse en fonction de la racine carrée du temps sur l'épaisseur de disque dans la Fig. 3. 5, les courbes sont presque superposées dans la première partie. Cela implique un caractère plutôt diffusif du séchage. Par rapport aux disques de 1 mm, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre hydrique n'est pas 9 fois plus long pour les disques de 3 mm, puisque la vitesse de séchage peut être influencée par d'autres phénomènes tels que les perméabilités en phase vapeur et en phase liquide.

Le Tab. 3. 3 présente le rapport entre la variation relative supplémentaire de masse mesurée 1 jour après chaque changement de l'humidité relative et $\delta(HR^i)$ calculée par l'équation (3.1). Le rapport est plus élevé pour les disques plus minces à chaque palier d'humidité relative, ce qui confirme les observations précédentes. Cependant, la différence dans

le taux de perte relative de masse se réduit rapidement avec le temps et ne se retrouve plus au bout de quelques jours. Cela pourrait assurer l'obtention des isothermes sensiblement identiques pour toutes les épaisseurs différentes.

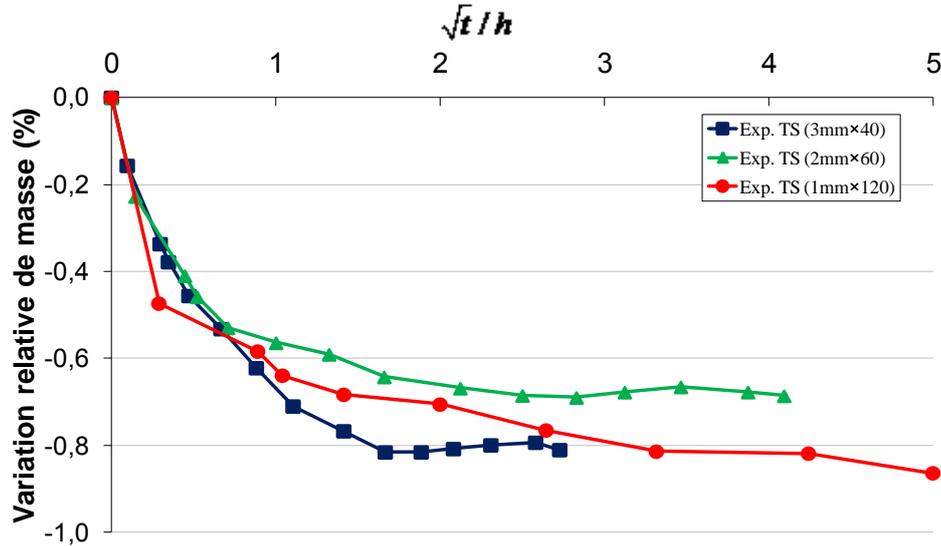


Fig. 3. 5 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I en fonction de la racine carrée du temps sur l'épaisseur de disque (Expérience TS)

Tab. 3. 3 : Rapport entre la variation relative supplémentaire de masse mesurée 1 jour après chaque changement de l'humidité relative et $\delta(HR^i)$ calculée par l'équation (3.1)

Epaisseur	Humidité relative						
	95%	90%	80%	65%	50%	30%	12%
3 mm	0,47	0,18	0,38	0,42	0,28	0,20	0,48
2 mm	0,67	0,26	0,43	0,47	0,32	0,28	0,60
1 mm	0,77	0,28	0,47	0,70	0,37	0,49	0,64

3.2.2 Cinétique de désaturation de l'expérience PS

Une analyse similaire est effectuée pour l'expérience PS. La moyenne de variation relative de masse du béton CEM I de chaque cylindre testé dans l'expérience PS est présentée dans la Fig. 3. 6. Le temps nécessaire à la stabilisation de masse est à peu près le même que celui observé dans l'expérience TS (environ 30 jours). Cependant, l'amplitude de la variation de masse est un peu plus faible probablement à cause de la réhydratation et de la saturation

additionnelle de disques partiellement saturés en eau à une humidité relative très élevée. La reprise de masse à l'humidité relative de 95% a un grand impact sur la diminution de l'amplitude totale de la variation relative de masse.

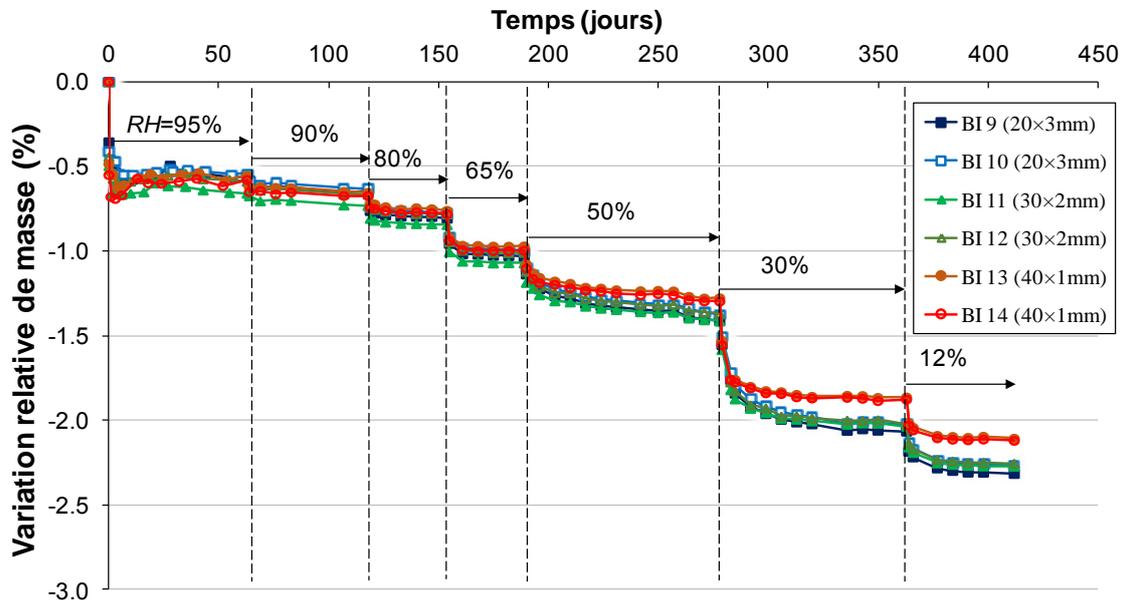


Fig. 3. 6 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I en fonction du temps de désaturation pour chaque cylindre (Expérience PS)

Tab. 3. 4 : Variation relative supplémentaire de masse entre deux étapes successives de l'humidité relative (Expérience PS)

Cylindre	Humidité relative						
	$\delta(95\%)$	$\delta(90\%)$	$\delta(80\%)$	$\delta(65\%)$	$\delta(50\%)$	$\delta(30\%)$	$\delta(12\%)$
BI 9	-0,559	-0,091	<u>-0,158</u>	-0,226	<u>-0,380</u>	-0,652	<u>-0,250</u>
BI 10	<u>-0,542</u>	-0,091	-0,143	-0,223	-0,371	-0,647	-0,246
BI 11	<u>-0,661</u>	<u>-0,073</u>	-0,113	-0,226	-0,342	-0,621	-0,237
BI 12	-0,590	-0,076	-0,117	<u>-0,227</u>	-0,361	<u>-0,654</u>	<u>-0,231</u>
BI 13	-0,554	<u>-0,101</u>	<u>-0,106</u>	<u>-0,210</u>	-0,306	-0,586	-0,244
BI 14	-0,579	-0,095	-0,108	-0,215	<u>-0,300</u>	<u>-0,579</u>	-0,244
Moyenne	-0,581	-0,088	-0,124	-0,221	-0,343	-0,623	-0,242

La variation relative supplémentaire de masse $\delta(HR^i)$ ainsi que la valeur moyenne pour tous les cylindres testés dans l'expérience PS sont présentées dans le Tab. 3. 4. Par rapport aux cylindres totalement saturés en eau, les cylindres partiellement saturés en eau perdent moins

de masse pour les hautes humidités relatives telles que 95%, 90% et 80% en raison de la reprise de masse due à la réhydratation. Pour l'humidité relative intermédiaire de 65%, les cylindres partiellement saturés en eau présentent une perte de masse légèrement plus faible. Néanmoins, la perte de masse plus forte peut être observée pour les cylindres partiellement saturés en eau aux autres faibles humidités relatives. Un processus de maturation et de réhydratation différent se produit dans un environnement à l'humidité relative de 95% et peut conduire à une différence dans la microstructure du béton.

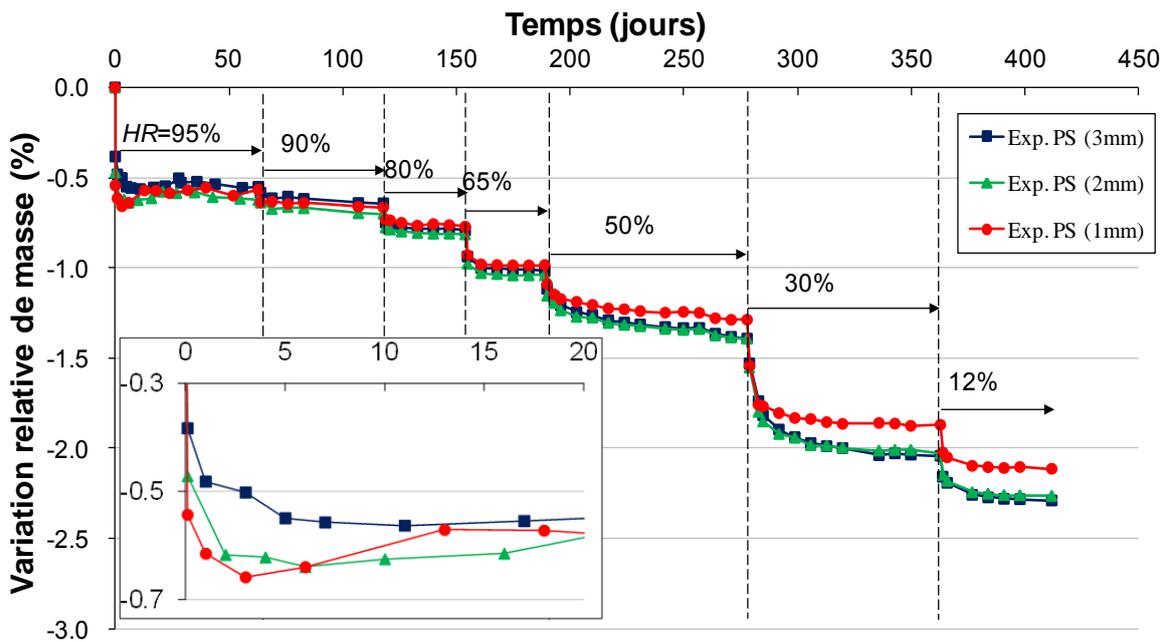


Fig. 3. 7 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque (Expérience PS)

La Fig. 3. 7 montre la moyenne de variation relative de masse du béton CEM I pour chaque épaisseur de disque. Une reprise évidente de masse peut être observée pour les disques de 1 mm dès 3 jours dans la vue agrandie pour l'humidité relative de 95%. Pour les disques minces sans maturation supplémentaire après le sciage, la perte d'eau dans les grands pores et la réhydratation, en raison de la création de nouvelles surfaces et d'une augmentation de la connectivité poreuse, se produisent en même temps dans l'enceinte climatique avec une très haute humidité relative de 95%. Comme les disques de 1 mm ont un grand taux de perte relative de masse dans les premiers jours, on ne peut constater que la perte de masse dès le début. Mais le taux de perte relative de masse diminue très rapidement (désaturation) et la perte d'eau devient négligeable après quelques jours pour les disques de 1 mm, de sorte que la reprise de masse due à la réhydratation puisse être observée clairement à partir de 3 jours.

L'effet du rapport surface/volume joue également un rôle ici : l'influence de la réhydratation est plus importante pour les disques plus minces, comme montré dans le test préliminaire pour les disques de mortier de 1 mm et de 3 mm.

3.2.3 Comparaison des cinétiques de désaturation avec les résultats précédents

Le premier objectif de cette étude est de développer une méthode expérimentale accélérée pour obtenir les isothermes de désorption d'une manière plus rapide et plus fiable en suivant les mêmes échantillons pour toutes les humidités relatives imposées. Dans le même laboratoire, Brue [53] a déterminé les isothermes de désorption du béton CEM I ayant la même formulation en suivant les mêmes échantillons cylindriques (diamètre de 37,5 mm, hauteur de 50 mm) le long de tout le processus de désaturation dans une enceinte climatique. Les moyennes de variations relatives de masse obtenues dans l'expérience TS sont comparées à ces résultats.

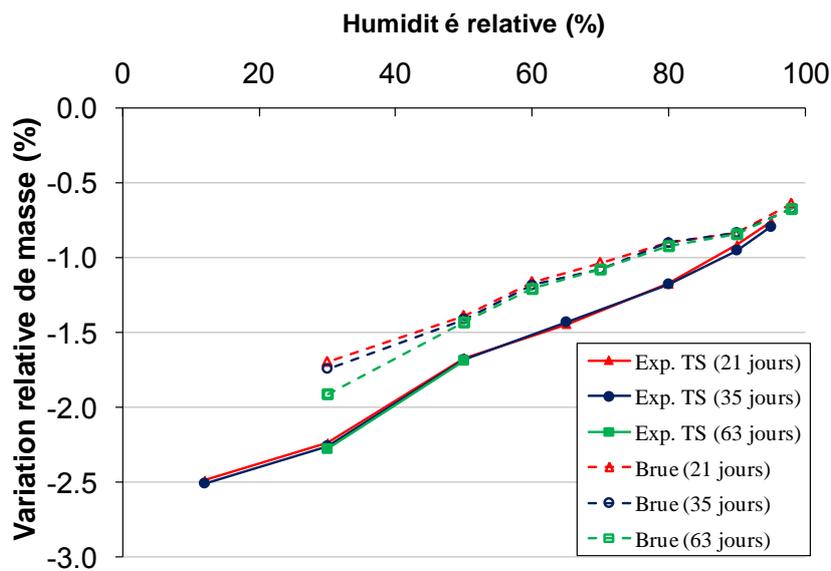


Fig. 3. 8 : Comparaison des variations relatives de masse avec les résultats de Brue [53]

La comparaison des variations relatives de masse à 21 jours, 35 jours et 63 jours après chaque changement d'humidité relative est présentée dans la Fig. 3. 8. L'amplitude de la variation relative de masse est plus grande dans notre étude. Cela peut être principalement attribué à la différence de microstructure des pores en raison de différentes gâchées. Il n'y a pas de variation de masse évidente entre les résultats de 21 jours et ceux de 35 jours dans notre étude. Pour des faibles humidités relatives telles que 30% et 50%, la masse ne change presque plus après 35 jours, ce qui est prouvé par le chevauchement approximatif entre des courbes de

35 jours et 63 jours. Quant aux variations relatives de masse obtenues par Bure [53], la différence entre 21 jours et 35 jours est perceptible pour des faibles humidités relatives. La variation relative supplémentaire de masse de 63 jours à l'humidité relative de 30% double presque celle de 35 jours. En fait, plus de 1 an a été consacré à l'obtention de la stabilisation de masse pour l'humidité relative de 30% dans son expérience de désorption et la variation relative totale de masse est de -2.1% qui est assez proche de notre résultat. Il y a une possibilité que l'équilibre hydrique n'ait pas tout à fait été atteint dans les autres paliers d'humidité relative. Cela peut également jouer un rôle sur l'amplitude de variation relative de masse plus faible dans son étude.

On peut en conclure que, comme prévu, la réduction de temps est notable en utilisant le protocole expérimental accéléré, en particulier aux faibles humidités relatives. La cinétique de désaturation du béton dépend fortement de la dimension la plus petite d'échantillon.

3.3 Teneur en eau du béton CEM I

Les teneurs en eau du béton CEM I pour sept cylindres dans l'expérience TS sont représentées dans la Fig. 3. 9. Par rapport à la moyenne \bar{w} de sept cylindres, celles de chaque cylindre sont situées dans l'intervalle $[(1-6,2\%) \bar{w}, (1+6,7\%) \bar{w}]$. Il n'y pas d'effet évident de l'épaisseur de disque sur la teneur en eau, car il n'y pas d'étagement de teneur en eau en fonction de l'épaisseur.

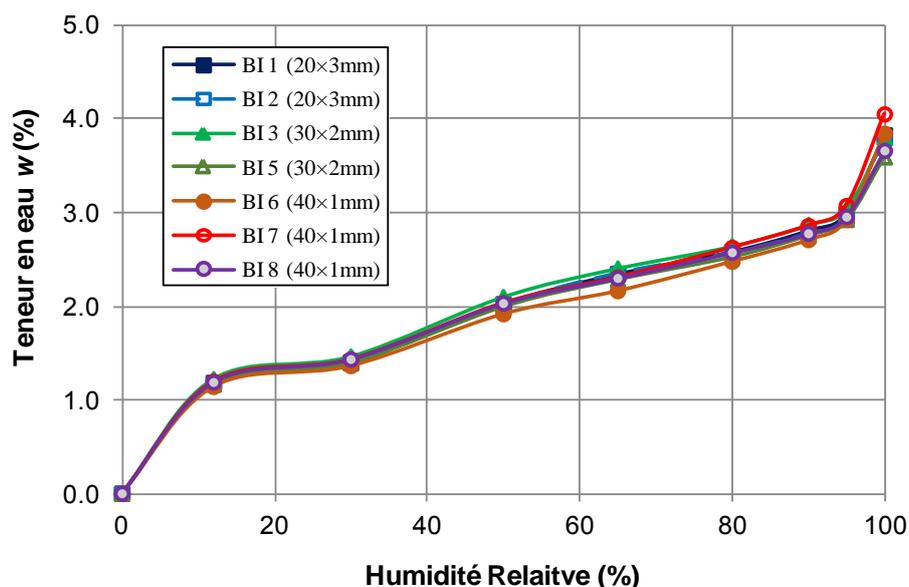


Fig. 3. 9 : Teneur en eau du béton CEM I pour chaque cylindre (Expérience TS)

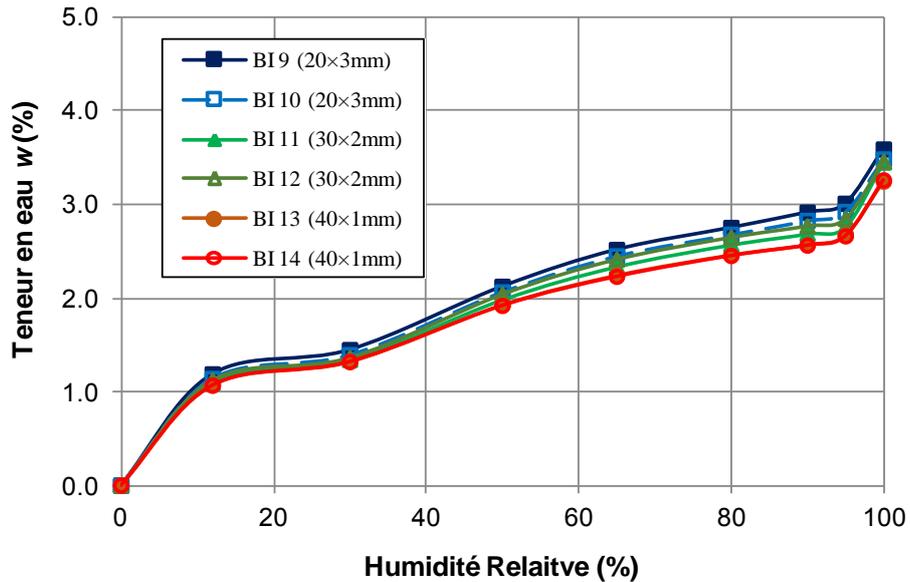


Fig. 3. 10 : Teneur en eau du béton CEM I pour chaque cylindre (Expérience PS)

La Fig. 3. 10 présente les teneurs en eau du béton CEM I pour des cylindres étudiés dans l'expérience PS. Par rapport à la moyenne \bar{w} de six cylindres, la moyenne de chacun est située dans l'intervalle $[(1-5,8\%) \bar{w}, (1+7,1\%) \bar{w}]$. Toutefois, les cylindres sciés en disques plus minces ont toujours une teneur en eau plus faible car ils sont plus influencés par la reprise de masse à cause de la réhydratation et la saturation additionnelle à l'humidité relative de 95%.

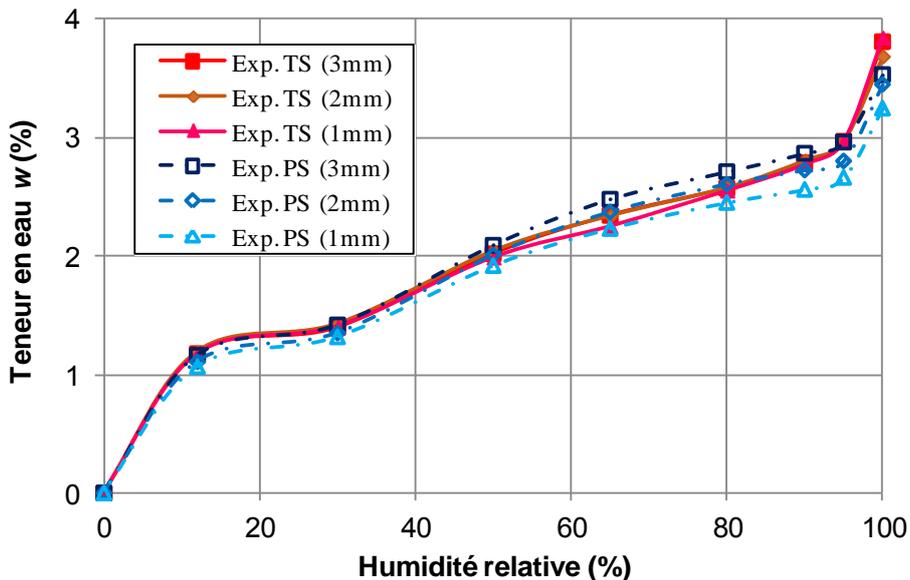


Fig. 3. 11 : Teneur en eau du béton CEM I pour chaque épaisseur de disque

Les moyennes de teneur en eau du béton CEM I en fonction de l'épaisseur de disque sont

présentées dans la Fig. 3. 11. La teneur en eau à l'état saturé ($HR=100\%$) dans l'expérience PS est calculée par la masse initiale des échantillons mesurée après le sciage et la masse des échantillons séchés à l'étuve à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puisque ces échantillons peuvent être considérés comme partiellement saturés, la teneur en eau à l'humidité relative de 100% dans l'expérience PS est sous-estimée et a une valeur plus petite par rapport à celle de l'expérience TS. Aucun effet évident de l'épaisseur de disque ne peut être observé pour les disques minces totalement saturés en eau (expérience TS). Cependant, l'effet de l'épaisseur de disque est tout à fait clair pour les disques minces partiellement saturés en eau (expérience PS). Les disques plus minces ont une teneur en eau toujours plus faible. Comme on l'a supposé précédemment, la reprise de masse à une humidité relative très haute peut être principalement attribuée à la réhydratation et la saturation additionnelle en raison de la création de nouvelles surfaces du disque et d'une augmentation de la connectivité poreuse. Les disques plus minces sont plus influencés par l'effet de surface, du fait de leur rapport surface/volume plus important.

3.4 Isotherme de désorption du béton CEM I

3.4.1 Isotherme de désorption à partir de l'expérience TS

L'isotherme de désorption obtenue à partir de chaque cylindre étudié dans l'expérience TS est tracée en termes de degré de saturation en eau dans la Fig. 3. 12.

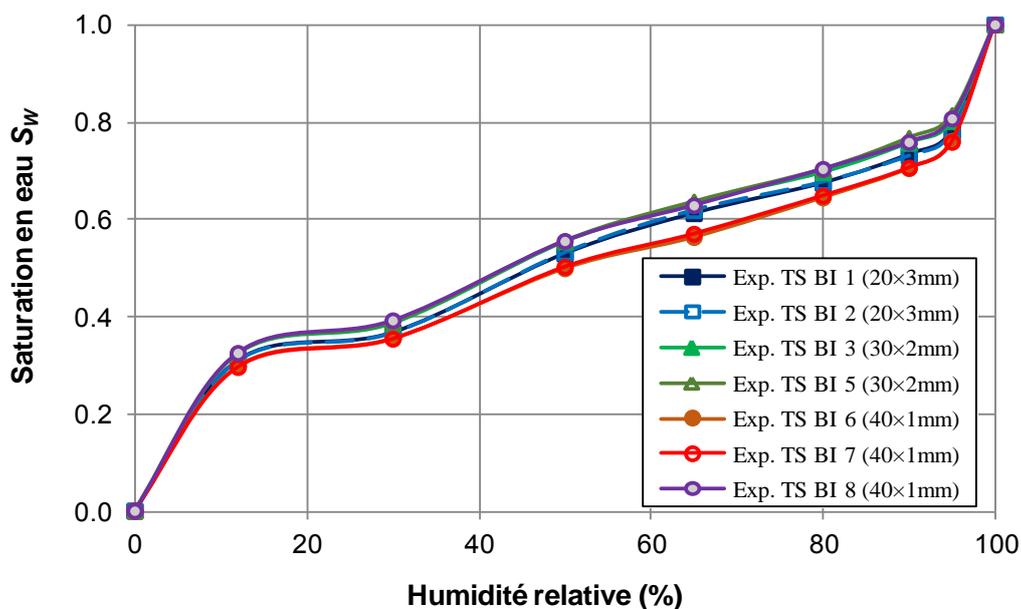


Fig. 3. 12 : Isotherme de désorption du béton CEM I pour chaque cylindre (Expérience TS)

Toutes les sept isothermes de désorption suivent la même évolution. Une forte diminution de degré de saturation en eau peut être observée entre l'humidité relative de 100% et 95% dans les isothermes, ce qui pourrait être attribuée à l'évacuation rapide de réseau de pores percolés à une humidité relative très élevée. Cela revient à dire que les pores percolés représentent près de 21% de la porosité ouverte totale du béton CEM I. On peut constater que la pente de l'isotherme dans la gamme de l'humidité relative [12%, 30%] est très faible, ce qui indique une forte capacité de rétention d'eau associée à la porosité des CSH dans cette gamme d'humidité relative. Par rapport à la moyenne du degré de saturation en eau \bar{S}_w de sept cylindres, la moyenne de chacun est située dans l'intervalle $[(1-7,4\%)\bar{S}_w, (1+5,2\%)\bar{S}_w]$. Conformément aux résultats présentés en teneur en eau relativement à l'humidité relative, aucun effet évident de l'épaisseur de disque ne peut être observé.

3.4.2 Isotherme de désorption à partir de l'expérience PS

En comparaison avec l'expérience TS, la même tendance et la même forme d'isotherme de désorption peuvent être constatées pour l'expérience PS dans la Fig. 3. 13, c'est-à-dire une forte diminution entre l'humidité relative de 100% et 95%, ainsi qu'une faible pente dans la gamme d'humidité relative [12%, 30%]. La divergence entre les isothermes des différents cylindres est presque négligeable. La variabilité de grands pores remplis par l'eau durant la maturation supplémentaire après sciage dans l'expérience TS pourrait jouer un rôle sur la divergence entre des isothermes obtenues.

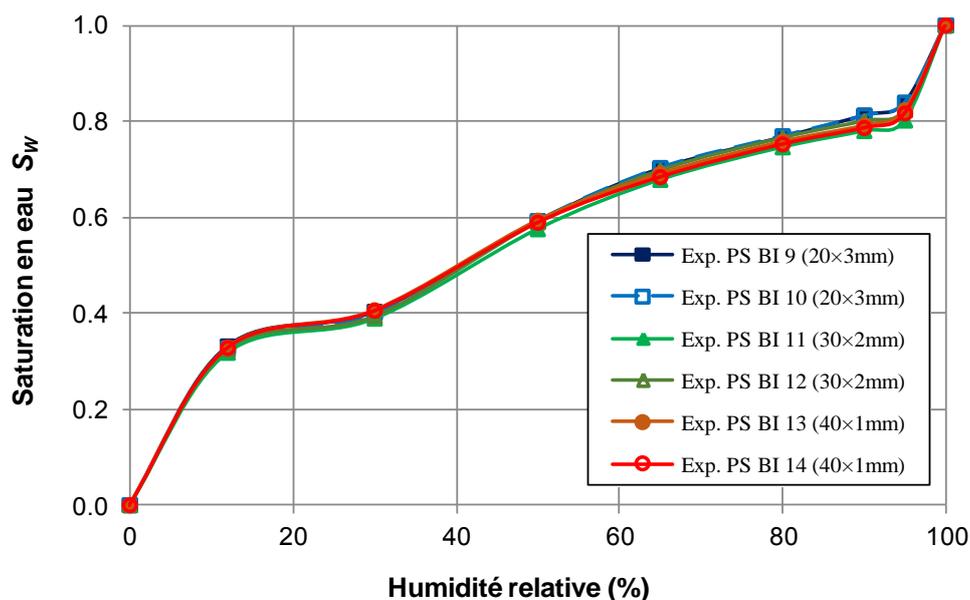


Fig. 3. 13 : Isothermes de désorptions du béton CEM I pour chaque cylindre (Expérience PS)

3.4.3 Comparaison des isothermes de désorption avec les résultats précédents

Les deux moyennes des isothermes de désorption obtenues d'après l'expérience TS et l'expérience PS sont comparées à celles de Brue et al. [104], Ranaivomanana et al. [50] et Chen et al. [42] dans la Fig. 3. 14. Leurs expériences de désorption sont effectuées jusqu'à l'humidité relative de 30%, 44% et 12%, respectivement. La porosité accessible à l'eau du béton CEM I obtenue après le séchage à l'étuve à 105 °C dans notre étude est de 9,3%. Elle est inférieure à celles obtenues par Brue et al. [104] (10,1%) et par Ranaivomanana et al. [50] (12,3%). Bien que toutes ces identifications de porosité soient basées sur les bétons CEM I ayant la même formulation, les différences dans la fabrication et la maturation de l'échantillon peuvent conduire à une divergence importante dans la microstructure de pores des bétons matures.

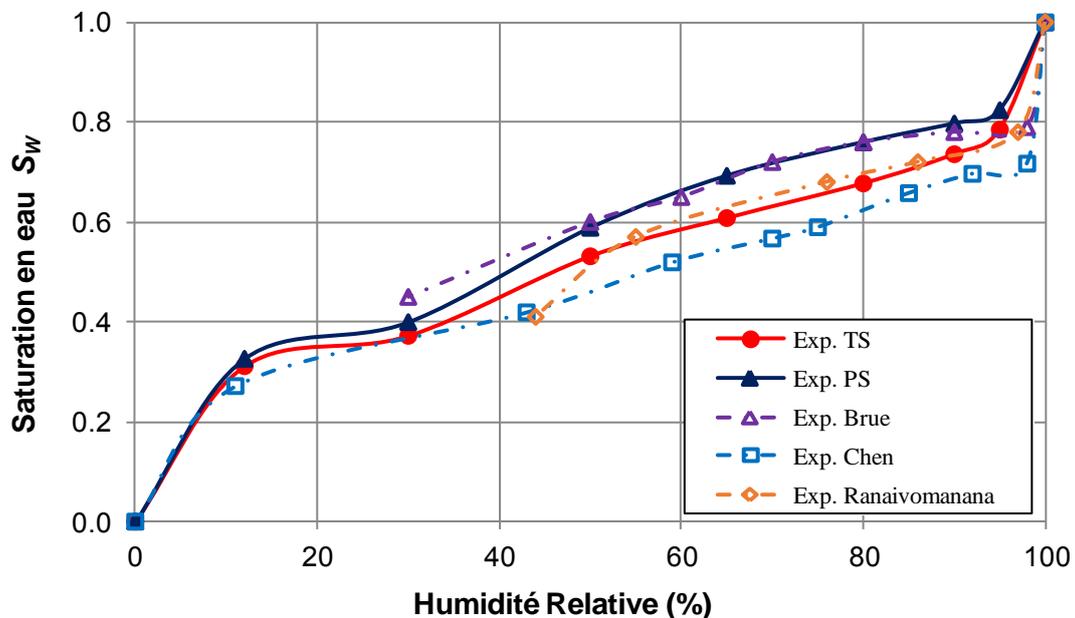


Fig. 3. 14 : Comparaison des isothermes de désorption de différentes gâchées

Une diminution significative de degré de saturation en eau dans les isothermes à haute humidité relative peut être observée pour tous les échantillons étudiés, ce qui signifie qu'il est indépendant de la gâchée du béton et de la taille de l'échantillon. Ranaivomanana et al. [50] attribuent également cette forte diminution du degré de saturation en eau à un réseau de pores percolés qui se draine très rapidement lorsque l'humidité relative diminue et supposent qu'il est constitué de grands pores interconnectés ou des grands pores reliés par des microfissures dues au retrait du béton. Jusqu'à l'humidité relative de 55%, l'isotherme de désorption obtenue dans l'expérience TS est très proche de celle de Ranaivomanana et al. [50], qui a également été

obtenue par des disques minces d'une épaisseur de 5 mm et ayant subi une maturation supplémentaire après le sciage. Cependant, leur isotherme de désorption présente une pente beaucoup plus élevée entre l'humidité relative de 55% et 44%. Puisque leur étude a été réalisée avec des échantillons différents pour chaque humidité relative et qu'aucune désaturation entre l'humidité relative de 30% et 50% a été étudiée dans notre étude, la différence pourrait être attribuée à la variabilité des échantillons dans leur étude et à un manque de point de comparaison dans la nôtre. Cependant, toutes les isothermes de désorption expérimentales dans les travaux de Kadlec et al. [110] montrent une diminution forte entre l'humidité relative de 37,5% à 50% (correspondant au diamètre de pore de 2,2 à 3,1 nm) à température ambiante, ce qui pourrait être attribuée à la transition de l'évaporation capillaire à la désorption des couches adsorbées sur les parois.

Quant à l'isotherme de désorption obtenue par des disques minces partiellement saturés (PS), jusqu'à l'humidité relative de 50%, elle est très proche de celle de Brue et al. [104] obtenue par des cylindres dans la même condition de maturation avant le début de la mesure des isothermes. L'isotherme de Chen et al. [42] se trouve toujours au-dessous des autres et aucune diminution évidente de la pente de l'isotherme n'a pu être observée pour la gamme d'humidité relative [12%, 30%], qui peut également être attribuée à la variabilité des échantillons de béton, car ils ont également suivi différents échantillons pour différentes humidités relatives.

3.4.4 Effet de l'état initial : correction de l'isotherme à partir de l'expérience PS

En fait, il n'est pas vraiment approprié de prendre la masse de disque mince mesuré après le sciage comme la masse de disque totalement saturé pour calculer le degré de saturation en eau dans l'expérience PS : les échantillons ne sont pas totalement saturés ce qui est prouvé par la présence de la reprise de masse à l'humidité relative de 95%. On peut supposer que si les disques avaient été mis sous eau saturée en chaux à 20 °C pendant quatre mois après le sciage, ils auraient pu avoir la même moyenne de teneur en eau à l'état totalement saturé que les disques dans l'expérience TS (teneur en eau : 3.80%). En divisant la teneur en eau à $HR = [95%; 90%; 80%; 65%; 50%; 30%; 12%]$ dans l'expérience PS par 3,80%, une isotherme de désorption corrigée est obtenue et tracée dans la Fig. 3. 15, qui est très proche de l'isotherme de désorption de l'expérience TS.

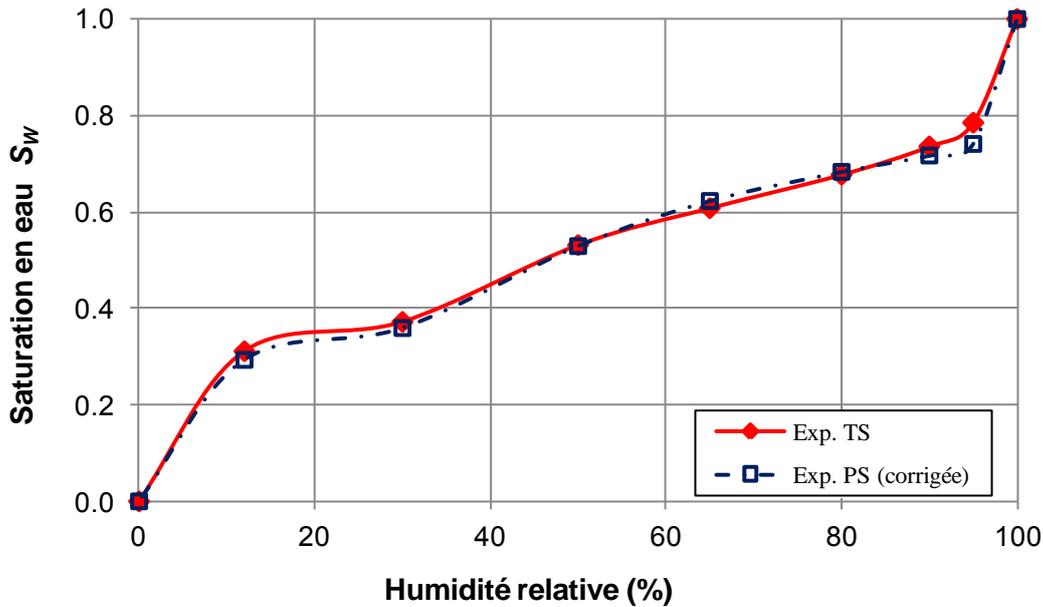


Fig. 3. 15 : Correction de l'isotherme de désorption obtenue par l'Expérience PS

L'état initial de saturation a donc un rôle sur l'isotherme obtenue, mais il semble possible de corriger l'effet suivant la référence d'état saturé choisie (après sciage ou après maturation supplémentaire). Il faut néanmoins noter que ces résultats tendent à montrer que :

* sur les échantillons de grandes dimensions (ex. échantillon de Brue), l'état de saturation retenu comme référence après 6 mois de maturation n'est pas un état 100% saturé.

* sur les disques minces, un accès de l'eau à des pores initialement occlus et/ou du ciment anhydre est possible par les nouvelles surfaces créées lors du sciage, pouvant légèrement modifier la microstructure et la connectivité du réseau de pores du matériau étudié.

Il conviendra donc de bien définir l'isotherme caractéristique mesurée en précisant la référence d'état saturé retenu.

3.4.5 Estimation de l'isotherme de désorption rapide

Puisque l'un des objectifs principaux de cette étude est de développer un protocole accéléré pour obtenir l'isotherme de désorption plus rapidement, il est d'un grand intérêt d'utiliser la perte relative de masse obtenue à courte échéance après chaque changement d'humidité relative. La Fig. 3. 3 a permis de montrer que l'équilibre à chaque palier s'établissait

rapidement (moins de 30 jours) et il est proposé de retenir comme point d'équilibre les valeurs obtenues 14 jours après chaque changement d'humidité relative, échéances après lesquelles les variations de masse restent limitées. L'isotherme de désorption estimée à partir de la perte relative de masse de 14 jours est comparée, dans la Fig. 3. 16, au résultat réel présenté dans la Fig. 3. 14. On peut constater que la plus grande différence entre les courbes est de 6,6% pour une humidité relative de 30%. À l'humidité relative de 50%, la différence diminue rapidement à 2,7%, ce qui confirme qu'il faut un peu plus de temps pour atteindre la stabilisation de masse dans cette gamme d'humidité relative. Par rapport aux différences relevées entre les différentes gâchées dans la Fig. 3. 14, les différences liées à la réduction du temps de désorption est tout à fait négligeable compte tenu de la variabilité de la microstructure des échantillons de béton. En vue d'un taux de perte relative de masse plus important dans les premiers jours et la tendance de cinétique de variation de masse montrés dans la Fig. 3. 3, l'isotherme de désorption obtenue par une expérience de désorption où les paliers seront réellement d'une durée de 14 jours (non d'environ 30 jours où l'on prend la valeur à 14 jours) devrait être très proche de l'estimation présente. Ainsi, la totalité de l'isotherme peut être obtenue en environ 4 mois (contre 5 ans sur des échantillons massifs).

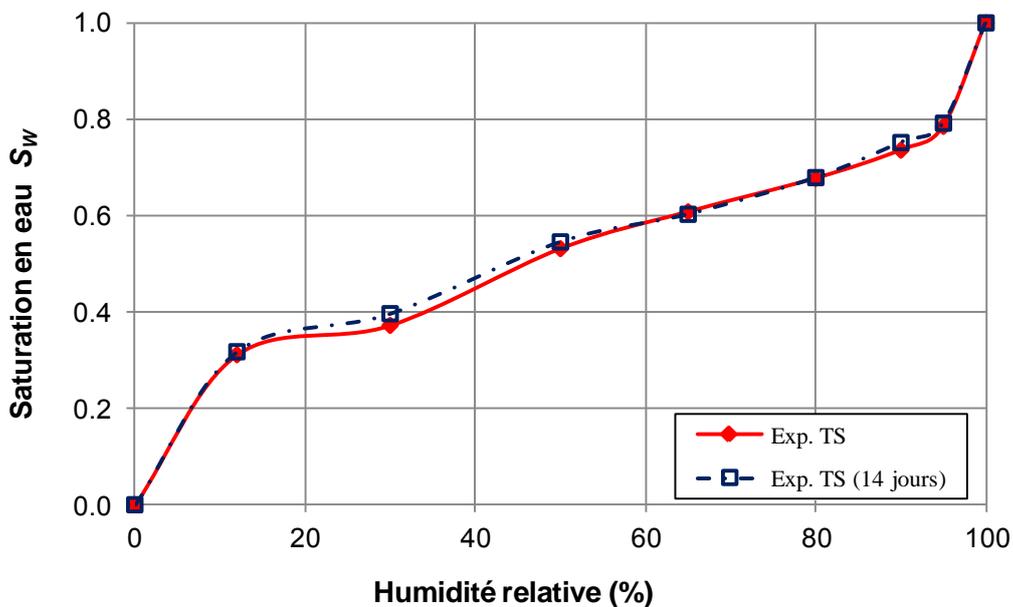


Fig. 3. 16 : Estimation de l'isotherme de désorption rapide (Expérience TS)

3.5 Etude de la distribution de porosité du béton CEM I

3.5.1 Caractérisation de la distribution de porosité par intrusion de mercure

La caractérisation de matériaux cimentaires permet d'évaluer les propriétés microstructurales. Le résultat de la mesure de la porosité par injection de mercure pour le béton CEM I est présenté dans la Fig. 3. 17.

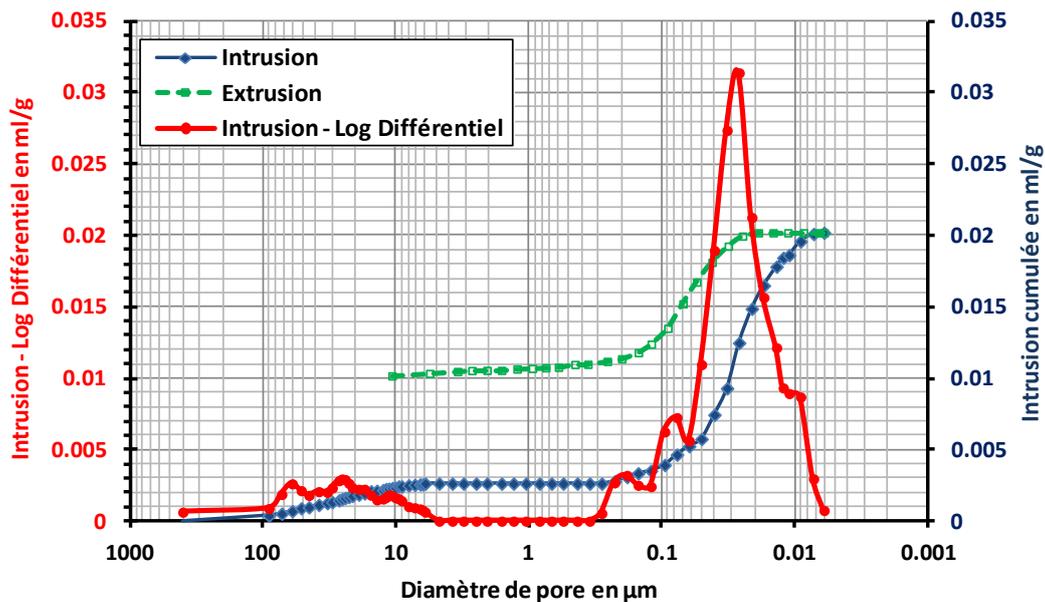


Fig. 3. 17 : Courbes résultant de l'essai d'intrusion de mercure sur béton CEM I

La gamme de porosité investiguée par cette mesure s'étend de la macroporosité jusqu'à la microporosité (de 400 μm à 6 nm de diamètre). La courbe en bleu représente le volume de pores cumulé en ml/g du béton CEM I en fonction du diamètre d'entrée des pores lorsque le mercure est injecté. La courbe en vert définit le volume de pores cumulé en fonction du diamètre de pores lorsque le mercure est extrait. On peut constater une hystérésis notable entre les deux courbes, ce qui correspond au mercure restant dans le réseau poreux après l'extrusion. Ce phénomène est relié à la microstructure du réseau poreux, qui peut aboutir à une hystérésis entre désorption et adsorption de vapeur d'eau en raison de sa complexité. Tous les pores d'un certain diamètre ne sont pas également accessibles pour une certaine pression d'injection. La courbe en rouge représente visuellement la distribution de la porosité du béton CEM I en fonction du diamètre des pores, qui présente un mode poreux dominant aux

environs de 30 nm. La distribution des pores du béton CEM I obtenu par Poyet [51] après désorption à 30 °C présente une distribution bimodale correspondant à la nano-porosité des CSH (environ 3 nm) et la porosité capillaire (environ 70 nm). La porosité du béton CEM I mesurée par intrusion de mercure est de 4.9%, qui est beaucoup plus faible que la porosité accessible à l'eau estimée par la différence de masse d'échantillon entre l'état saturé et l'état sec (9.3%). Cela laisse penser que beaucoup des pores du CEM I ont un diamètre inférieur à 6 nm qui restent inaccessibles par intrusion de mercure.

3.5.2 Caractérisation de la distribution de porosité par désorption

La distribution de porosité au sein des matériaux cimentaires peut également être déduite par des isothermes de désorption. L'établissement d'une courbe de la distribution de porosité à partir des isothermes de désorption nécessite de prendre en compte certaines hypothèses explicitées par la suite.

Le réseau poreux de matériaux cimentaires est supposé comme un réseau de pores capillaires cylindriques tous également accessibles. La loi de Kelvin-Laplace est alors valable pour l'eau contenue dans ces pores et peut permettre le calcul du diamètre d du plus petit pore désaturé à une humidité relative HR imposée par l'équation suivante :

$$d = -\frac{4\gamma M}{RT\rho \ln(HR)} \quad (3.2)$$

avec γ la tension superficielle de l'eau, M la masse molaire de l'eau, R la constante des gaz parfaits, T la température et ρ la masse volumique de l'eau.

L'épaisseur des couches d'eau adsorbée sur les surfaces solides varie en fonction de l'humidité relative imposée. Selon Badmann et al.[111], l'épaisseur statistique du film adsorbé est de 2 nm à l'humidité relative de 95%, 0,8 nm à 50%, et 0,4 nm à 10%. Cependant, cette variation d'épaisseur des couches d'eau n'est pas prise en compte ici, impliquant un biais dans la répartition obtenue. L'hypothèse que les pores soient cylindriques est forte, et ajouter un phénomène physique complexe supplémentaire ne paraît pas approprié. L'hypothèse de l'égale accessibilité d'une famille de pore de diamètre d implique que l'ensemble des pores de

diamètre supérieur à d calculé par l'équation (3.2) sont effectivement vides d'eau à une humidité relative. Néanmoins, en raison de la complexité de la microstructure du réseau poreux dans les matériaux cimentaires, certains pores de diamètre supérieur à d peuvent rester inaccessibles par la présence de pore en forme de « bouteille d'encre », empêchant leur vidange. Cet effet influence l'hystérésis entre adsorption et désorption et a aussi tendance à faire apparaître la porosité plus fine qu'en réalité.

La répartition de porosité r , en fonction de l'humidité relative et le diamètre des pores, peut être calculée par l'équation suivant [56]:

$$r(d^{i+1}) = \frac{w(HR^i) - w(HR^{i+1})}{\log(d^i) - \log(d^{i+1})} \quad (3.3)$$

Le diamètre des pores à l'humidité relative de 100 % n'est pas défini. En accord avec les mesures de la distribution de porosité du béton CEM I par intrusion de mercure, la quasi-totalité des pores sont de diamètre inférieur à 500 nm, valeur qui est alors retenue pour l'humidité relative de 100%.

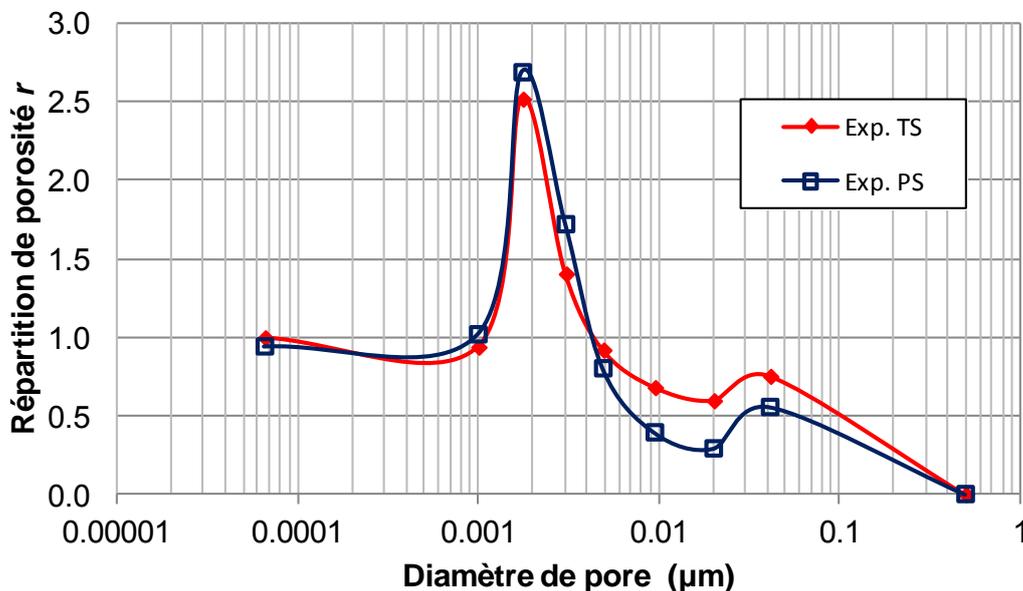


Fig. 3. 18 : Répartition de porosité du béton CEM I issue des isothermes de désorption en fonction du diamètre des pores

La Fig. 3. 18 présente les répartitions de porosité du béton CEM I en fonction du diamètre

des pores, issues des teneurs en eau obtenue dans l'expérience TS et l'expérience PS. Deux pics de porosité peuvent être relevés. Un premier pic, englobant les macropores de la matrice cimentaire, apparaît à un diamètre de pore d'environ 40 nm (au cours du passage du palier d'humidité relative de 100% à 95%). Ce premier pic est cependant très dépendant de l'hypothèse que la quasi-totalité des pores soient de diamètre inférieurs à 500 nm et de l'humidité relative imposée. Il peut se déplacer vers la droite, correspondant à un diamètre plus large, si une humidité relative supérieure à 95% est imposée. Le deuxième pic apparaît à un diamètre de pore d'environ 2 nm lors du passage entre l'humidité relative de 50% et 30%, correspondant à la porosité des CSH. Si une autre humidité relative est imposée entre 50% et 30%, ce pic peut probablement se déplacer vers la droite (entre 3 et 2 nm). Par rapport à des échantillons partiellement saturés, les plus grands pores dans les échantillons totalement saturés semblent être plus influencés par la maturation supplémentaire après le sciage: l'eau ajoutée par la saturation additionnelle influence plus cette gamme de pores.

3.6 Distribution spatiale de teneur en eau du béton CEM I

Puisque tous les disques minces sont numérotés et marqués par l'ordre de sciage indiquant leurs positions dans le cylindre à partir duquel ils ont été sciés, il est possible d'analyser la distribution de la teneur en eau liée à la position des disques. La Fig. 3. 19 présente les distributions de teneur en eau à l'état totalement saturé ($HR=100%$) en fonction de la position du disque dans les cylindres à partir de l'expérience TS.

La différence de teneur en eau pourrait être attribuée à la différence de fraction volumique de granulats dans chaque disque, sachant que la plus grande taille de granulats dans le béton CEM I est de 12 mm (beaucoup plus grande que l'épaisseur de disque). Une variation de teneur en eau d'environ 25% peut être constatée entre des disques voisins. Si plusieurs disques consécutifs sont choisis ensemble pour calculer la moyenne de teneur en eau, la différence entre ces moyennes devient beaucoup plus faible car il n'existe pas de larges zones dans les cylindres où toutes les teneurs en eau sont notablement plus élevées ou plus faibles. Cela implique l'existence du VER lié à la teneur en eau pour le béton CEM I, ayant une taille inférieure à celle du cylindre. Il est alors possible de réduire le temps nécessaire à la fabrication d'échantillons et à la mesure de masse en sciant quelques disques consécutifs à partir d'un même cylindre de béton pour le représenter.

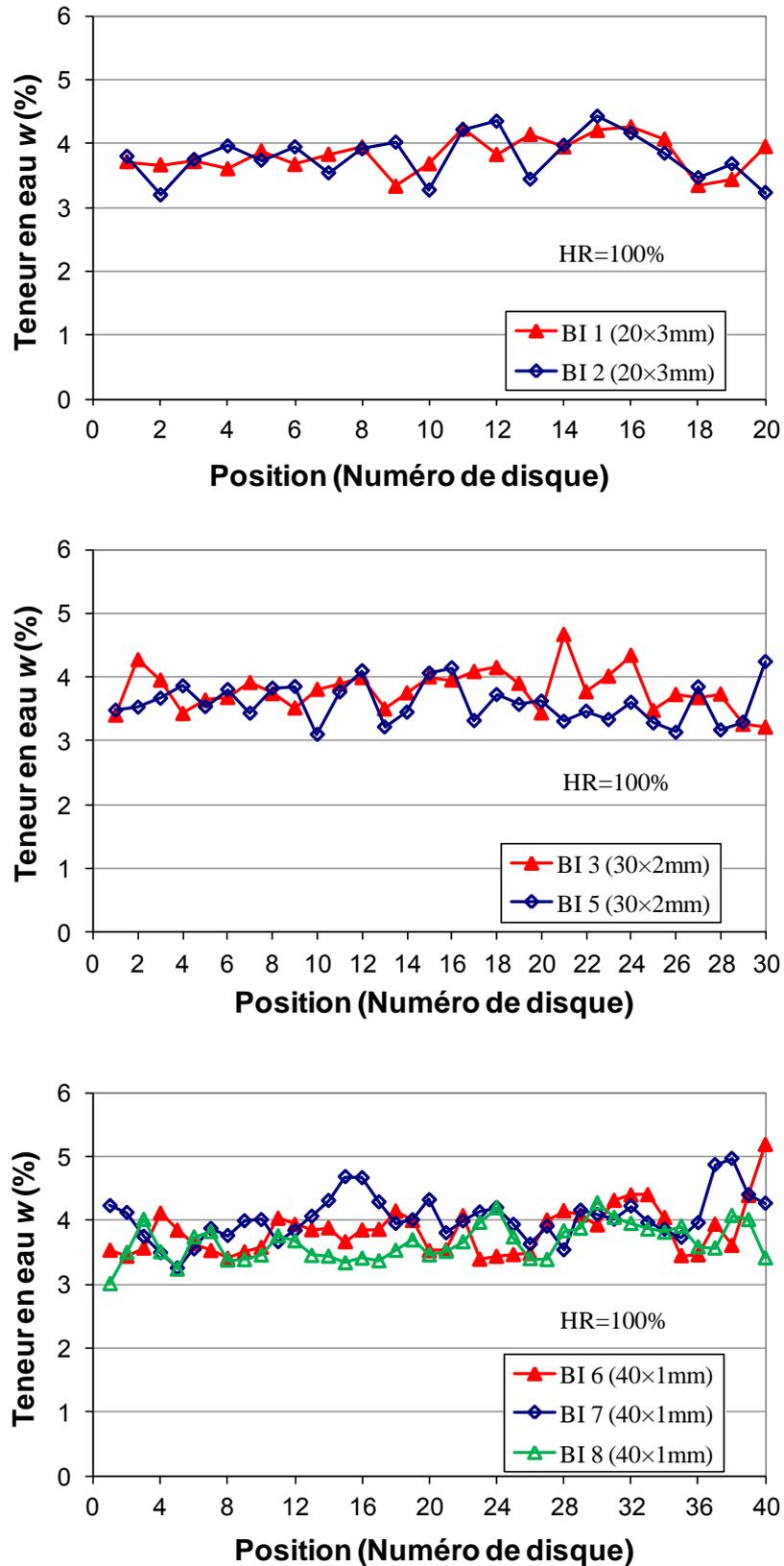


Fig. 3. 19 : Distribution de teneur en eau à l'état totalement saturé en fonction de la position du disque (Expérience TS)

L'évolution de teneur en eau de chaque disque du cylindre BI 2 en fonction de l'humidité relative est illustrée dans la Fig. 3. 20. En général, le disque ayant une teneur en eau plus élevée à l'état totalement saturé en a également une plus élevée aux autres humidités relatives, ce qui peut être confirmé par les mêmes positions des pics dans les courbes de distribution de teneur en eau en fonction de la position du disque pour chaque humidité relative. Cela semble donc corroborer un effet dépendant de la composition locale du matériau et en particulier de la quantité de matrice cimentaire dans le disque considéré, qui est le constituant principal du béton pouvant échanger de l'eau avec l'extérieur. Toutefois, une exception pourrait être observée pour deux disques voisins « I 2-11 » et « I 2-12 ». Par rapport au disque « I 2-11 », le disque « I 2-12 » a une teneur en eau plus élevée à l'état totalement saturé mais plus faible pour d'autres humidités relatives. Ceci pourrait traduire une sensibilité à la teneur en eau du matériau aux très hautes humidités relatives. L'évolution de la teneur en eau de chaque disque d'autres cylindres du béton CEM I testés dans l'expérience TS sont fournies en annexe 1.

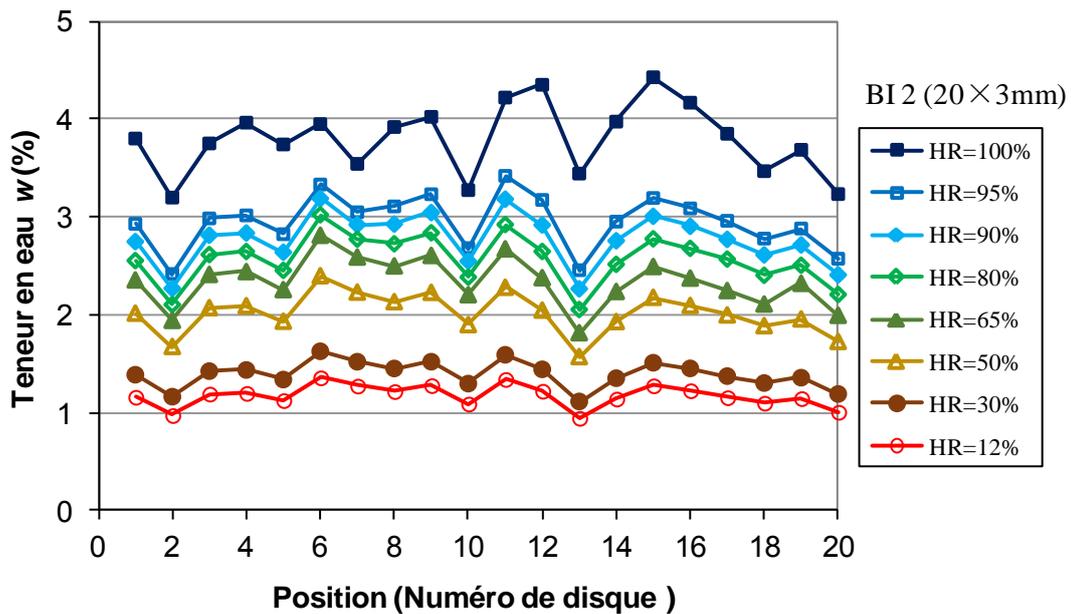


Fig. 3. 20 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 2)

Pour mieux comprendre l'évolution de la teneur en eau présentée ci-dessus, la perte relative supplémentaire de masse entre deux étapes successives d'humidité relative en fonction de la position du disque issu du cylindre BI 2 est montrée dans la Fig. 3. 21. Le disque ayant une teneur en eau plus élevée à l'état totalement saturé ($HR=100%$) tend à avoir

une perte relative supplémentaire de masse plus importante pour chaque diminution de l'humidité relative. Cependant, lorsque l'humidité relative diminue de 100% à 95%, c'est-à-dire que les disques totalement saturés sont placés dans l'enceinte climatique avec une humidité relative de 95%, certains disques ayant une teneur en eau à l'état saturé plus faible ont une perte relative de masse plus importante par rapport à d'autres disques ayant une teneur en eau à l'état saturé plus élevée. Cette contradiction est particulièrement évidente pour les disques « I 2-5 » et « I 2-6 ». Par rapport au disque « I 2-5 », le disque « I 2-6 » a une teneur en eau à l'état totalement saturé plus élevée (3,74% pour le disque « I 2-5 » et 3,95% pour le disque « I 2-6 »), mais une perte relative de masse plus faible lorsque l'humidité relative diminue de 100% à 95% (0,88% pour le disque « I 2-5 » et 0,59% pour le disque « I 2-6 »). Quant aux disques « I 2-11 » et « I 2-12 », le disque « I 2-12 » a une teneur en eau à l'état totalement saturé un peu plus élevée (4,22% pour le disque « I 2-11 » et 4,35% pour le disque « I 2-12 ») mais une perte relative de masse beaucoup plus forte lorsque l'humidité relative diminue de 100% à 95% (0,77% pour le disque « I 2-11 » et 1,13 % pour le disque « I 2-12 »).

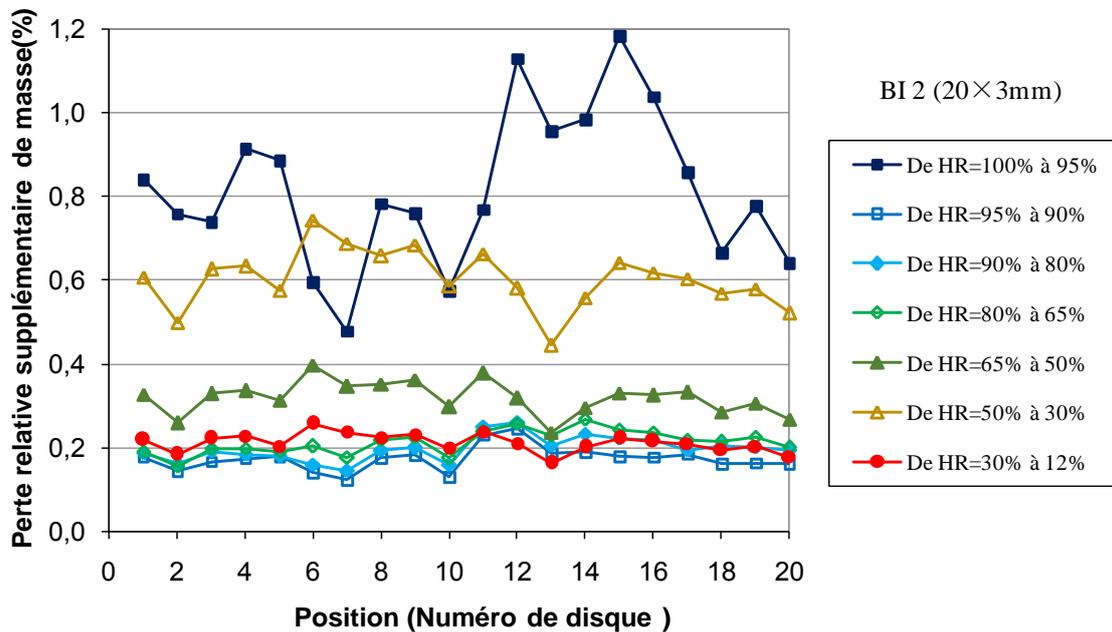


Fig. 3. 21 : Evolution de perte relative supplémentaire de masse entre deux étapes successives d'humidité relative en fonction de la position du disque (Cylindre BI 2)

Non seulement la fraction volumique des granulats, mais également la distribution de granulat qui influence la formation de zone de transition interfaciale entre les granulats et la

pâte de ciment hydraté, peuvent probablement jouer un rôle important sur la perte de masse des disques. La présence d'une fraction volumique de granulats plus élevée peut être attendue dans les disques ayant une teneur en eau plus faible à l'état totalement saturé. Une porosité plus élevée et beaucoup de grands pores dans la zone de transition interfaciale [35, 37] conduira à une augmentation de la perte relative de masse à une humidité relative très élevée en raison de la perte d'eau dans de grands pores.

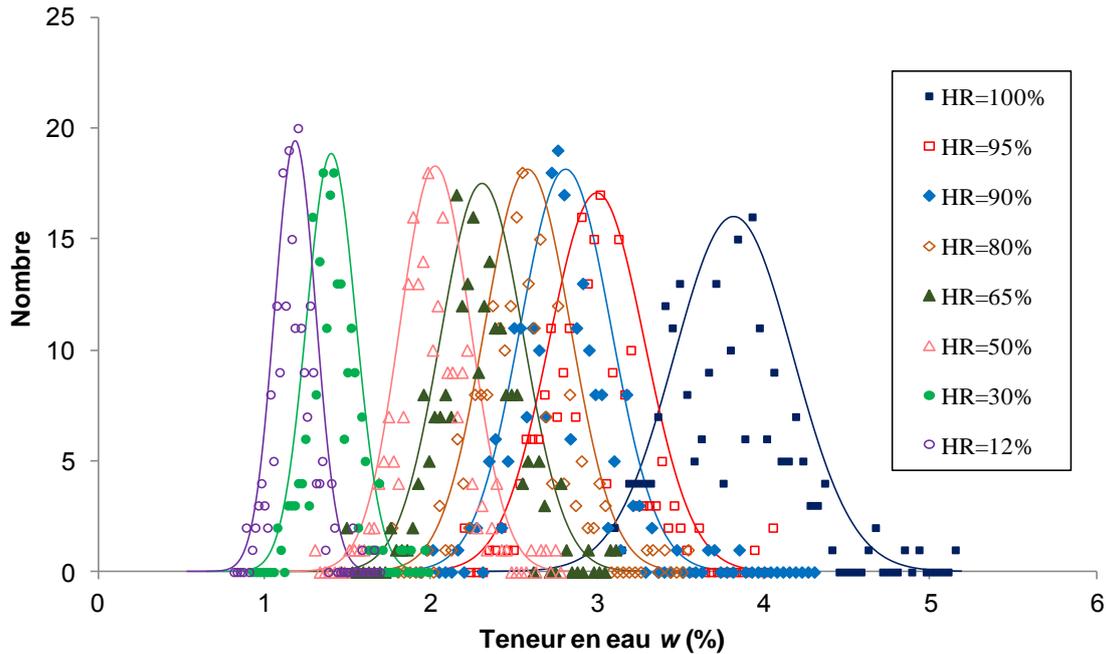


Fig. 3. 22 : Distribution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Expérience TS)

La Fig. 3. 22 présente la distribution de teneur en eau de 220 disques minces étudiés dans l'expérience TS en fonction de l'humidité relative. Toutes les distributions présentent une distribution quasi-gaussienne.

La valeur moyenne de teneur en eau w , l'écart-type σ et le coefficient de variation cv calculés à partir de la distribution de teneur en eau pour chaque humidité relative sont donnés dans le Tab. 3. 5. L'écart-type diminue avec l'humidité relative, mais le coefficient de variation reste à peu près constant, ce qui tend à indiquer la fiabilité du protocole expérimental sur toute la désorption (régulation de l'humidité relative qui n'induit pas, dans certaines gammes d'humidité relative, des dispersions plus importantes, ...) et l'absence de variabilité notable du réseau poreux du matériau (il n'y a pas d'échantillon où des pores d'un certain type sont

très sur- ou sous-représentés).

Tab. 3.5 : Paramètres de distribution de teneur en eau

Paramètre	Humidité relative							
	100%	95%	90%	80%	65%	50%	30%	12%
w	3,800	2,981	2,791	2,568	2,295	2,013	1,413	1,180
σ	0,358	0,286	0,273	0,259	0,248	0,212	0,147	0,124
cv	0,094	0,096	0,098	0,101	0,108	0,106	0,104	0,105

3.7 Distribution spatiale de degré de saturation en eau du béton CEM I

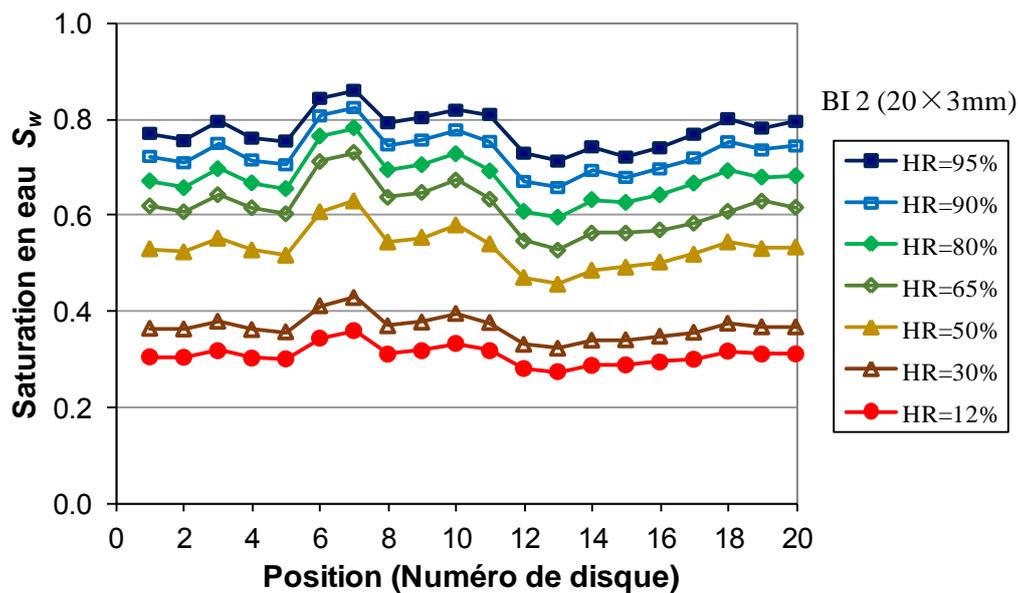


Fig. 3.23 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (cylindre BI 2)

En prenant le cylindre BI 2 comme exemple, la Fig. 3.23 montre l'évolution de degré de saturation en eau de chaque disque du cylindre BI 2 avec l'humidité relative. Il est à noter que le disque ayant un degré de saturation en eau plus élevé à l'humidité relative de 95% en a toujours un plus élevé pour toutes les autres humidités relatives. L'évolution de degré de saturation en eau de chaque disque d'autres cylindres du béton CEM I testés dans l'expérience TS sont fournies en annexe 2.

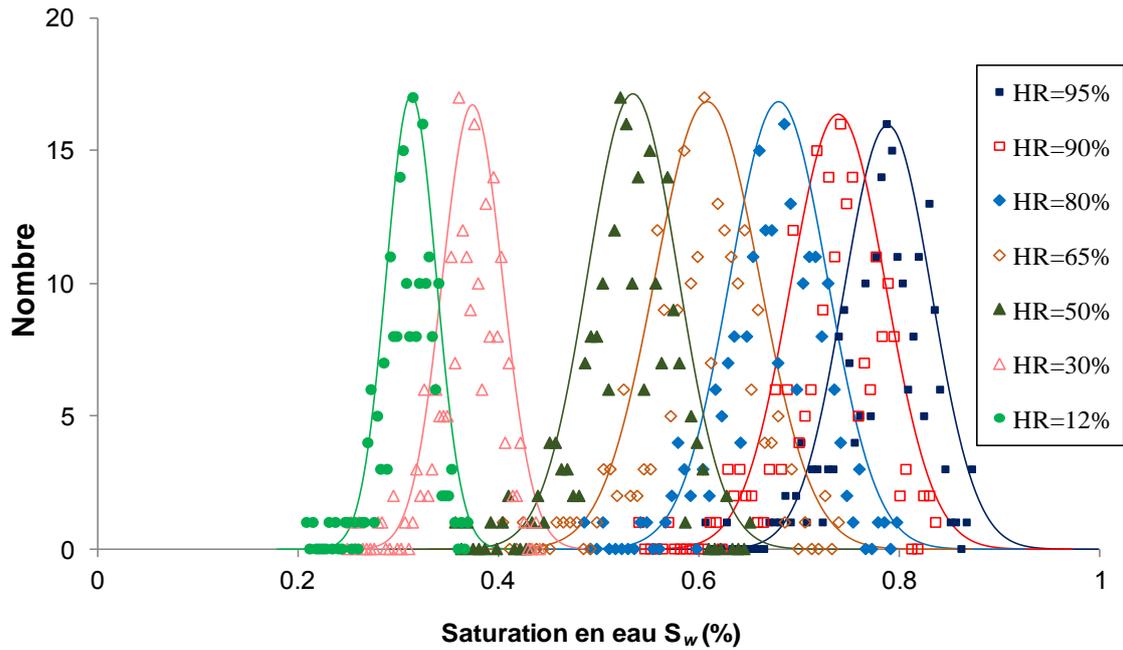


Fig. 3. 24 : Distribution de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Expérience TS)

La Fig. 3. 24 présente la distribution de degré de saturation en eau de 220 disques minces étudiés dans l'expérience TS en fonction de l'humidité relative. Toutes les distributions présentent une distribution quasi-gaussienne. La valeur moyenne du degré de saturation en eau S_w , l'écart-type σ et le coefficient de variation cv calculés à partir de la distribution de degré de saturation en eau pour chaque humidité relative sont donnés dans le Tab. 3. 6. L'écart type et le coefficient de variation augmentent avec la diminution de l'humidité relative jusqu'à 65%, puis baissent avec la diminution de l'humidité relative.

Tab. 3. 6 : Paramètres de distribution de degré de saturation en eau

Paramètre	Humidité relative						
	95%	90%	80%	65%	50%	30%	12%
S_w	0,785	0,736	0,677	0,605	0,531	0,373	0,311
σ	0,044	0,048	0,049	0,052	0,045	0,030	0,025
cv	0,056	0,065	0,072	0,086	0,085	0,081	0,080

3.8 Influence de la distribution de granulats

3.8.1 Estimation de la distribution de granulats par microtomographie

L'acquisition des données de microtomographie de 36 disques totalement saturés (12 disques (par cylindre) issus des cylindres BI 6, BI 7 et BI 8) de 1 mm d'épaisseur a été réalisée par microtomographie par rayons X ISIS 4D à 80 kV et 200 μ A. La taille de chaque voxel du volume reconstruit est de $24 \times 24 \times 24 \mu\text{m}$. La reconstruction des données a été effectuée avec X-act®. La Fig. 3. 25 présente la reconstruction 3D d'un disque du béton et les granulats dans ce disque.

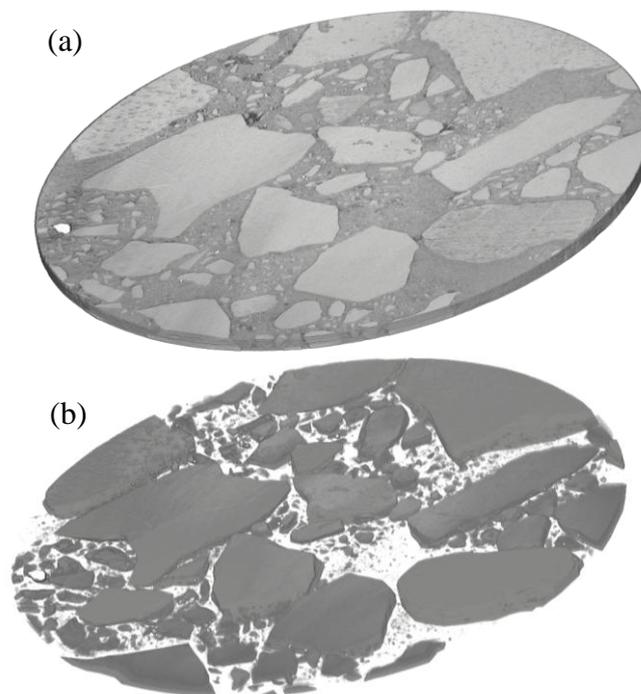


Fig. 3. 25 : Reconstruction 3D d'un disque du béton (a) et les granulats dans ce disque (b)

Une coupe microtomographique obtenue par X-act® est présentée dans la Fig. 3. 26 (a), dans laquelle chaque phase est représentée par différentes intensités de niveaux de gris. Tous les traitements des images ont été réalisés avec le logiciel ImageJ. Un filtre médian a été utilisé pour réduire le bruit d'image. Dans l'image obtenue après le seuillage, présentée dans la Fig. 3. 26 (b), la partie noire correspond aux granulats tandis que la partie blanche correspond à la pâte de ciment. L'analyse des particules dans ImageJ permet d'identifier les contours des granulats (comme montré dans la Fig. 3. 26 (c)) et d'exporter les données des surfaces et périmètres de

tous les granulats. On peut donc calculer la surface totale des granulats S_g et le périmètre total des granulats P_g . Seulement les granulats ayant une surface supérieure à 20 voxels (correspondant à $0,01 \text{ mm}^2$) ont été pris en compte. La surface totale du disque S_t peut être obtenue à partir de l'histogramme.

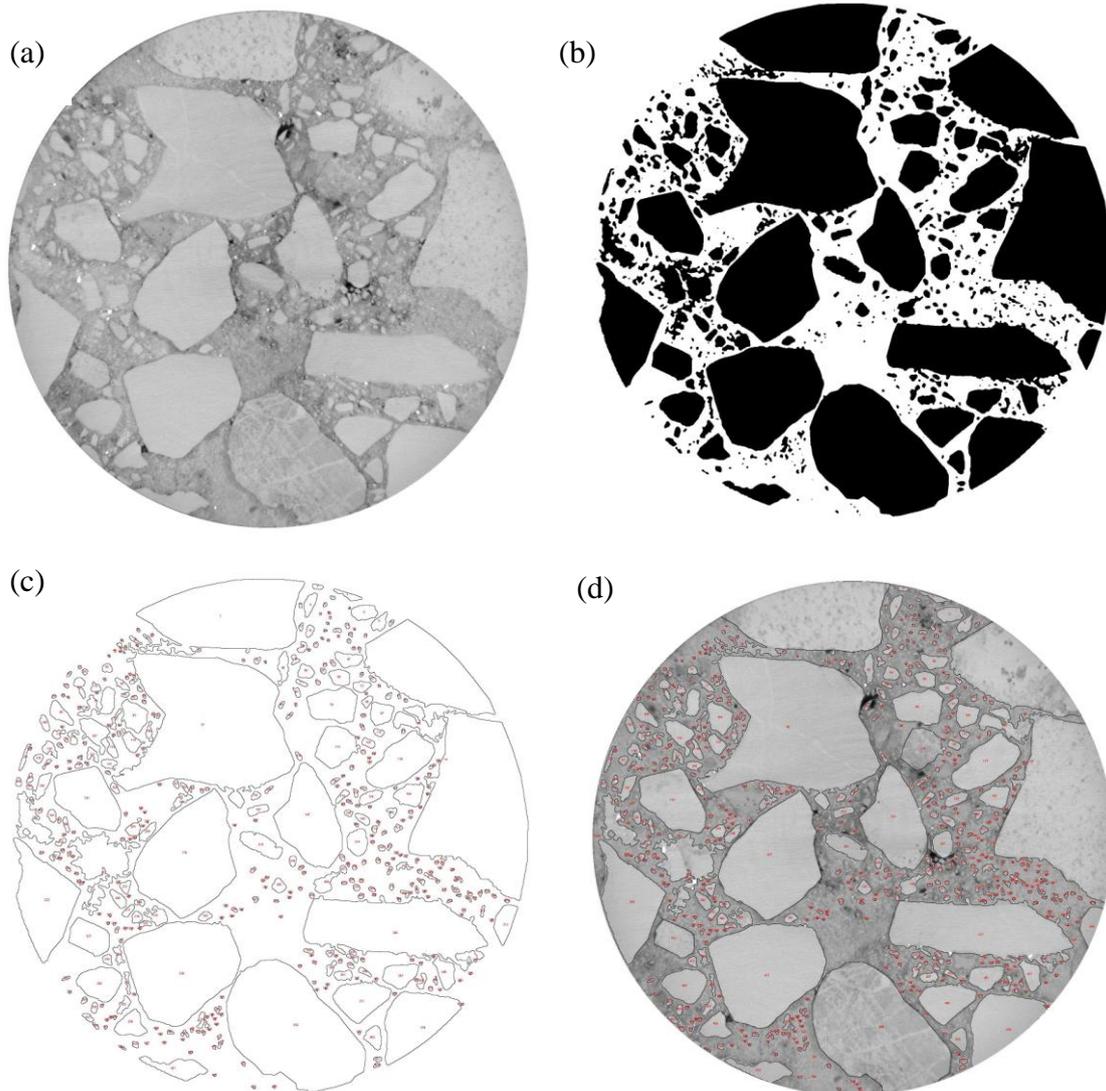


Fig. 3. 26 : Coupe microtomographique d'un disque du béton

(a) coupe obtenue après la reconstruction par X-act ; (b) image obtenue après filtrage et seuillage; (c) contours des granulats obtenus par analyse des particules ; (d) superposition de (a) et (c)

La fraction volumique de granulats peut être estimée par l'équation suivante, en supposant que l'épaisseur des granulats reste quasi-constante sur un disque de 1 mm

d'épaisseur:

$$F_g = \frac{S_g}{S_t} \quad (3.4)$$

Le périmètre de granulat indique la quantité de zone de transition interfaciale (ITZ) entre la pâte de ciment et le granulat. Toutefois, le périmètre total des granulats P_g comprend des périmètres de granulats au niveau du bord du disque P_b , qui ne sont pas en contact avec la pâte de ciment. La zone de transition interfaciale est hétérogène puisque sa morphologie et sa composition sont différentes autour de différents granulats. Cependant, l'épaisseur de la zone de transition interfaciale est considérée comme étant uniforme (valeur prise égale à 1 voxel) dans l'étude présente. La fraction volumique d'ITZ, notée F_i est définie comme suit :

$$F_i = \frac{(P_g - P_b) \cdot 1}{S_t} \quad (3.5)$$

Une analyse préliminaire montre que les fractions volumiques de granulats et les fractions volumiques d'ITZ obtenues à partir des images de la surface supérieure, de la surface inférieure et des autres coupes transversales du même disque ne varient pas beaucoup, puisque l'épaisseur du disque est beaucoup plus petite que la taille de gravillons. Par conséquent, seulement une coupe transversale au milieu de disque a été choisie pour estimer la fraction volumique de granulats et la fraction volumique d'ITZ de chaque disque.

La fraction volumique de granulats et celle d'ITZ obtenues à partir de la microtomographie par rayons X et l'analyse d'image sont présentées dans la Fig. 3. 27. La fraction volumique de granulats et celle d'ITZ obtenues dans l'étude présente sont dans l'intervalle [0,543, 0,712] et [0,0168, 0,0266], respectivement. Il n'y a pas de corrélation claire entre la fraction volumique de granulats et celle d'ITZ. Le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante n'a pas nécessairement une fraction volumique d'ITZ plus importante. Le disque ayant une fraction volumique de granulats plus faible peut avoir une fraction volumique d'ITZ plus importante. Les disques ayant la même fraction volumique de granulats peuvent avoir des fractions volumiques d'ITZ très différentes, et les disques ayant la même fraction volumique d'ITZ peuvent également avoir des fractions volumiques de granulat très différentes. Ceci peut être principalement attribué à la différence de la distribution de taille des granulats entre différents disques.

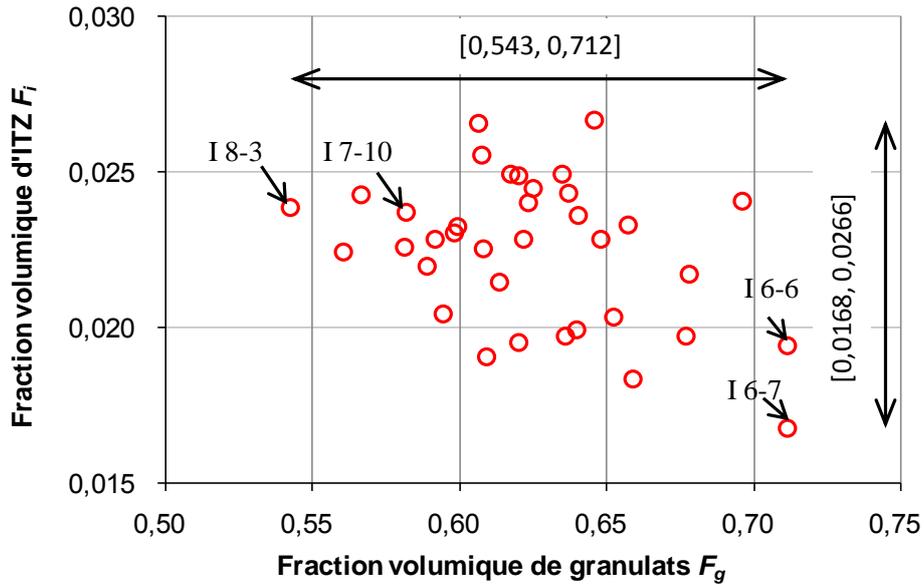


Fig. 3. 27 : Corrélation entre la fraction volumique de granulats et la fraction volumique d'ITZ

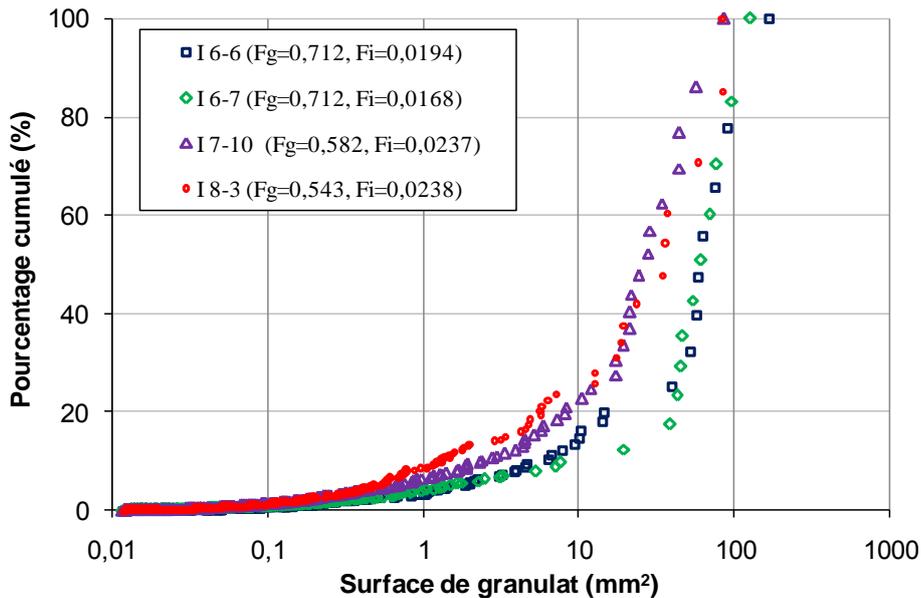


Fig. 3. 28 : Distribution de taille des granulats

La Fig. 3. 28 présente la distribution de taille des granulats, en termes de pourcentage cumulé de surface de granulat, pour une meilleure compréhension de la divergence dans la fraction volumique d'ITZ présentée ci-dessus. Les disques « I 6-6 » et « I 6-7 » ont la fraction volumique de granulats la plus importante, alors qu'ils ont des fractions volumiques d'ITZ plus faibles que celle de disque « I 8-3 » ayant une fraction volumique de granulats la plus faible, comme le montre la Fig. 3. 27. En particulier, le disque « I 6-7 » a une fraction volumique d'ITZ

la plus faible. Par rapport au disque « I 6-7 » ayant la même fraction volumique de granulats, le disque « I 6-6 » présente une proportion de granulats de petite taille plus élevée, de sorte qu'il présente une fraction volumique d'ITZ plus importante. Quant au disque « I 8-3 » ayant une fraction volumique de granulats la plus faible, il présente une proportion de granulats de petite taille beaucoup plus élevée que les disques « I 6-6 » et « I 6-7 », ce qui conduit à une fraction volumique d'ITZ plus importante. En comparaison avec le disque « I 7-10 » ayant à peu près la même fraction volumique d'ITZ et une fraction volumique de granulats plus importante, le disque « I 8-3 » présente une proportion de granulats de petite taille plus élevée.

En résumé, pour les disques ayant la même fraction volumique de granulats, celui ayant une fraction volumique d'ITZ plus faible a une proportion de granulats de grande taille plus élevée. Pour les disques ayant la même fraction volumique d'ITZ, celui ayant une fraction volumique de granulats plus importante a une proportion de granulats de grande taille plus élevée. Par conséquent, le rapport entre la fraction volumique d'ITZ et celle de granulats F_i/F_g peut être introduit comme un indicateur de la proportion de granulats de grande taille dans le disque: une valeur plus petite de F_i/F_g peut indiquer une proportion de granulats de grande taille plus élevée (i.e. une surface spécifique de ces granulats plus faible).

3.8.2 Influence de la distribution de granulats sur la teneur en eau

La Fig. 3. 29 met en évidence la corrélation entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats. Les résultats de régression linéaire entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats pour chaque humidité relative sont présentés dans le Tab. 3. 7. La teneur en eau présente une corrélation linéaire négative, hautement significative, avec la fraction volumique de granulats pour l'ensemble des humidités relatives imposées dans l'expérience de désorption ($R^2 > 0,8$). La corrélation observée est en accord avec la notion que le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante devrait avoir une teneur en eau plus faible. La pente de régression linéaire ne varie pas beaucoup jusqu'à l'humidité relative de 65% puis diminue avec la diminution de l'humidité relative. La pente devrait tendre vers 0 lorsque l'humidité relative continue à décroître, car il n'y a plus de différence de teneur en eau entre différents disques à l'état sec ($w=0$ pour tous les disques). Cependant, la teneur en eau à l'état totalement saturé (à $RH=100\%$) montre une corrélation linéaire beaucoup plus faible avec la fraction volumique de granulats ($R^2 = 0,2564$): une variation considérable de la teneur en eau a pu être observée pour la même fraction volumique de granulats, ce qui indique que la teneur en eau à l'état totalement saturé peut être plus influencée par d'autres facteurs, comme la taille moyenne de granulats, la

distribution de taille des particules de granulats, et éventuellement la forme de granulats. La forte variation de la teneur en eau à l'état totalement saturé de disques ayant la même fraction volumique de granulats pourrait être associée à la forte variation de la fraction volumique d'ITZ présentée dans la Fig. 3. 27.

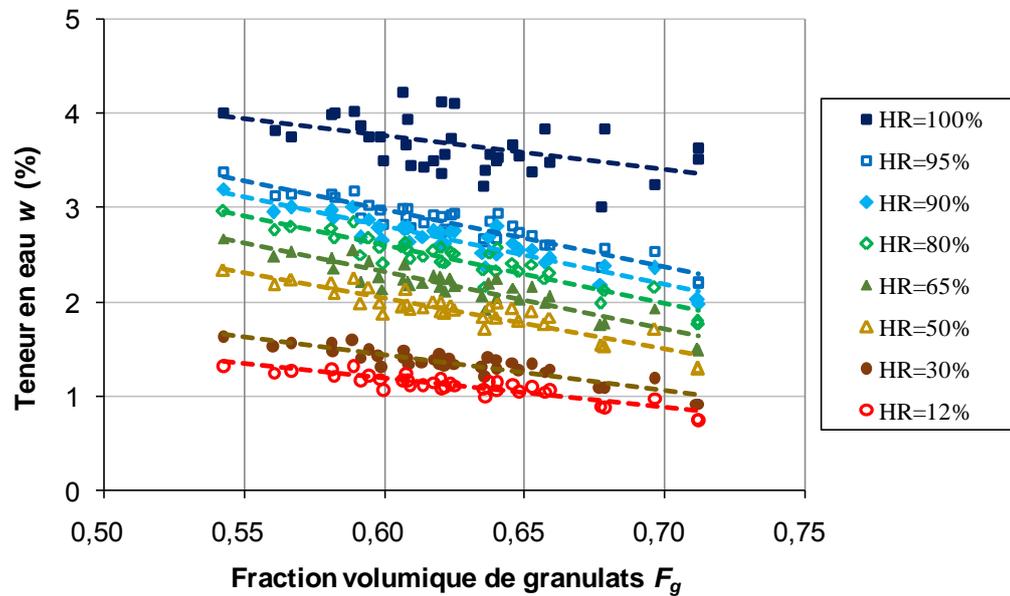


Fig. 3. 29 : Corrélation entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats

Tab. 3. 7 : Résultats de régression linéaire de la teneur en eau

Humidité relative	$w(\%) = k_1 F_g + b_1$			$w(\%) = k_2 F_i / F_g + b_2$		
	k_1	b_1	R^2	k_2	b_2	R^2
100%	-3,5787	5,9116	0,2564	31,266	2,5432	0,3065
95%	-6,0840	6,6359	0,8556	42,614	1,2908	0,6575
90%	-6,1415	6,4883	0,8546	42,325	1,1178	0,6357
80%	-6,2100	6,3314	0,8474	42,335	0,9178	0,6169
65%	-6,0371	5,9402	0,8401	40,222	0,7111	0,5841
50%	-5,3865	5,2829	0,8285	35,979	0,6139	0,5790
30%	-3,7182	3,6722	0,8280	25,348	0,4308	0,6027
12%	-3,0575	3,0288	0,8042	21,283	0,3474	0,6104

La corrélation entre la teneur en eau et F_i/F_g est présentée dans la Fig. 3. 30 et les résultats de régression linéaire pour chaque humidité relative sont également donnés dans le Tab. 3. 7. Une corrélation linéaire positive entre la teneur en eau et F_i/F_g a pu être observée pour toutes les humidités relatives imposées dans l'expérience de désorption ($R^2 > 0,579$), alors que le coefficient de corrélation linéaire entre la teneur en eau et F_i/F_g est plus faible que celui entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats. L'hétérogénéité de la zone de transition interfaciale pourrait être responsable de la variation considérable de la teneur en eau entre les disques ayant la même valeur de F_i/F_g . Cependant, le coefficient de corrélation linéaire entre la teneur en eau à l'état totalement saturé et F_i/F_g ($R^2 = 0,306$) est un peu plus fort que celui entre la teneur en eau à l'état totalement saturé et la fraction volumique de granulats ($R^2 = 0,256$). D'une manière générale, les disques ayant une valeur de F_i/F_g plus grande, ce qui indique une proportion de granulats de petite taille plus élevée, ont tendance à avoir une teneur en eau plus élevée.

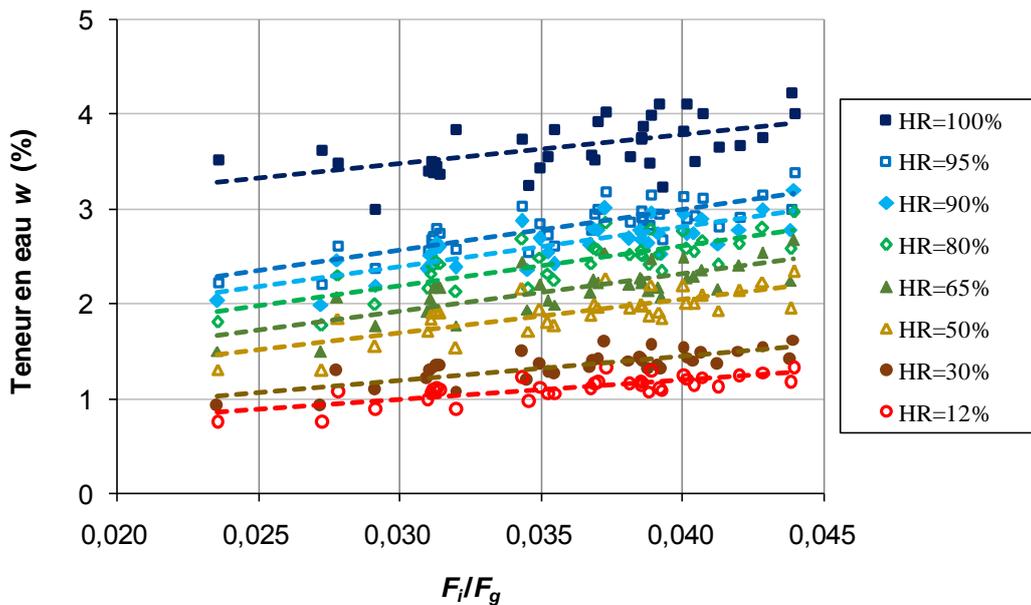


Fig. 3. 30 : Corrélation entre la teneur en eau et F_i/F_g

Dans la plupart des cas, une valeur de F_i/F_g plus grande a trois possibilités principales. (i) une fraction volumique d'ITZ plus importante et une fraction volumique de granulats proche: la porosité plus élevée et le rapport E/C local plus élevé dans la zone de transition interfaciale, en raison de l'eau recueillie autour des surfaces de granulats au cours du gâchage de béton, conduisent à une augmentation de la teneur en eau ; (ii) une fraction volumique d'ITZ proche et une fraction volumique de granulats plus faible : comme indiqué par la corrélation linéaire

négative entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats, le disque ayant une fraction volumique de granulats plus faible peut avoir une teneur en eau plus élevée ; (iii) une fraction volumique d'ITZ plus importante et une fraction volumique de granulats plus faible: l'effet de combinaison conduit inévitablement à une augmentation de la teneur en eau.

3.8.3 Influence de la distribution de granulats sur le degré de saturation en eau

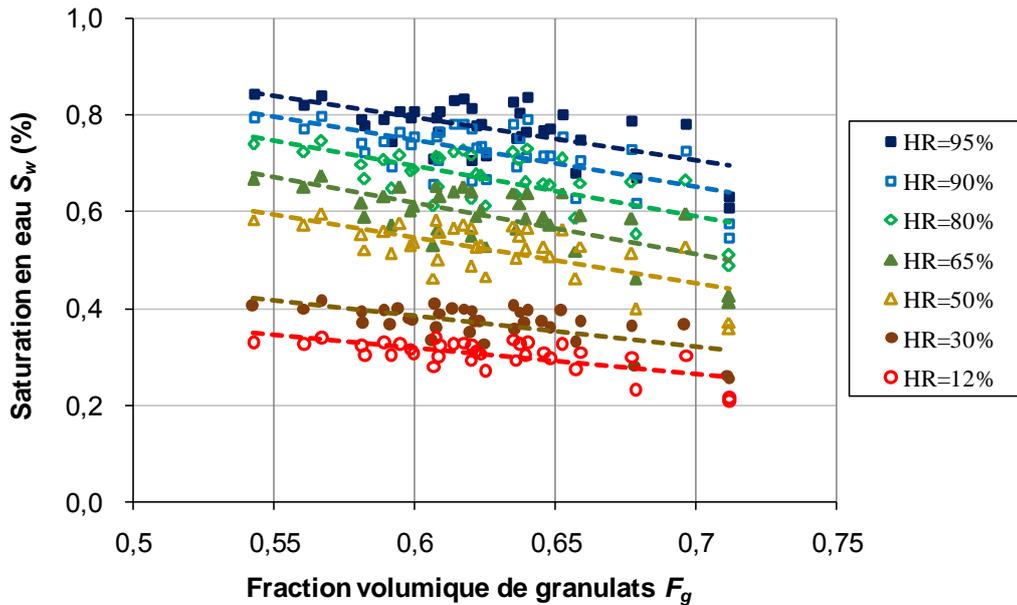


Fig. 3. 31 : Corrélation entre le degré de saturation en eau et la fraction volumique de granulats

La Fig. 3. 31 présente la corrélation entre le degré de saturation en eau et la fraction volumique de granulats. Les résultats de régression linéaire entre le degré de saturation en eau et la fraction volumique de granulats pour chaque humidité relative, donnés dans le Tab. 3. 8, montrent une corrélation linéaire négative, tandis que le coefficient de corrélation linéaire est beaucoup plus faible, par rapport à celui entre la teneur en eau et la fraction volumique de granulats. Le degré de saturation en eau de chaque disque peut être considéré comme la teneur en eau à chaque humidité relative normalisée par sa propre teneur en eau à l'état totalement saturé. Puisque cette dernière a une faible corrélation linéaire avec la fraction volumique de granulats, la corrélation linéaire entre le degré de saturation en eau et la fraction volumique de granulats est affaiblie par cette normalisation. En général, le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante a un degré de saturation en eau plus faible. On suppose que le diamètre d du plus petit pore désaturé est lié à l'humidité relative HR et l'eau confinée dans les pores de diamètre inférieur à d ne serait pas accessible à l'humidité relative HR . Par conséquent, un degré de saturation en eau plus faible pourrait être associée à

une proportion de grands pores plus élevée, ce qui tendrait à diminuer de la durabilité du béton.

Si le degré de saturation en eau ne dépendait que de la fraction volumique de granulats, la régression linéaire devrait être à pente nulle. Il y a bien d'autres effets qui pourraient être associés à l'augmentation de la proportion de grands pores liée à l'augmentation de la fraction volumique de granulats. La porosité plus élevée et une augmentation de la quantité de grands pores dans la zone de transition interfaciale entre les granulats et la pâte de ciment peuvent être la raison principale de la diminution du degré de saturation en eau pour le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante. Puisque le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante n'a pas forcément une fraction volumique d'ITZ plus importante et les disques ayant la même fraction volumique de granulats pourrait avoir des fractions volumiques d'ITZ très différentes, comme le montre la Fig. 3. 27, des variations considérables dans le degré de saturation en eau ont pu être observées pour les disques ayant des fractions volumiques de granulats très proches et une faible corrélation linéaire est obtenue entre le degré de saturation en eau et la fraction volumique de granulats.

Tab. 3. 8 : Résultats de régression linéaire du degré de saturation en eau

Humidité relative	$S_w = k_3 F_g + b_3$			$S_w = k_4 F_i / F_g + b_4$		
	k_3	b_3	R^2	k_4	b_4	R^2
95%	-0,8921	1,3296	0,3809	5,1491	0,5857	0,1987
90%	-0,9591	1,3215	0,3999	5,5093	0,5227	0,2067
80%	-1,0319	1,3124	0,4481	5,9721	0,4513	0,2351
65%	-1,0571	1,2511	0,4445	6,0384	0,3719	0,2272
50%	-0,9487	1,1151	0,4368	5,4684	0,3242	0,2273
30%	-0,6492	0,7731	0,4488	3,8536	0,2278	0,2477
12%	-0,5316	0,6367	0,4430	3,2677	0,1862	0,2621

La corrélation entre le degré de saturation en eau et F_i/F_g est présentée dans la Fig. 3. 32 et les résultats de régression linéaire pour chaque humidité relative sont également donnés dans le Tab. 3. 8. Le degré de saturation en eau présente une faible corrélation linéaire positive avec F_i/F_g , ce qui est inattendu. Comme mentionné précédemment, une valeur de F_i/F_g plus grande peut indiquer une proportion de granulats de petite taille plus élevée, donc une augmentation de

valeur de F_i/F_g pourrait conduire à une augmentation de la quantité de zone de transition interfaciale. La porosité est plus élevée et la connectivité de la porosité est probablement aussi augmentée dans la zone de transition interfaciale [34, 35]. Cela conduirait à une réduction de la capacité de rétention d'eau, c'est-à-dire, une diminution de degré de saturation en eau. Toutefois, cet effet peut être contrebalancé par d'autres effets. L'étude expérimentale de Basheer et al. [37] montre qu'une augmentation de la taille de granulat conduirait à une augmentation de l'épaisseur de la zone de transition interfaciale autour de ce granulat. Une augmentation de la proportion de granulats de grande taille conduirait une augmentation associée de volume de porosité de la zone de transition interfaciale, et par conséquent, une diminution de degré de saturation en eau. Les caractéristiques de la zone de transition interfaciale sont très différentes autour de chaque particule de granulats. Malgré la différence importante entre la zone de transition interfaciale et la pâte de ciment, il est très difficile de quantifier précisément l'effet de la zone de transition interfaciale sur la capacité de rétention d'eau du béton.

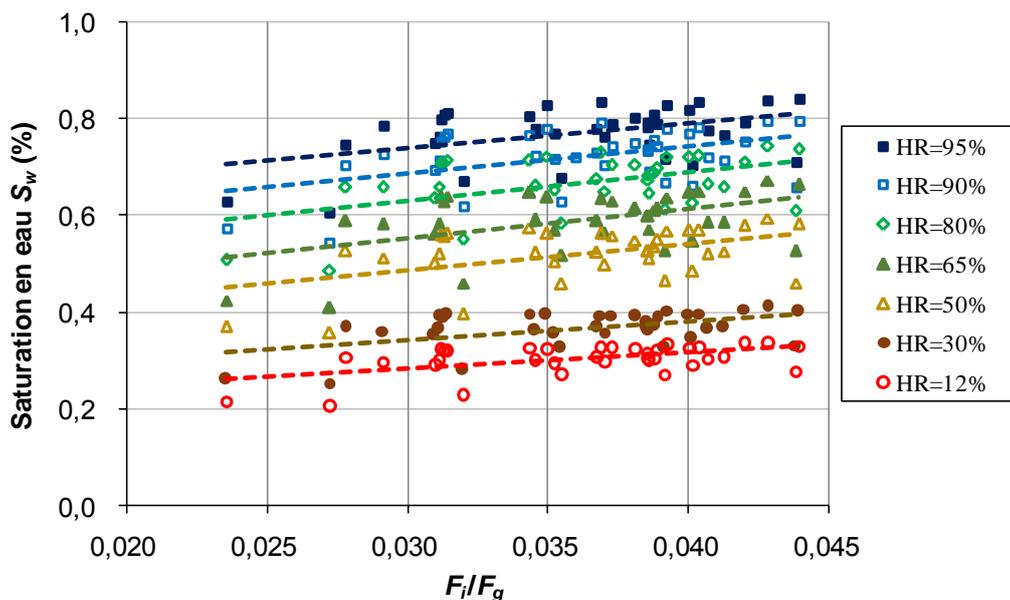


Fig. 3. 32 : Corrélation entre le degré de saturation en eau et F_i/F_g

3.9 Estimation du VER lié à l'isotherme de désorption

Les paragraphes précédents ont montré une dépendance des résultats au disque retenu pour mesurer une isotherme ou une teneur en eau, liée à la taille relativement restreinte de l'échantillon comparativement aux granulats. Une méthode est ici proposée pour estimer le

Volume Élémentaire Représentatif (VER) lié à l'isotherme de désorption du béton CEM I. Une grande quantité de données de la teneur en eau, le degré de saturation en eau et la variation relative de masse obtenue à partir de l'expérience TS peuvent être utilisées ici pour estimer le VER lié à l'isotherme de désorption. L'isotherme de désorption de béton peut être exprimée en termes de la teneur en eau et du degré de saturation en eau. Une méthode basée sur l'analyse statistique de ces données est proposée dans cette partie.

3.9.1 Estimation du VER basé sur la teneur en eau

Puisque le degré de saturation en eau peut être déduit à partir des données de teneur en eau, il est tout d'abord choisi de travailler sur ces derniers pour estimer le VER lié à l'isotherme de désorption du béton CEM I.

La méthode d'estimation du VER basé sur la teneur en eau se compose des étapes suivantes :

(i) Calculer la moyenne de teneur en eau à une humidité relative imposée $\bar{w}(HR^i)$

La moyenne de teneur en eau de tous les disques minces issus d'un certain cylindre à une humidité relative imposée HR^i vaut :

$$\bar{w}(HR^i) = \frac{1}{j} \sum_{k=1}^j w_k(HR^i) \quad (3.6)$$

avec $w_k(HR^i)$ la teneur en eau de k -ème disque issu de ce cylindre à une humidité relative imposée HR^i ; $i=0$ pour l'état saturé (*i.e.* $HR=100\%$), $i=1,2,3,4,5,6,7$ pour les valeurs d'humidité relative de 95%, 90%, 80%, 65%, 50%, 30%, 12%, respectivement; $j=20, 30, 40$ (nombre de disques de respectivement 3, 2, et 1 mm sciés dans un cylindre) .

(ii) Calculer la moyenne estimée de teneur en eau de n disques consécutifs issus du même cylindre à une humidité relative imposée $\vec{w}^n(HR^i)$

Pour un certain cylindre scié en j disques, lorsque n disques consécutifs sont choisis pour estimer la moyenne de teneur en eau de ce cylindre, on peut obtenir $j-n+1$ moyennes estimées de teneur en eau.

$\vec{w}^n(HR^i)$ à une humidité relative imposée HR^i est un vecteur ayant $j-n+1$ composantes:

$$\overrightarrow{w}^n(HR^i) = \frac{1}{n} \sum_{q=1}^{j-n+1} \sum_{k=q}^{q+n-1} w_k(HR^i) \quad (n \leq j) \quad (3.7)$$

(iii) Calculer la déviation relative maximale ε_{max} et le coefficient de variation maximal c_{max} de la moyenne estimée de teneur en eau $\overrightarrow{w}^n(RH^i)$ pour un n choisi

La déviation relative maximale à une humidité relative imposée $\varepsilon(HR^i)$ pour un n choisi est définie par :

$$\varepsilon(HR^i) = \max \left(\left| \frac{w_p^n(HR^i) - \overline{w}(HR^i)}{\overline{w}(HR^i)} \right| \right) \quad (3.8)$$

où $w_p^n(HR^i)$ est la p -ème composante de vecteur $\overrightarrow{w}^n(HR^i)$.

La déviation relative maximale ε_{max} d'un certain cylindre est la valeur maximale de toutes les $\varepsilon(HR^i)$ calculées pour toutes les humidités relatives imposées.

$$\varepsilon_{max} = \max(\varepsilon(HR^i)) \quad (3.9)$$

L'écart-type corrigé à une humidité relative imposée $\sigma(HR^i)$ est défini par :

$$\sigma(HR^i) = \sqrt{\frac{1}{j-n} \sum_{p=1}^{j-n+1} (w_p^n(HR^i) - \overline{w}(HR^i))^2} \quad (3.10)$$

Le coefficient de variation $c(RH^i)$ est défini comme le rapport entre l'écart-type corrigé et la moyenne de teneur en eau calculé par l'équation (3.6):

$$c(HR^i) = \frac{\sigma(HR^i)}{\overline{w}(HR^i)} \quad (3.11)$$

Le coefficient de variation maximal c_{max} d'un certain cylindre est la valeur maximale de tous les $c(RH^i)$ calculés pour toutes les humidités relatives imposées.

$$c_{max} = \max(c(HR^i)) \quad (3.12)$$

L'évaluation est effectuée pour tous les cylindres étudiés dans l'expérience TS à toutes les humidités relatives imposées. Le Tab. 3. 9 donne un exemple pour expliquer l'étape de

calcul de $\varepsilon(HR^i)$ et $c(RH^i)$.

Tab. 3. 9 : Calcul de $\varepsilon(HR^4)$ et $c(HR^4)$ de teneur en eau à $HR^4=65\%$ du cylindre BI 2 (20×3mm)

p	$\overline{w^1}$	$\overline{w^2}$	$\overline{w^3}$	$\overline{w^4}$	$\overline{w^5}$	$\overline{w^6}$	$\overline{w^7}$	$\overline{w^8}$	$\overline{w^9}$	$\overline{w^{10}}$	$\overline{w^{11}}$	$\overline{w^{12}}$	$\overline{w^{13}}$	$\overline{w^{14}}$	$\overline{w(RH^4)}$
1	2,35	2,15	2,23	2,29	2,28	2,37	2,40	2,41	2,43	2,41	2,43	2,43	2,38	2,37	2,34
2	1,94	2,18	2,26	2,26	2,37	2,41	2,42	2,44	2,42	2,44	2,44	2,38	2,37	2,38	
3	2,41	2,42	2,37	2,48	2,50	2,50	2,52	2,48	2,50	2,49	2,42	2,41	2,42	2,41	
4	2,44	2,35	2,50	2,52	2,52	2,53	2,49	2,51	2,49	2,43	2,41	2,42	2,41	2,40	
5	2,26	2,53	2,55	2,54	2,55	2,49	2,52	2,50	2,42	2,41	2,41	2,41	2,40	2,38	
6	2,81	2,70	2,63	2,63	2,54	2,56	2,54	2,45	2,42	2,43	2,42	2,41	2,39	2,38	
7	2,59	2,54	2,56	2,47	2,51	2,49	2,39	2,37	2,39	2,39	2,37	2,35	2,35	2,32	
8	2,50	2,55	2,44	2,49	2,47	2,36	2,34	2,36	2,36	2,35	2,33	2,33	2,30		
9	2,60	2,40	2,49	2,46	2,33	2,32	2,34	2,35	2,34	2,31	2,31	2,29			
10	2,20	2,44	2,42	2,27	2,26	2,30	2,31	2,30	2,28	2,28	2,26				
11	2,67	2,52	2,29	2,27	2,32	2,33	2,32	2,29	2,29	2,26					
12	2,38	2,10	2,14	2,23	2,26	2,26	2,24	2,25	2,22						
13	1,81	2,03	2,18	2,23	2,23	2,21	2,23	2,20							
14	2,24	2,36	2,37	2,34	2,29	2,30	2,25								
15	2,49	2,43	2,37	2,30	2,31	2,25									
16	2,37	2,31	2,24	2,26	2,21										
17	2,25	2,18	2,22	2,17											
18	2,11	2,21	2,14												
19	2,32	2,16													
20	1,99														
$\varepsilon(RH^4)$	22,4%	15,5%	12,6%	12,3%	9,2%	9,7%	8,5%	7,4%	6,9%	6,4%	4,3%	4,0%	3,4%	3,2%	
$\sigma(RH^4)$	0,256	0,190	0,156	0,141	0,126	0,116	0,111	0,103	0,090	0,074	0,065	0,051	0,040	0,030	
$\alpha(RH^4)$	11%	8,1%	6,7%	6,0%	5,4%	5,0%	4,7%	4,4%	3,8%	3,2%	2,8%	2,2%	1,7%	1,3%	

Le Tab. 3. 10 et le Tab. 3. 11 démontrent l'obtention de ε_{max} et c_{max} de teneur en eau pour cylindre BI 2. Ensuite, ε_{max} et c_{max} de teneur en eau peuvent être obtenus pour chaque cylindre de même façon.

Tab. 3. 10 : Obtention de ε_{max} de teneur en eau du cylindre BI 2 (20×3mm)

n	$\varepsilon(100\%)$	$\varepsilon(95\%)$	$\varepsilon(90\%)$	$\varepsilon(80\%)$	$\varepsilon(65\%)$	$\varepsilon(50\%)$	$\varepsilon(30\%)$	$\varepsilon(12\%)$	ε_{max}
1	16,6%	18,2%	18,3%	20,1%	<u>22,4%</u>	22,1%	20,0%	19,4%	22,4%
2	13,1%	11,7%	10,1%	12,8%	<u>15,5%</u>	14,8%	13,0%	12,4%	15,5%
3	10,3%	7,1%	8,6%	10,5%	<u>12,6%</u>	11,8%	10,1%	9,6%	12,6%
4	8,1%	7,7%	8,9%	10,5%	<u>12,3%</u>	11,4%	9,9%	9,5%	12,3%
5	7,5%	5,8%	6,1%	7,5%	<u>9,2%</u>	8,3%	7,1%	6,8%	9,2%
6	7,9%	6,2%	7,0%	8,1%	<u>9,7%</u>	8,8%	7,8%	7,6%	9,7%
7	6,9%	6,4%	6,8%	7,4%	<u>8,5%</u>	7,8%	7,2%	7,1%	8,5%
8	5,0%	5,1%	5,3%	5,9%	<u>7,4%</u>	6,6%	5,8%	5,7%	7,4%
9	4,7%	4,8%	5,0%	5,6%	<u>6,9%</u>	6,1%	5,5%	5,4%	6,9%
10	4,4%	4,4%	4,6%	5,2%	<u>6,4%</u>	5,7%	5,2%	5,0%	6,4%
11	3,6%	3,7%	3,8%	3,8%	<u>4,3%</u>	3,6%	3,7%	3,8%	4,3%
12	3,4%	3,4%	3,5%	3,5%	<u>4,0%</u>	3,3%	3,2%	3,3%	4,0%
13	3,3%	3,0%	3,0%	3,1%	<u>3,4%</u>	3,0%	3,0%	3,1%	3,4%
14	3,1%	2,8%	2,9%	3,0%	<u>3,2%</u>	3,0%	3,0%	3,0%	3,2%
15	2,8%	2,7%	2,7%	2,8%	<u>2,8%</u>	2,7%	2,7%	2,7%	2,8%
16	2,1%	2,1%	2,2%	2,2%	2,0%	<u>2,2%</u>	2,1%	2,1%	2,2%
17	1,8%	1,9%	1,9%	<u>1,9%</u>	1,8%	1,9%	1,8%	1,9%	1,9%
18	1,0%	1,1%	<u>1,1%</u>	1,0%	0,9%	1,0%	0,9%	1,0%	1,1%
19	<u>0,8%</u>	0,7%	0,7%	0,7%	0,8%	0,8%	0,8%	0,7%	0,8%

Tab. 3. 11 : Obtention de c_{max} de teneur en eau du cylindre BI 2 (20×3mm)

n	$c(100\%)$	$c(95\%)$	$c(90\%)$	$c(80\%)$	$c(65\%)$	$c(50\%)$	$c(30\%)$	$c(12\%)$	c_{max}
1	9,7%	9,5%	9,7%	10,2%	<u>11,0%</u>	10,5%	10,0%	9,9%	11,0%
2	6,9%	6,4%	6,7%	7,3%	<u>8,1%</u>	7,8%	7,2%	7,1%	8,1%
3	5,0%	4,5%	4,9%	5,6%	<u>6,7%</u>	6,2%	5,5%	5,3%	6,7%
4	4,1%	3,9%	4,2%	4,9%	<u>6,0%</u>	5,4%	4,7%	4,5%	6,0%
5	3,4%	3,1%	3,4%	4,1%	<u>5,4%</u>	4,7%	4,0%	3,8%	5,4%
6	3,0%	2,6%	2,9%	3,5%	<u>5,0%</u>	4,2%	3,5%	3,2%	5,0%
7	2,7%	2,4%	2,7%	3,3%	<u>4,7%</u>	4,0%	3,3%	3,1%	4,7%
8	2,5%	2,2%	2,4%	3,0%	<u>4,4%</u>	3,7%	3,1%	2,8%	4,4%
9	2,3%	1,9%	2,1%	2,6%	<u>3,8%</u>	3,2%	2,6%	2,4%	3,8%
10	2,1%	1,5%	1,7%	2,1%	<u>3,2%</u>	2,6%	2,1%	1,9%	3,2%
11	1,6%	1,3%	1,5%	1,9%	<u>2,8%</u>	2,3%	1,9%	1,8%	2,8%
12	1,4%	1,2%	1,3%	1,6%	<u>2,2%</u>	1,8%	1,6%	1,5%	2,2%
13	1,5%	1,2%	1,3%	1,4%	<u>1,7%</u>	1,5%	1,4%	1,4%	1,7%
14	1,3%	1,1%	1,1%	1,2%	<u>1,3%</u>	1,2%	1,2%	1,1%	1,3%
15	<u>0,8%</u>	0,7%	0,6%	0,7%	0,7%	0,7%	0,6%	0,6%	0,8%
16	0,6%	0,5%	0,5%	0,6%	<u>0,6%</u>	0,6%	0,6%	0,5%	0,6%
17	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	<u>0,6%</u>	0,5%	0,5%	0,5%	0,6%
18	0,1%	<u>0,2%</u>	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,2%
19	0,8%	0,6%	0,6%	0,7%	<u>0,8%</u>	0,8%	0,7%	0,7%	0,8%

La Fig. 3. 33 présente l'évolution de ε_{max} et c_{max} de teneur en eau en fonction de la quantité de disques n choisie pour estimer la moyenne de teneur en eau de chaque cylindre. Il est à noter que ε_{max} et c_{max} diminuent avec l'augmentation de n . Plus n est grande, plus l'estimation de moyenne de teneur en eau calculée par n disques consécutifs choisis approche la moyenne de teneur en eau de tous les disques issus d'un certain cylindre.

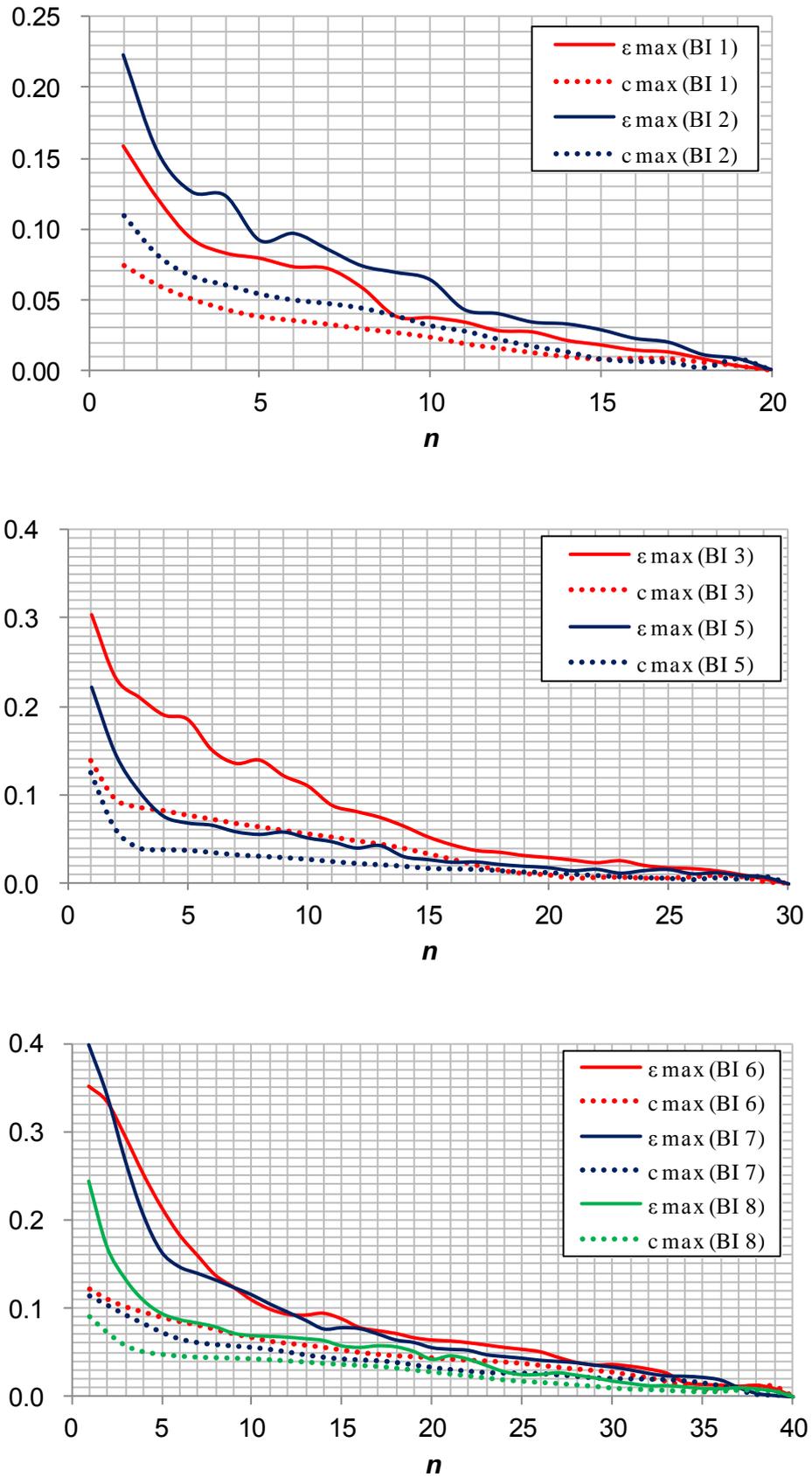


Fig. 3.33 : Evolution de ϵ_{max} et c_{max} de teneur en eau en fonction de n

(iv) Choisir un seuil t de ε_{max} ou c_{max} de teneur en eau pour déterminer la valeur minimale n_{min} afin de calculer l'épaisseur totale minimale d'échantillon H_{min}

Afin d'estimer le VER lié à la teneur en eau, un seuil t de ε_{max} et c_{max} est nécessaire pour obtenir la valeur minimale n_{min} . Il est à noter que, avec le même seuil t , n_{min} obtenue à partir de la Fig. 3. 33 est toujours plus grande pour ε_{max} . En fait, l'évaluation selon la déviation relative maximale avec un même seuil t , ce qui signifie qu'aucune moyenne estimée de teneur en eau n'est hors de l'intervalle $(1 \pm t)\overline{w}(HR^i)$, est plus restrictive que l'évaluation selon le coefficient de variation.

Une fois qu'on obtient n_{min} qui répond aux besoins, il est supposé que chaque élément du vecteur $\overrightarrow{w^n}$ est représentatif de \overline{w} . L'épaisseur totale minimale $H_{min} = n_{min} h$ (h est l'épaisseur d'un disque) peut être considérée comme l'épaisseur du VER pour le cylindre concerné. Puis le VER pour l'isotherme de désorption du béton CEM I peut être déduit à partir de toutes les épaisseurs totales minimales H_{min} obtenues pour différents cylindres étudiés dans l'expérience de désorption.

Tab. 3. 12 : Obtention de n_{min} avec un même seuil $t=5\%$ pour ε_{max} et c_{max} de teneur en eau

Cylindre	h (mm)	$\varepsilon_{max} \leq 5\%$		$c_{max} \leq 5\%$	
		n_{min}	H (mm)	n_{min}	H (mm)
BI 1	3	8	24	4	12
BI 2	3	11	33	6	18
BI 3	2	16	32	12	24
BI 5	2	11	22	3	6
BI 6	1	27	27	16	16
BI 7	1	23	23	12	12
BI 8	1	20	20	5	5

Une variation d'isotherme de désorption d'environ 15% (aux humidités relatives intermédiaires) peut être constatée entre des bétons CEM I de différentes gâchées dans la Fig. 3. 14. Compte tenu de la variabilité et de la complexité importantes du béton, un seuil t de 5% peut être tout d'abord choisi pour déterminer n_{min} . Le Tab. 3. 12 présente les n_{min} obtenues à partir de la Fig. 3. 33 avec le même seuil $t=5\%$ pour ε_{max} et c_{max} de teneur en eau. Toutes les

épaisseurs totales minimales H_{min} nécessaires pour satisfaire le critère $\varepsilon_{max} \leq 5\%$ sont entre 20 mm et 33 mm. Quant à $c_{max} \leq 5\%$, toutes les épaisseurs totales minimales H_{min} obtenues sont de moins de 24 mm.

Le Tab. 3. 13 présente les ε_{max} and c_{max} de teneur en eau obtenus à partir de la Fig. 3. 33 avec une épaisseur totale minimale H_{min} de 12 mm (correspondant au diamètre du plus gros granulat) pour chaque cylindre. Une déviation relative maximale entre 6,73% et 15,09 % et un coefficient de variation maximal entre 3,47% et 7,30 % sont obtenus. De ce fait, l'estimation de la teneur en eau avec des disques ayant une épaisseur totale de 12 mm serait plutôt acceptable.

Tab. 3. 13 : Obtention de ε_{max} et c_{max} de teneur en eau avec $H=12$ mm

Cylindre	h (mm)	H (mm)	n	ε_{max}	c_{max}
BI 1	3	12	4	8,25%	4,33%
BI 2	3	12	4	12,35%	6,04%
BI 3	2	12	6	15,09%	7,30%
BI 5	2	12	6	6,62%	3,47%
BI 6	1	12	12	9,32%	5,98%
BI 7	1	12	12	9,60%	5,00%
BI 8	1	12	12	6,73%	4,01%

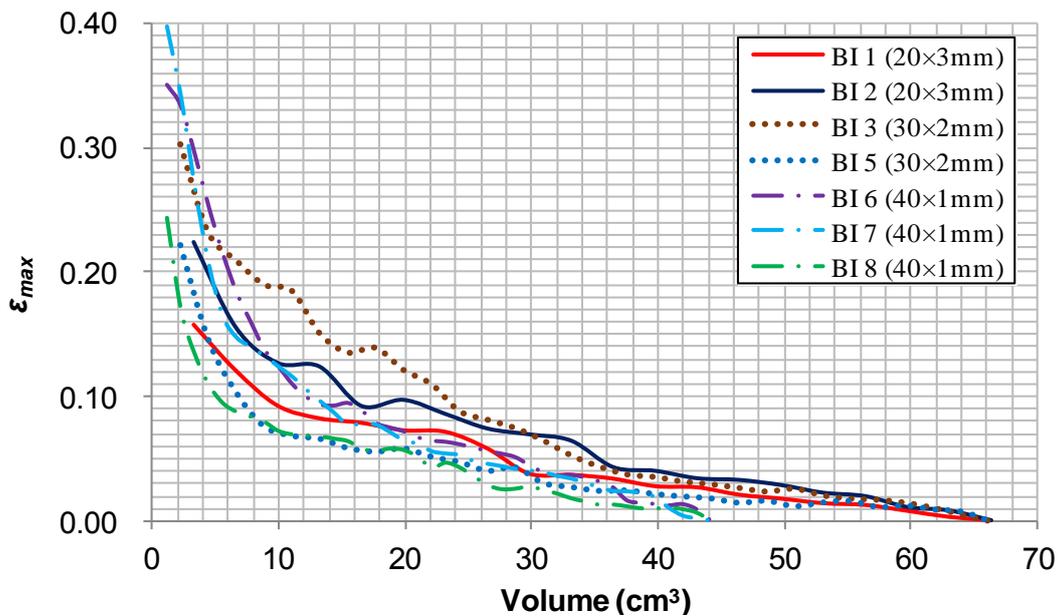


Fig. 3. 34 : Evolution de ε_{max} de teneur en eau en fonction de volume d'échantillon

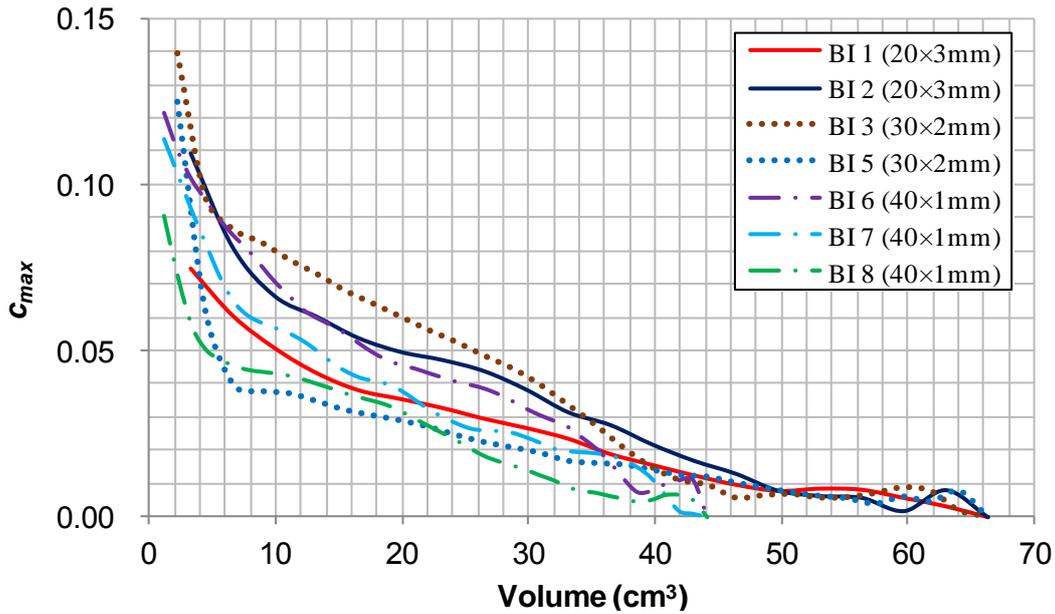


Fig. 3. 35 : Evolution de c_{max} de teneur en eau en fonction de volume d'échantillon

La Fig. 3. 34 et la Fig. 3. 35 représentent respectivement l'évolution de ε_{max} et c_{max} de teneur en eau en fonction du volume d'échantillon. Avec la taille du plus gros granulat de 12 mm, un échantillon de 10 cm^3 (11 fois le volume du plus gros granulat avec l'hypothèse que le granulat soit sphérique) peut engendrer une déviation relative maximale entre 7% et 19% et un coefficient de variation maximal entre 4% et 8%. Un VER encore plus petit pourrait être retenu pour une exigence de moindre précision.

3.9.2 Estimation du VER basé sur le degré de saturation en eau

La méthode proposée peut également être appliquée pour estimer le VER lié au degré de saturation en eau. La Fig. 3. 36 présente l'évolution de ε_{max} et c_{max} de degré de saturation en eau en fonction de la quantité de disques n choisie pour estimer la moyenne de degré de saturation en eau de chaque cylindre. Il est à noter que ε_{max} et c_{max} de degré de saturation en eau diminuent avec l'augmentation de n .

Le Tab. 3. 14 présente les n_{min} obtenus à partir de la Fig. 3. 36 avec le même seuil $t=5\%$ pour ε_{max} et c_{max} . Toutes les épaisseurs totales minimales H_{min} nécessaires pour satisfaire le critère $\varepsilon_{max} \leq 5\%$ sont inférieures à 24 mm, sauf 33 mm pour le cylindre BI 2. Quant à $c_{max} \leq 5\%$, toutes les épaisseurs totales minimales H_{min} obtenues sont moins de 12 mm, à l'exception de 27 mm pour le cylindre BI 2 et 14 mm pour le cylindre BI 7.

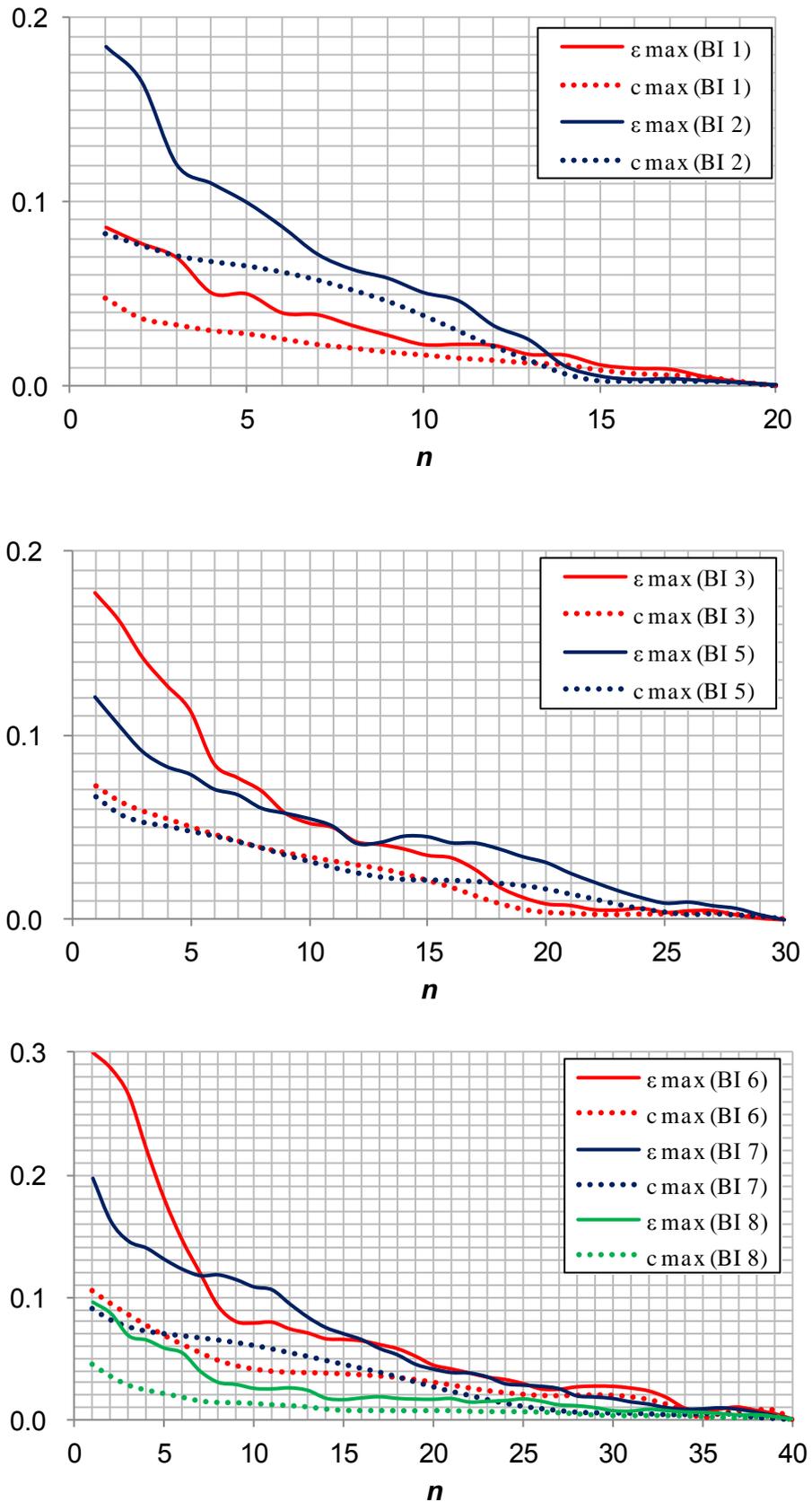


Fig. 3. 36 : Evolution de ϵ_{max} et c_{max} de degré de saturation en eau en fonction de n

Tab. 3. 14 : Obtention de n_{min} avec $t=5\%$ pour ε_{max} et c_{max} de degré de saturation en eau

Cylindre	h (mm)	$\varepsilon_{max} \leq 5\%$		$c_{max} \leq 5\%$	
		n_{min}	H (mm)	n_{min}	H (mm)
BI 1	3	5	15	1	3
BI 2	3	11	33	9	27
BI 3	2	12	24	6	12
BI 5	2	12	24	5	10
BI 6	1	20	20	8	8
BI 7	1	19	19	14	14
BI 8	1	7	7	1	1

Le Tab. 3. 15 présente les ε_{max} and c_{max} de degré de saturation en eau obtenus à partir de la Fig. 3. 36 avec une épaisseur totale de 12 mm pour chaque cylindre. Une déviation relative maximale inférieure à 10,94% et un coefficient de variation maximal inférieur à 6,75% sont obtenus.

Tab. 3. 15 : Obtention de ε_{max} et c_{max} de degré de saturation en eau avec $H=12$ mm

Cylindre	h (mm)	H (mm)	n	ε_{max}	c_{max}
BI 1	3	12	4	5,03%	2,99%
BI 2	3	12	4	10,94%	6,75%
BI 3	2	12	6	8,49%	4,60%
BI 5	2	12	6	7,06%	4,49%
BI 6	1	12	12	7,35%	3,88%
BI 7	1	12	12	9,43%	5,51%
BI 8	1	12	12	2,56%	1,17%

La Fig. 3. 37 montre le fuseau d'isothermes de désorption délimitée par deux courbes en pointillé, issues des valeurs moyennes maximale et minimale, lorsque 4 disques consécutifs du cylindre BI 2 ($H=12$ mm) sont choisis pour estimer le degré de saturation en eau. Par rapport aux isothermes de désorption de Brue et al. [104] et Chen et al. [42] obtenues avec des cylindres de plus grande taille, l'estimation avec 4 disques consécutifs du cylindre BI 2 est

tout à fait acceptable. Par conséquent, des disques d'un diamètre de 37,5 mm et une épaisseur totale de 12 mm peuvent être considérés comme un VER du béton CEM I lié à l'isotherme de désorption, correspondant à la taille du plus gros granulat $d=12$ mm. Le volume total de l'échantillon peut être calculé par la suite: $V \approx \pi(3d)^2 d / 4 \approx 7d^3$, de fait l'erreur commise est inférieure à la variabilité intrinsèque du matériau et les effets de différentes gâchées.

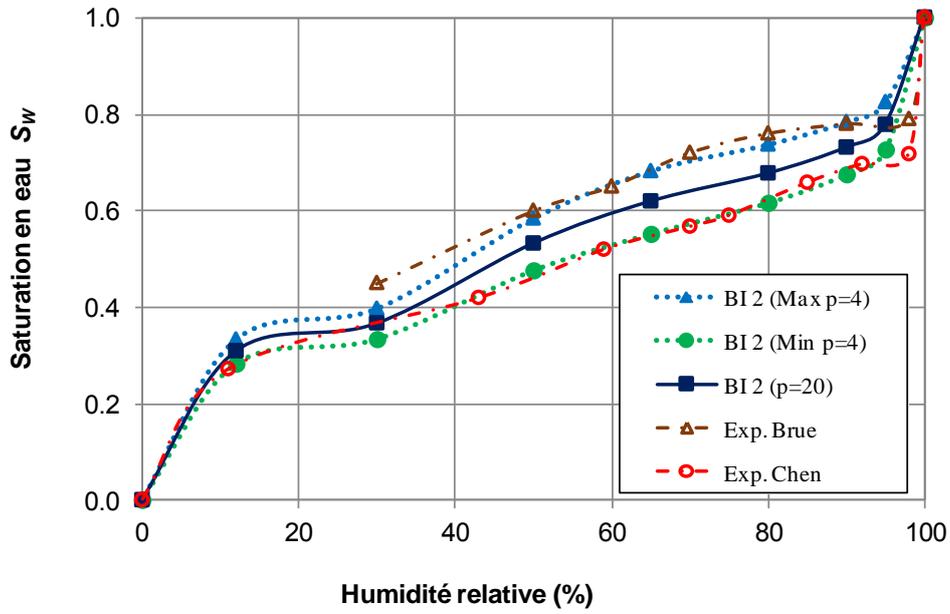


Fig. 3. 37 : Fuseau des isothermes de désorption estimée par 4 disques consécutifs du cylindre BI 2

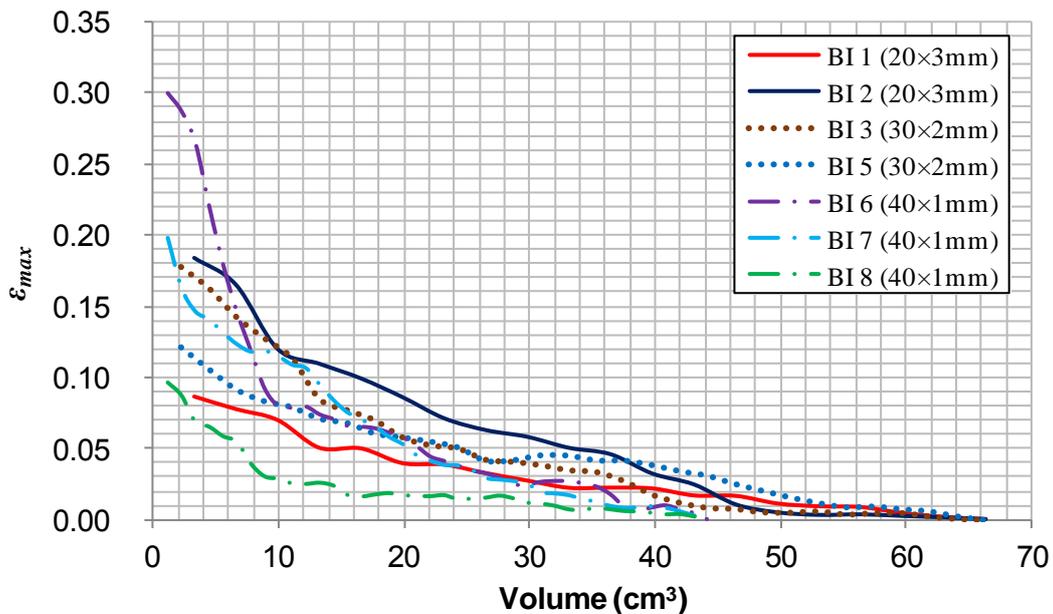


Fig. 3. 38 : Evolution de ϵ_{max} de degré de saturation en eau en fonction de volume d'échantillon

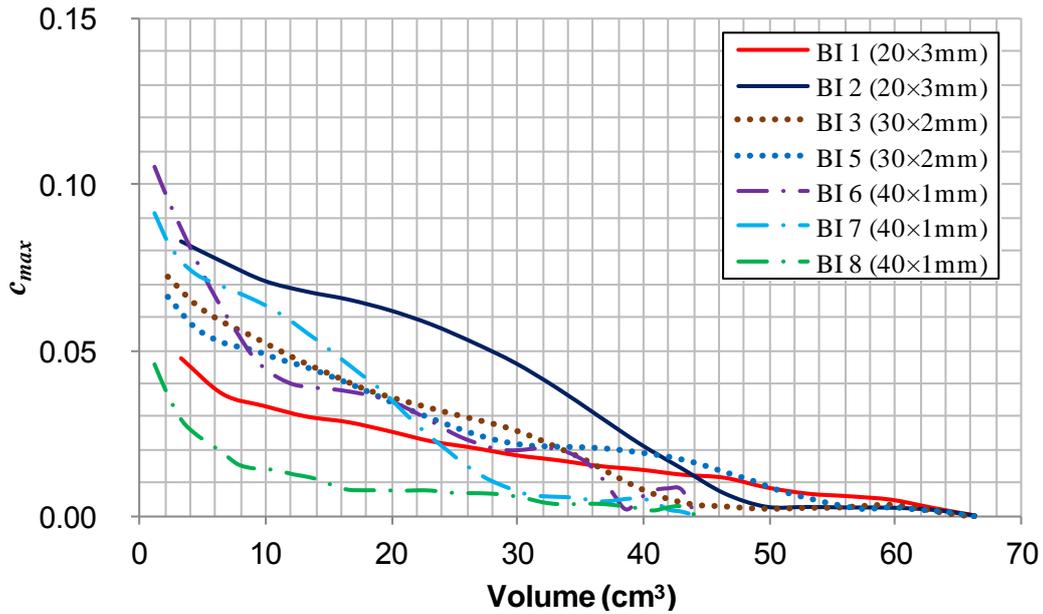


Fig. 3. 39 : Evolution de c_{max} de degré de saturation en eau en fonction de volume d'échantillon

La Fig. 3. 38 et la Fig. 3. 39 présentent respectivement l'évolution de la déviation relative maximale ε_{max} et du coefficient de variation maximal c_{max} de degré de saturation en eau en fonction du volume d'échantillon. Avec la taille du plus gros granulat de 12 mm, un échantillon de 10 cm^3 (11 fois le volume du plus gros granulat avec l'hypothèse que le granulat soit sphérique) peut engendrer une déviation maximale inférieure à 12% et un coefficient de variation maximal inférieur à 7%. A nouveau, un VER encore plus petit pourrait être retenu si l'exigence de précision est moindre, ou inversement un VER plus grand si on souhaite diminuer la dispersion des estimations.

Les trois épaisseurs de disque choisies dans cette étude n'ont pas d'influence sur la précision expérimentale avec la même épaisseur totale ($H=12 \text{ mm}$), comme indiqué dans le Tab. 3. 13 et le Tab. 3. 15. Il est préférable d'effectuer les expériences de désorption du béton CEM I avec 4 disques de 3 mm, car le temps nécessaire à la stabilisation de masse ne varie pas beaucoup entre les disques de 3 mm et 1 mm. Dans ce cas-là, le volume de l'échantillon est suffisant et la durée de l'expérience est réduite par rapport à un disque de 12 mm. Le temps nécessaire à la fabrication des échantillons et la mesure de masse est réduite par rapport à 12 disques de 1 mm et l'influence de carbonatation est limitée (les disques plus minces étant plus sensibles à la carbonatation, ce qui peut modifier le réseau de pores et la masse de l'échantillon et donc perturber l'obtention de l'isotherme).

En résumé, un protocole pour l'obtention d'isotherme de désorption du béton CEM I peut être proposé et détaillé ci-dessous :

(i) Coulage d'une poutre de béton et 4 mois de maturation de celle-ci sous eau saturée en chaux.

(ii) Carottage de la poutre et 2 mois de maturation des cylindres obtenus sous eau saturée en chaux.

(iii) Sciage des disques d'épaisseur de 3 mm et 4 mois de maturation de disque sous eau saturée en chaux. 4 disques (par cylindre) doivent être issus de 3 ou 4 cylindres.

(iv) Expérience de désorption dans une enceinte climatique à une température fixée : au moins 7 paliers d'humidité relative couvrant des hautes humidités relatives, humidités relatives intermédiaires et faibles humidités relatives, un mois par palier.

Conclusions partielles

Dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs en France, l'évaluation et la prédiction de la durabilité des structures en béton nécessitent la connaissance des isothermes de désorption de béton. Une campagne expérimentale a été menée afin de développer un protocole expérimental accéléré pour obtenir les isothermes de désorption de manière plus rapide et plus fiable en suivant les mêmes échantillons pour toutes les humidités relatives imposées. Une méthode basée sur l'analyse statistique des données expérimentales de teneur en eau et de degré de saturation en eau est proposée pour estimer le VER lié à l'obtention des isothermes de désorption de béton expérimentalement. Cette étude a mis en évidence les principaux résultats suivants:

* Les isothermes de désorption à 20 °C obtenues par le protocole expérimental accéléré correspondent bien aux résultats des études précédentes. La variabilité due à la différence des gâchées de béton (obtenus par les différents auteurs ayant travaillé sur les bétons de référence de l'Andra) et des échantillons testés ne peut pas être négligée. Celle-ci est supérieure à 5% à différentes humidités relatives.

* Une forte diminution de degré de saturation en eau à une humidité relative très élevée est observée dans toutes les isothermes, qui pourraient être attribuée à l'évacuation rapide de réseau

de pores percolés. En outre, une faible pente de l'isotherme est observée dans la gamme d'humidité relative [12%, 30%], indiquant une forte capacité de rétention d'eau associée à la porosité des CSH.

* Le temps nécessaire pour obtenir la stabilisation de masse est notablement réduit avec ce protocole expérimental accéléré, en particulier aux faibles humidités relatives. Une durée de moins de 30 jours est requise pour chaque humidité relative imposée afin d'obtenir des isothermes de désorption assez précises pour le béton CEM I. Des paliers de 14 jours peuvent être utilisés avec précision.

* L'analyse de l'effet de l'épaisseur de disque dans la cinétique de désaturation de l'expérience TS montre que les disques plus fins ont un taux moyen de perte relative de masse plus important au cours des 2 premières heures et perdent leurs masses plus rapidement dans les premiers jours, mais l'épaisseur de disque n'a pas d'influence claire sur la totalité de perte relative de masse à une humidité relative imposée dès lors que la stabilisation de masse est atteinte.

* Un effet important des conditions de maturation sur la cinétique de désaturation a pu être constaté. La reprise de masse à une humidité relative très élevée pour les disques partiellement saturés pourrait être principalement attribuée à la réhydratation et la maturation en raison de la création de nouvelles surfaces du disque et d'une augmentation de la connectivité poreuse. L'effet de l'épaisseur de disque est clair pour les disques partiellement saturés et les disques plus minces ont toujours une teneur en eau plus faible, indiquant une mesure plus proche de caractérisations dépendantes de l'éprouvette qu'intrinsèques au matériau.

* D'autre part, il n'existe pas de larges zones dans les cylindres où toutes les valeurs sont notablement plus élevées ou plus faibles pour la distribution de la teneur en eau et du degré de saturation en eau en fonction de la position des disques dans le cylindre à partir duquel ils ont été sciés. Il est ainsi possible de réduire le temps nécessaire à la fabrication d'échantillons et à la mesure de masse en sciant quelques disques consécutifs d'un même cylindre de béton. Cela suffira à le caractériser avec une bonne précision.

* La teneur en eau présente une corrélation linéaire négative, fortement significative, avec la fraction volumique de granulats pour toutes les humidités relatives imposées dans l'expérience de désorption: le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante a une teneur en eau plus faible. Cependant, la teneur en eau à l'état totalement saturé semble

être plus influencée par d'autres facteurs et montre une corrélation linéaire beaucoup plus faible avec la fraction volumique de granulats. En général, le disque ayant une proportion de granulats de petite taille plus élevée a une teneur en eau plus élevée. L'augmentation de la teneur en eau peut être associée à la porosité plus élevée et au rapport E/C local plus élevé dans la zone de transition interfaciale en raison de l'eau recueillie autour de granulats durant le gâchage de béton. Similaire à la teneur en eau, le degré de saturation en eau montre une corrélation linéaire négative avec la fraction volumique de granulats, tandis que le coefficient de corrélation linéaire est beaucoup plus faible en raison de la normalisation de la teneur en eau de chaque humidité relative par sa propre teneur en eau à l'état totalement saturé. Généralement, le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante a un degré de saturation en eau plus faible. Malgré la différence importante entre la zone de transition interfaciale et la pâte de ciment, il est très difficile de quantifier précisément l'effet de la zone de transition interfaciale sur la capacité de rétention d'eau du béton.

* L'analyse statistique basée sur la teneur en eau et le degré de saturation en eau par la méthode proposée suggère que le volume des disques ayant un diamètre de 37,5 mm et une épaisseur totale de 12 mm peut être suffisant pour effectuer l'expérience de désorption, correspondant au diamètre du plus gros granulat $d=12$ mm. Ce volume peut être considéré comme un VER du béton CEM I pour obtenir les isothermes de désorption. Un protocole de mesure a aussi été proposé.

Chapitre 4

Désorption et adsorption sur matériaux cimentaires : isothermes, retraits et cycles

Introduction

Le chapitre précédent visait à définir une méthode statistique pour estimer le VER lié à l'isotherme de désorption du béton, en étudiant les résultats expérimentaux de désorption du béton CEM I obtenus par le protocole expérimental accéléré développé. Ce chapitre porte sur la détermination des isothermes de désorption des autres matériaux âgés de deux ans : béton CEM V (BV), pâtes de ciments C05 et C08, mortiers M05 et M08. Le détail des échantillons est listé dans le Tab. 4. 1.

Tab. 4. 1 : Détail des échantillons

Cylindre	Distribution de disque selon l'ordre de sciage	Epaisseur totale (mm)
BV 4	2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm+2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm	36
BV 5	2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm+2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm	36
BV 6	2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm+2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm	36
C05 4	6×1 mm+3×2 mm+2×3 mm	18
C05 5	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
C05 6	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
C08 4	2×3 mm+3×2 mm+6×1 mm	18
C08 5	6×1 mm+2×3 mm+3×2 mm	18
C08 6	6×1 mm+2×3 mm+3×2 mm	18
M05 1	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
M05 2	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
M05 3	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
M08 1	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
M08 2	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18
M08 3	2×3 mm+6×1 mm+3×2 mm	18

Trois cylindres différents sont choisis pour chaque matériau. Contrairement au sciage du béton CEM I, chaque cylindre des matériaux étudiés dans ce chapitre est scié en disques de trois épaisseurs différentes (et non une épaisseur par cylindre). L'épaisseur totale de chaque cylindre a été réduite, surtout pour les pâtes de ciment et les mortiers, vu que ces matériaux présentent des hétérogénéités plus petites que le béton. Tous les disques ont été conservés sous eau saturée en chaux pendant plus d'un an.

Les retraits dus au séchage de matériau cimentaire peuvent provoquer de la fissuration et entraîner une augmentation des propriétés de transfert, et cela pourrait nuire à la durabilité des ouvrages. Les mesures des déformations diamétrales de disques de chaque matériau sont également relevées au cours de l'expérience de désorption.

Enfin, ce chapitre présente aussi un protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide qui met en évidence l'existence d'une hystérésis entre désorption et adsorption et qui permet de tester le protocole accéléré.

4.1 Expérience de désorption du béton CEM V

La Fig. 4. 1 présente la moyenne des variations relatives de masse de chaque disque du béton CEM V en fonction du temps pour les différents paliers d'humidité relative. La dispersion des valeurs de variation relative de masse demeure très faible pour les 3 cylindres testés sur l'ensemble de la désaturation et aux divers paliers d'humidité relative. Par rapport au béton CEM I, l'établissement de l'équilibre hydrique s'avère plus lent pour le béton CEM V, en particulier aux faibles humidités relatives, comme déjà relevé par Brue [53] (Fig. 1. 20).

La moyenne de variation relative de masse du béton CEM V pour chaque épaisseur de disque est présentée dans la Fig. 4. 2. La dispersion des valeurs est très faible pour les différentes épaisseurs. Aucun effet clair de l'épaisseur de disque sur la variation relative de masse ne peut être constaté, une fois que l'équilibre hydrique est atteint. La cinétique de séchage sur les premiers jours après chaque changement de palier d'humidité relative met à nouveau en évidence la perte plus rapide en eau des échantillons de 1 mm par rapport aux

autres.

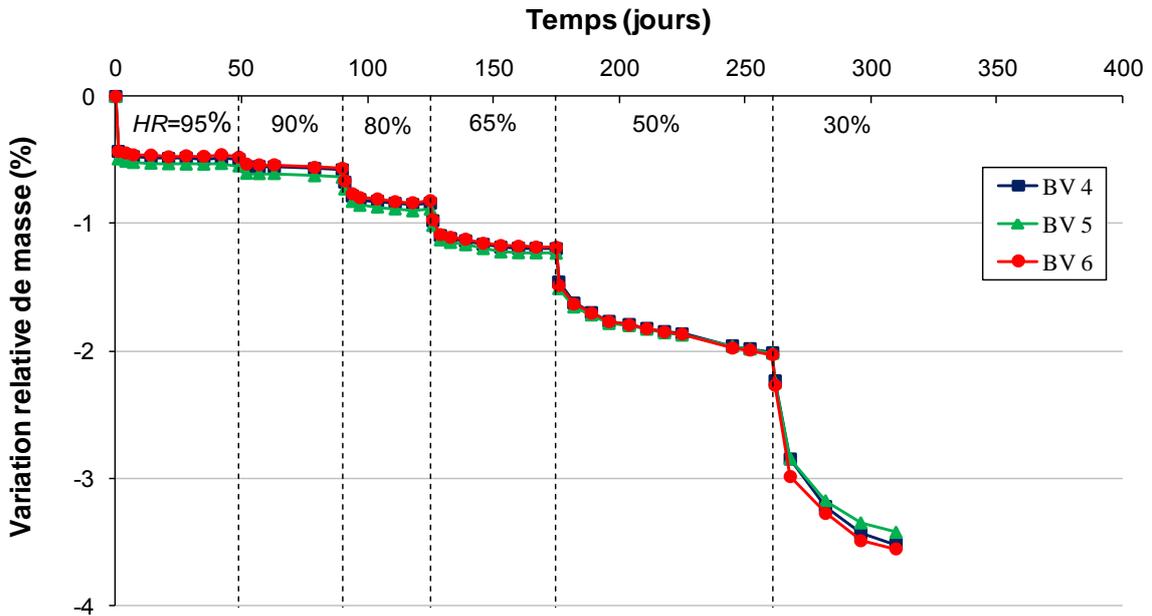


Fig. 4. 1 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM V en fonction du temps de désaturation pour chaque cylindre

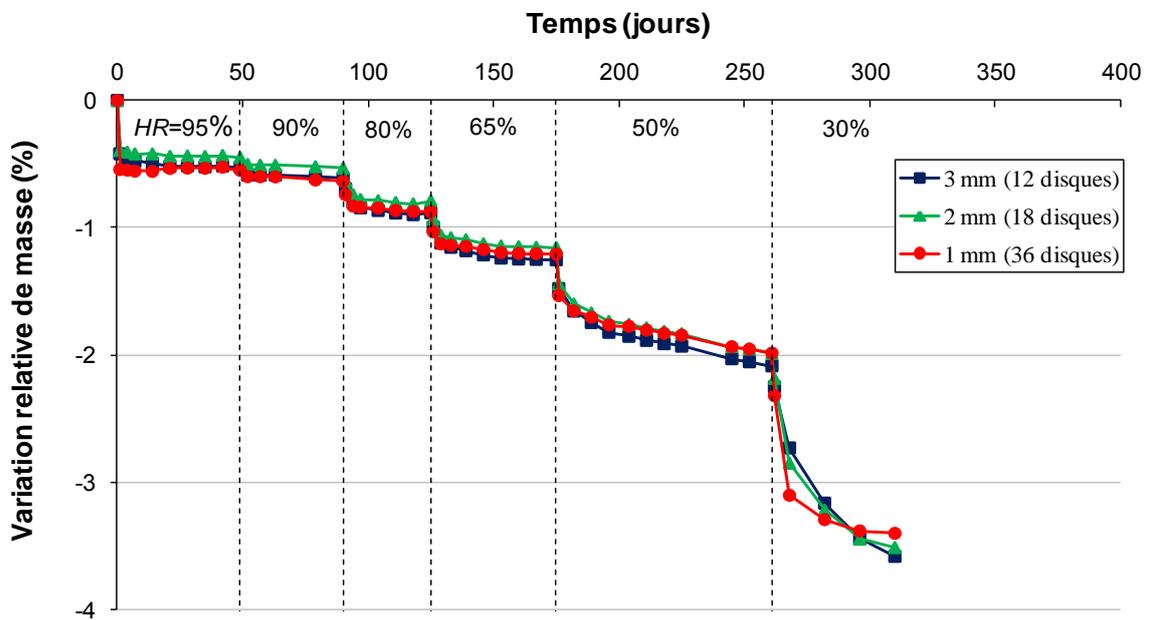


Fig. 4. 2 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM V en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque

Au cours de l'expérience de désorption du béton CEM I, trois disques de 2 mm d'épaisseur du béton CEM V âgé de presque un an ont été également testés. Cela peut

permettre d'étudier l'effet de la durée de maturation sur l'isotherme de désorption du béton CEM V. La comparaison de variation relative de masse, en fonction de l'humidité relative, pour le béton CEM V de différents âges est présentée dans la Fig. 4. 3, ainsi que le résultat du béton CEM I âgé d'un an (dans l'expérience TS). Un an de maturation supplémentaire du béton CEM V n'influence pas la variation relative de masse, donc la microstructure du béton CEM V n'a pas évolué. La variation relative de masse du béton CEM V âgé de deux ans est légèrement plus faible que celle âgé d'un an. Par rapport au béton CEM I, le béton CEM V présente la variation relative de masse cumulée un peu plus faible pour les paliers d'humidité relative supérieurs de 65% et plus forte pour les autres, ce qui peut être attribué à la différence de la distribution poreuse du béton CEM I et du béton CEM V.

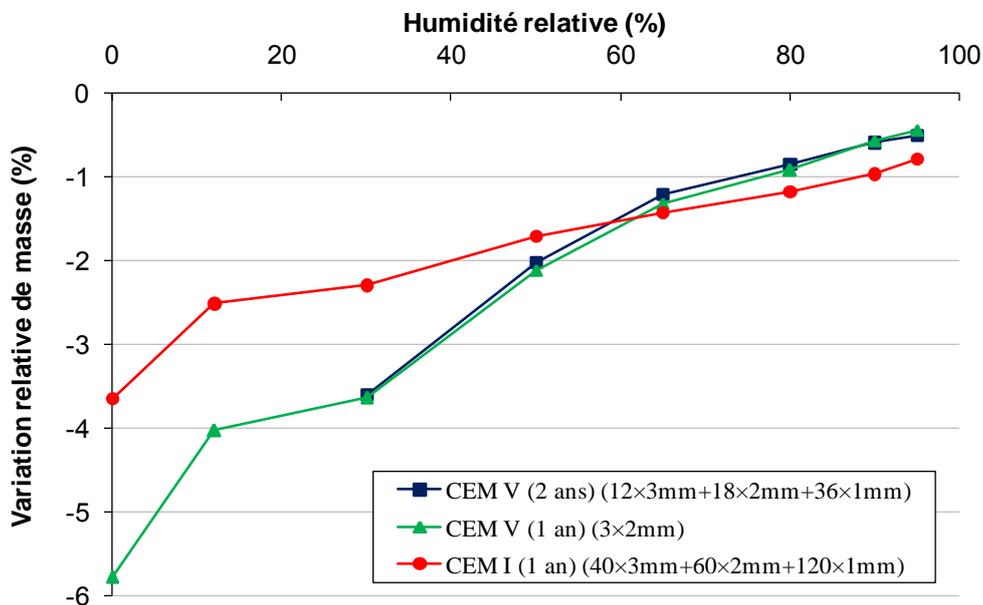


Fig. 4. 3 : Comparaison de variation relative de masse en fonction de l'humidité relative

Une mesure de porosimétrie au mercure a permis d'estimer la distribution de la porosité du béton CEM I et du béton CEM V, montré dans la Fig. 4. 4 et sur laquelle est présenté le volume d'intrusion cumulé de pores en fonction du diamètre de pore d'entrée. Le béton CEM V présente toujours un volume de pore cumulé plus important que le béton CEM I. En deçà d'un diamètre de pore de 60 nm, la courbe de volume d'intrusion cumulée du béton CEM V augmente rapidement mais celle du béton CEM I tend vers un palier, ce qui signifie qu'il y a beaucoup plus de pores avec un diamètre inférieur à 6 nm dans le béton CEM V. La réaction pouzzolanique, induite par les additions dans le ciment CEM V/A, aboutit à un raffinement dans la porosité des hydrates dans le béton CEM V. Cependant, la porosité du béton CEM V

mesuré par intrusion de mercure est de 7.1%, ce qui néglige des pores avec un diamètre inférieur à 6 nm et est beaucoup plus faible que la porosité accessible à l'eau estimée par la différence de masse d'échantillon entre l'état saturé et l'état sec (15.0%).

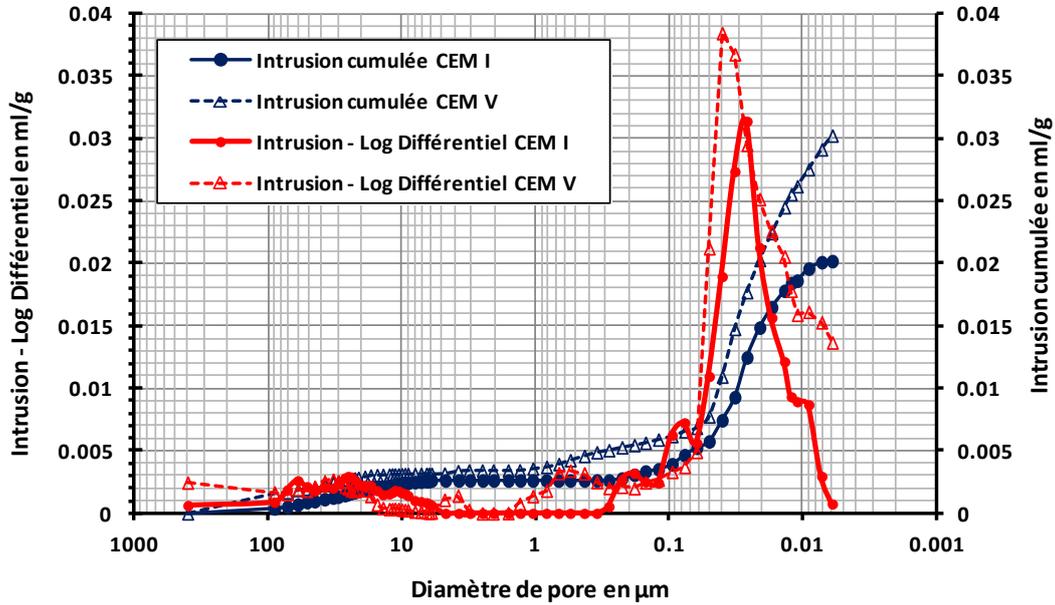


Fig. 4. 4 : Résultat de distribution de porosité de CEM I et CEM V par intrusion en mercure

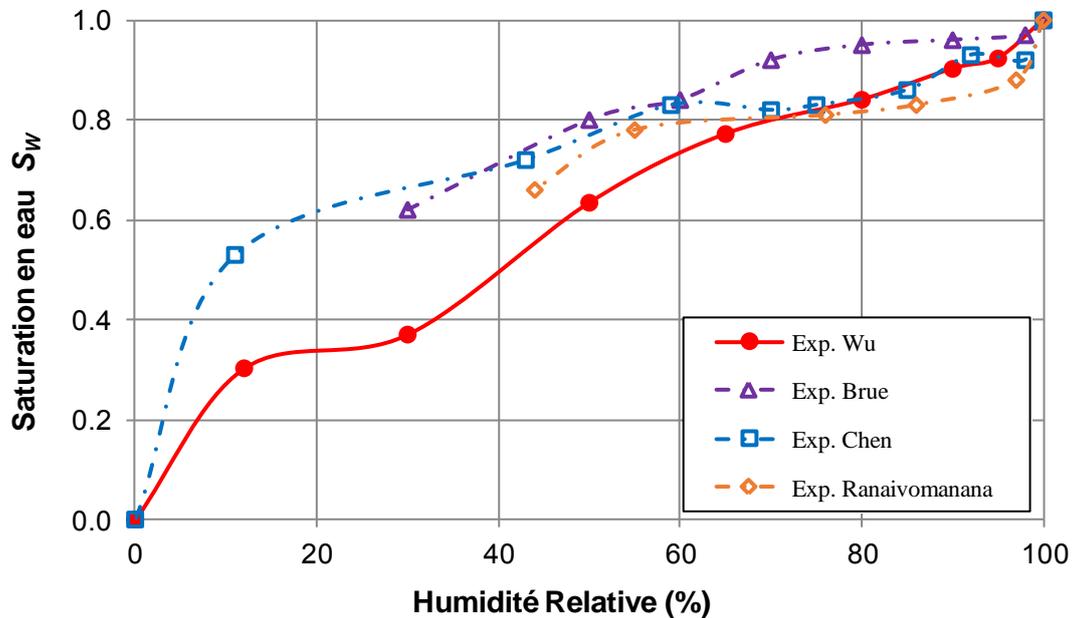


Fig. 4. 5 : Comparaison des isothermes de désorption du béton CEM V de différentes gâchées

L'isotherme de désorption issue des trois disques du béton CEM V âgé d'un an est comparée à celles de Brue et al. [104], Ranaivomanana et al. [50] et Chen et al. [42] dans la Fig.

4. 5. La porosité accessible à l'eau du béton CEM V obtenue après le séchage à l'étuve à 105 °C et dans l'étude présente est de 15,0%. Elle est proche de celles obtenues par Brue et al. [104] (15,3%) et par Ranaivomanana et al. [50] (14,7%). La différence entre les différentes isothermes peut principalement être attribuée à des différences importantes dans la microstructure de pores, dues aux différences dans la fabrication et la maturation de l'échantillon. Ceci peut également être dû à une atteinte plus rapide de l'équilibre hydrique du fait de la petite taille des disques. Comme le béton CEM I, le résultat dans notre étude est plus proche de celui de Ranaivomanana et al. [50] obtenu par des disques minces d'une épaisseur de 5 mm. Par rapport aux isothermes de Brue et al. [104] et Chen et al. [42], le degré de saturation en eau est toujours plus faible dans notre étude, en particulier aux basses humidités relatives. Cela laisse penser que l'équilibre hydrique n'a pas vraiment été atteint dans leurs études avec des échantillons cylindriques de grande taille, malgré que les mesures le laissent apparaître.

Ainsi, lors d'une modélisation faisant appel à ces isothermes, la non-saturation initiale des échantillons et l'absence d'un équilibre hydrique totalement atteint à chaque palier pourrait engendrer des prédictions de comportements partiellement erronées. Les isothermes obtenues sur les disques minces sont également dépendantes de la maturation supplémentaire (lors de la conservation sous eau après sciage) mais l'état de saturation initial est plus homogène et proche de 100% dans tout l'échantillon. L'isotherme ne prend alors en compte que les mécanismes de désorption (caractéristique intrinsèque du matériau).

L'isotherme Chen et al. [42], obtenue à l'aide de solutions salines saturées en utilisant différents échantillons pour différentes humidités relatives, présente une augmentation inattendue lorsque l'humidité relative diminue de 70% à 59%, ce qui implique que la variabilité des échantillons peut jouer un rôle très important dans le résultat de l'isotherme de désorption en suivant différents échantillons pour différentes humidités relatives.

La Fig. 4. 6 représente la comparaison des isothermes de désorption du béton CEM I et du béton CEM V. Les additions présentes dans le ciment CEM V/A peuvent conduire à la formation de produits hydratés supplémentaires, qui réduisent la proportion de pores capillaires et raffinent la porosité du matériau à base de ciment CEM V/A. Le béton CEM V présente toujours une teneur en eau plus élevée à cause de sa plus forte porosité. Les transports d'eau s'effectuent tout d'abord grâce à la perméation en phase liquide dans la porosité capillaire

des matériaux pour les humidités relatives supérieures à 65%. Le béton CEM I présente un degré de saturation plus faible, à cause de sa proportion de porosité capillaire plus importante, ce qui favorise les transports d'eau aux hautes humidités relatives par rapport au béton CEM V. La pente de la courbe de saturation en eau du béton CEM V augmente beaucoup entre l'humidité relative de 65% et 30% une fois que la diffusion en phase gazeuse domine. Toutes les pentes des isothermes de deux matériaux dans la gamme de l'humidité relative [12%, 30%] sont très faibles, ce qui indique une forte capacité de rétention d'eau associée à la porosité des CSH dans cette gamme d'humidité relative.

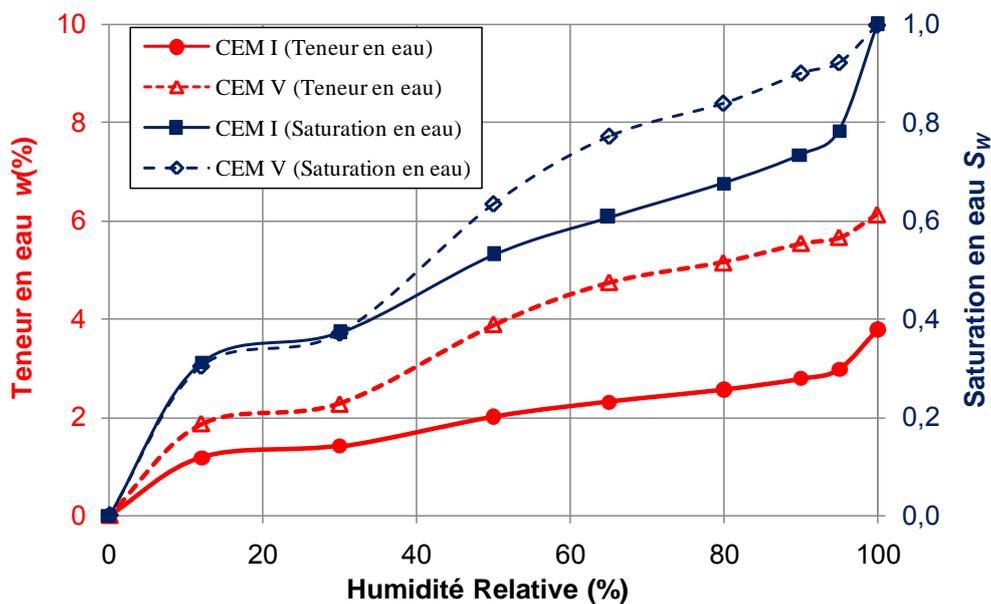


Fig. 4. 6 : Comparaison des isothermes de désorption du béton CEM I et du béton CEM V

4.2 Expérience de désorption des pâtes de ciment C05 et C08

La Fig. 4. 7 présente la variation relative de masse des pâtes de ciment C05 et C08 en fonction du temps et de l'humidité relative. La dispersion de valeurs de variation relative de masse demeure faible pour la pâte de ciment C05. Cependant, les cylindres de la pâte de ciments C08 exhibent une dispersion un peu plus grande, qui pourrait s'expliquer par une plus grande variabilité intrinsèque due à un rapport E/C plus important, notamment induite par la quantité d'eau de ressuage. Le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation de masse est beaucoup plus important aux basses humidités relatives. Il apparaît que l'établissement de l'équilibre hydrique est plus lent pour la pâte de ciment C05 que C08, alors que sa porosité est

bien supérieure, et sa perméabilité également (comme dans [94]). A l'humidité relative de 30%, la pâte de ciment C08 atteint quasiment la stabilisation au bout de 5 semaines après le début de palier, alors que la pâte de ciment C05 présente une perte de masse encore visible. Des matériaux ayant un rapport E/C plus fort (pour le même type de ciment et de granulats) ont des capacités de transferts hydriques (diffusivité et perméabilité) plus élevées.

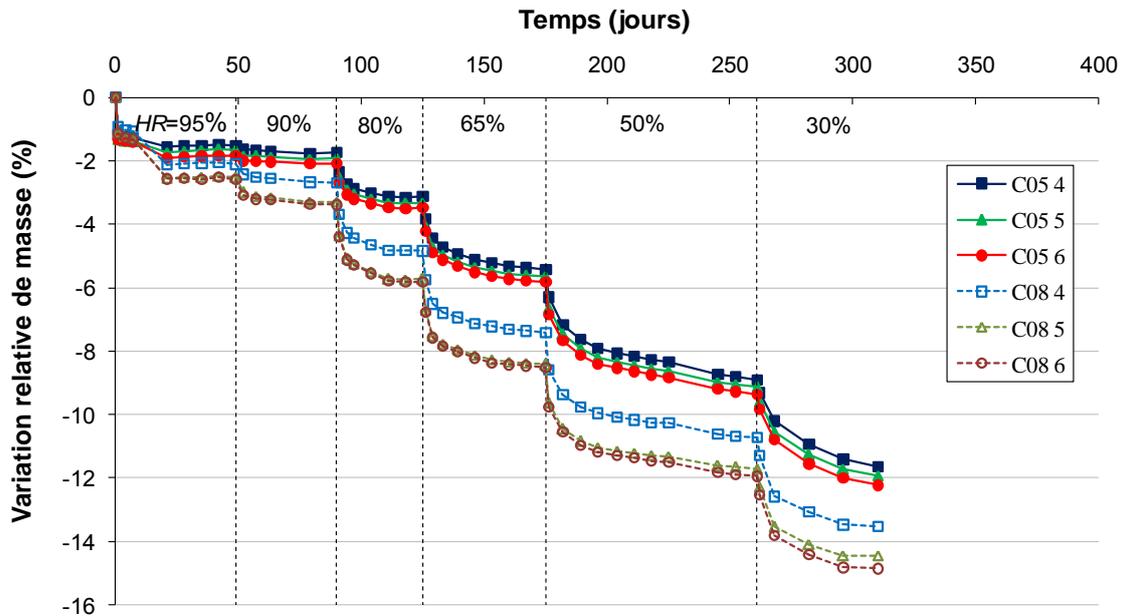


Fig. 4. 7 : Evolution de variation relative de masse des pâtes de ciment C05 et C08 en fonction du temps de désaturation pour chaque cylindre

La Fig. 4. 8 et la Fig. 4. 9 représentent les moyennes de variation relative de masse en fonction de l'épaisseur de disque pour les pâtes de ciment C05 et C08 respectivement. L'épaisseur de disque a un grand impact sur la variation relative de masse de la pâte de ciment C05 : le disque plus fin a toujours une variation relative de masse plus importante. La différence entre les disques de 2 mm et 3 mm est beaucoup plus faible, par rapport à celle entre 1 mm et 2 mm. Plus on augmente l'épaisseur de disque, moins la différence est importante. Cela confirme l'effet de l'épaisseur de disque sur l'isotherme de désorption de la pâte de ciment C05. Néanmoins, l'écart initial apparu à l'humidité relative de 95% reste presque constant aux autres paliers. La dispersion des valeurs de variation relative de masse pour les trois épaisseurs de la pâte de ciment C08 est également importante aux hautes humidités relatives. Le disque plus fin de la pâte de ciment C08 a également une variation relative de masse plus importante aux hautes humidités relatives, mais l'écart entre les différentes épaisseurs est plus faible, par

rapport à la pâte de ciment C05. Cependant, cet effet disparaît au fur et à mesure avec la diminution de l'humidité relative.

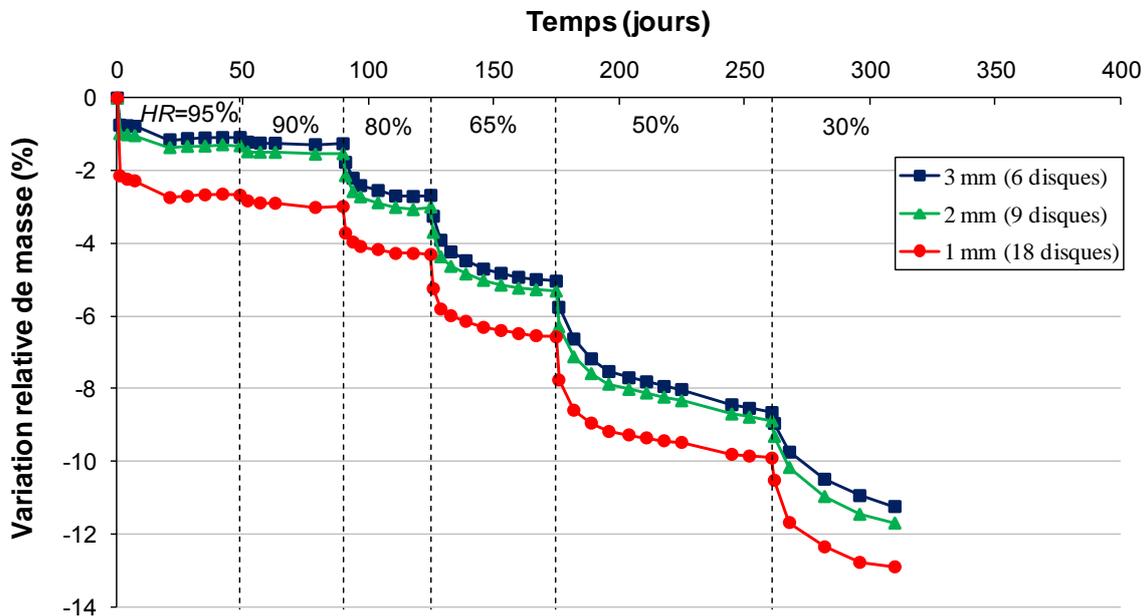


Fig. 4. 8 : Evolution de variation relative de masse de la pâte de ciment C05 en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque

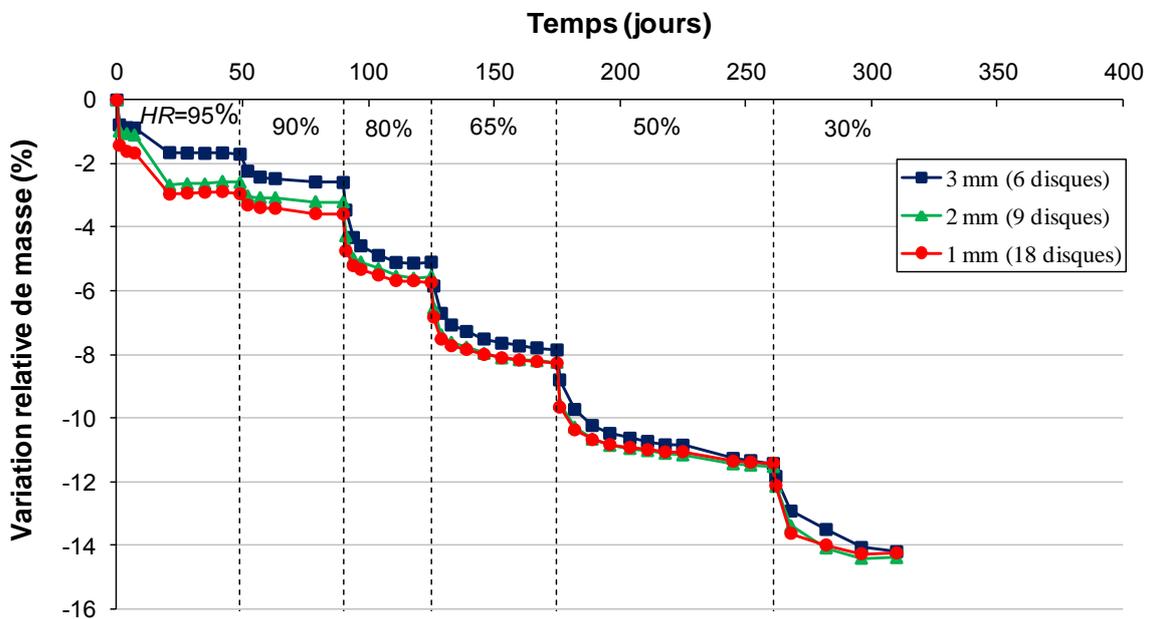


Fig. 4. 9 : Evolution de variation relative de masse de la pâte de ciment C08 en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque

La Fig. 4. 10 présente le résultat de distribution de la porosité par intrusion de mercure

pour les pâtes de ciment C05 et C08. Les porosités estimées par cette mesure sont 24,2% et 38,0% pour les pâtes de ciment C05 et C08, respectivement. Les deux matériaux présentent une très importante similitude de distribution de pores, avec un pic fortement marqué aux environs de 80 nm (C05) à 100 nm (C08), ce qui correspond aux pores entre les hydrates, puis un second pic à environ 20 nm qui correspond aux pores entre les amas d'hydrates. L'augmentation de rapport E/C décale le premier pic vers un plus grand diamètre. Cependant, la mesure de porosimétrie par intrusion en mercure a été réalisée avec des échantillons ayant une taille d'environ 10×10×10 mm (obtenue au cœur des cylindres conservés sous eau saturée en chaux pendant plus de deux ans). Vu l'effet de l'épaisseur de disque présenté dans la Fig. 4. 8 et dans une moindre mesure dans la Fig. 4. 9, la distribution de la porosité présentée dans la Fig. 4. 10 ne peut pas être comparée quantitativement à la distribution de pores des pâtes de ciments obtenue dans les expériences de désorption.

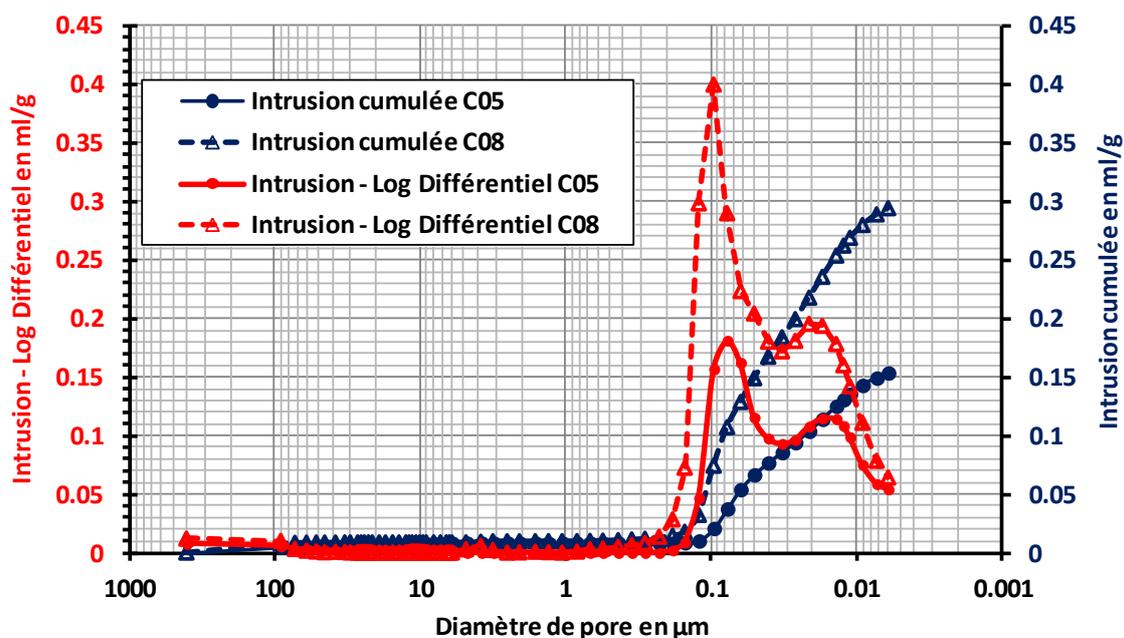


Fig. 4. 10 : Résultat de distribution de porosité de C05 et C08 par intrusion de mercure

Le Tab. 4. 2 montre la teneur en eau mesurée par séchage direct à 105 °C pour les deux pâtes de ciment. Les disques ont subi une maturation supplémentaire de plus de deux ans après le sciage. Les cubes (obtenus au cœur des cylindres conservés sous eau saturée en chaux pendant plus de deux ans, donc pas de contact direct avec l'eau durant la maturation) sont mis à l'étuve directement pour le séchage après le sciage. La différence de teneur en eau est plus importante entre les disques de différentes épaisseurs de pâte de ciment C05, par rapport à la

pâte de ciment C08, ce qui correspond bien à un plus fort effet de l'épaisseur de disque sur la variation relative de masse en fonction du temps de désaturation pour la pâte de ciment C05. La teneur en eau des disques de pâte de ciment C08 est plus faible que celle du cube. Une poursuite de l'hydratation de ces disques durant la maturation supplémentaire en raison de la création de nouvelles surfaces par le sciage modifie leur structure au cours de temps. Ceci diminue la porosité totale et par conséquent conduit à une teneur en eau à l'état totalement saturé plus faible. Cependant, la teneur en eau des disques de pâte de ciment C05 est plus élevée que celle de cube. Cela est plutôt inattendu. Durant la maturation supplémentaire, la masse des disques de 1 mm de pâte de ciment C05 a augmenté progressivement pendant 110 jours (environ 0,4%), suivi par une diminution brutale pendant 80 jours (environ -1,5%) et enfin une remontée lente (environ 0,15%). Lors de cette maturation, l'eau est restée saturée en chaux : la perte de masse ne semble pas être explicable par la dissolution de portlandite ou de CSH. Il est à noter que les disques de 2 et 3 mm de pâte de ciment C05 ont subi le même type d'évolution de masse, mais moins marqué : il s'agirait plus d'un phénomène impliquant l'échange au travers des nouvelles surfaces créées lors du sciage. Cependant, le mécanisme exact n'a pas pu être identifié actuellement.

Tab. 4. 2 : Teneur en eau mesurée à l'état sec (étuvage à 105 °C)

	Teneur en eau de C05	Teneur en eau de C08
Disque de 1 mm	35,6%	35,8%
Disque de 2 mm	33,0%	35,5%
Disque de 3 mm	31,9%	34,8%
Cube (10×10×10 mm)	29,3%	43,2%

4.3 Expérience de désorption des mortiers M05 et M08

La Fig. 4. 11 présente l'évolution de variation relative de masse en fonction du temps et de l'humidité relative pour des mortiers M05 et M08. La dispersion des valeurs de variation relative de masse est non négligeable mais reste acceptable. La durée pour l'obtention de la stabilisation de masse à chaque palier d'humidité relative est plus courte, par rapport aux pâtes de ciment avec le même rapport E/C. Cette accélération due à un volume de pâte plus faible pourrait être également associée à la présence de zone de transition interfaciale plus poreuse et

à des microfissures engendrées par la présence de granulat (déformations différentielles entre pâte et granulats).

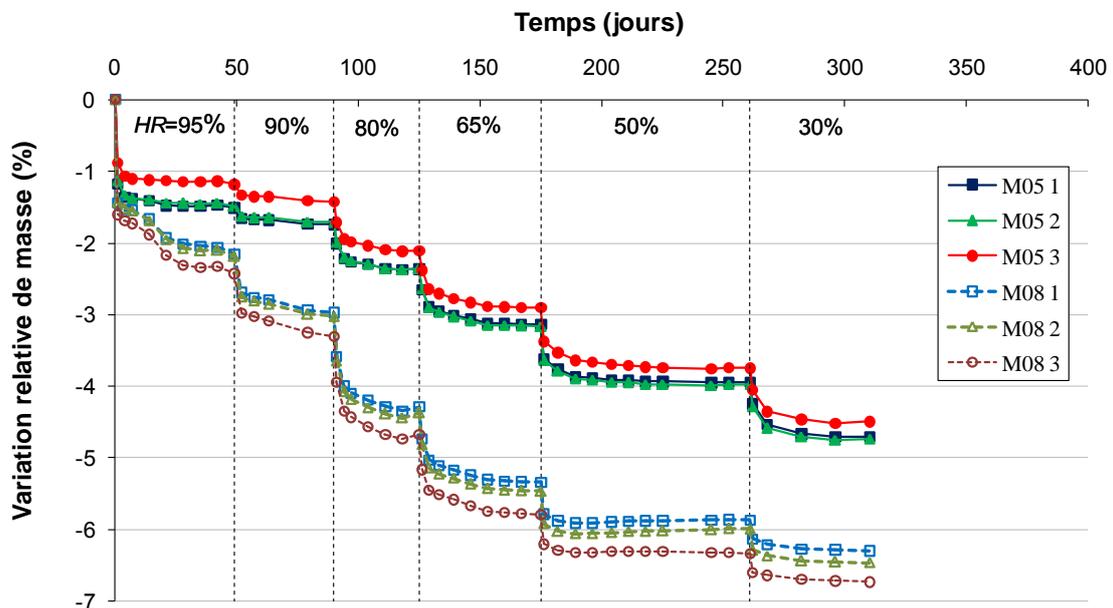


Fig. 4. 11 : Evolution de variation relative de masse des mortiers M05 et M08 en fonction du temps de désaturation pour chaque cylindre

La Fig. 4. 12 et la Fig. 4. 13 présentent les moyennes de variation relative de masse en fonction de l'épaisseur de disque pour les mortiers M05 et M08 respectivement. L'épaisseur de disque a une influence inattendue sur la variation relative de masse du mortier M05 : le disque de 1 mm a toujours une variation relative de masse plus faible, contrairement à la pâte de ciment C05. En outre, la différence entre la variation relative de masse entre le disque de 1 mm et les autres disques augmente avec la diminution de l'humidité relative, contrairement à la pâte de ciment C08. Cependant, la différence entre les disques de 2 mm et 3 mm est très faible voire négligeable. Néanmoins, le résultat du test préliminaire concernant l'effet de l'épaisseur de disque sur la désaturation du mortier M05 âgé de six ans montre que les variations relatives de masses des disques de 1 mm et de 3 mm sont presque identiques à l'humidité relative de 65%: la condition de maturation des disques est différente (environ 6 mois en cylindre et 16 mois en disque comparé à 6 ans en cylindre et 40 jours en disque pour le test préliminaire). La dispersion des valeurs de variation relative de masse pour les trois épaisseurs du mortier M08 est totalement négligeable. Aucun effet clair de l'épaisseur de disque ne peut être conclut selon les courbes dans la Fig. 4. 13.

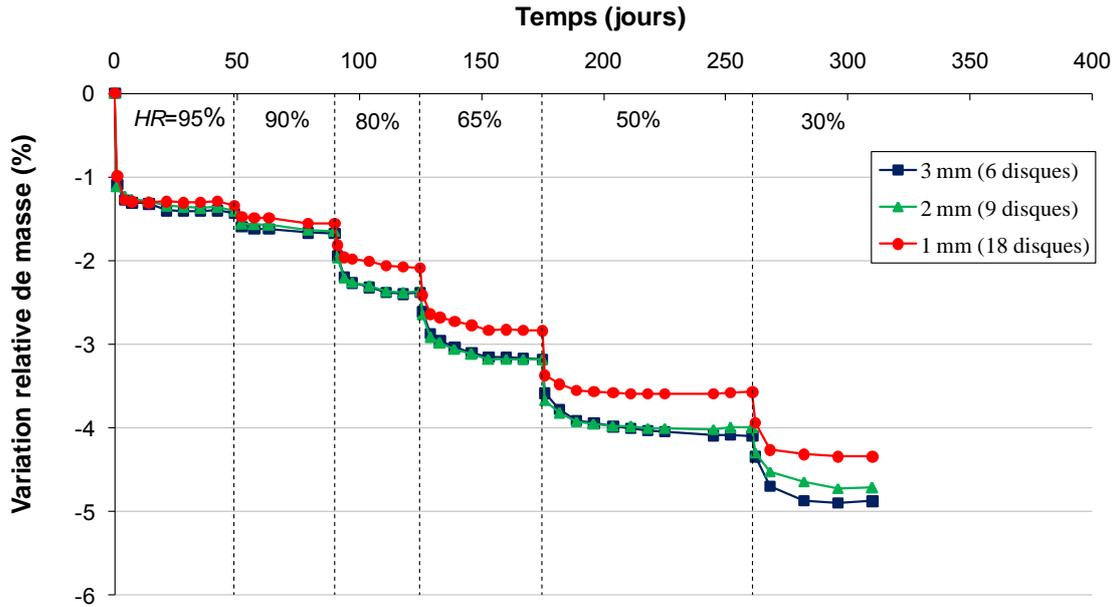


Fig. 4. 12 : Evolution de variation relative de masse du mortier M05 en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque

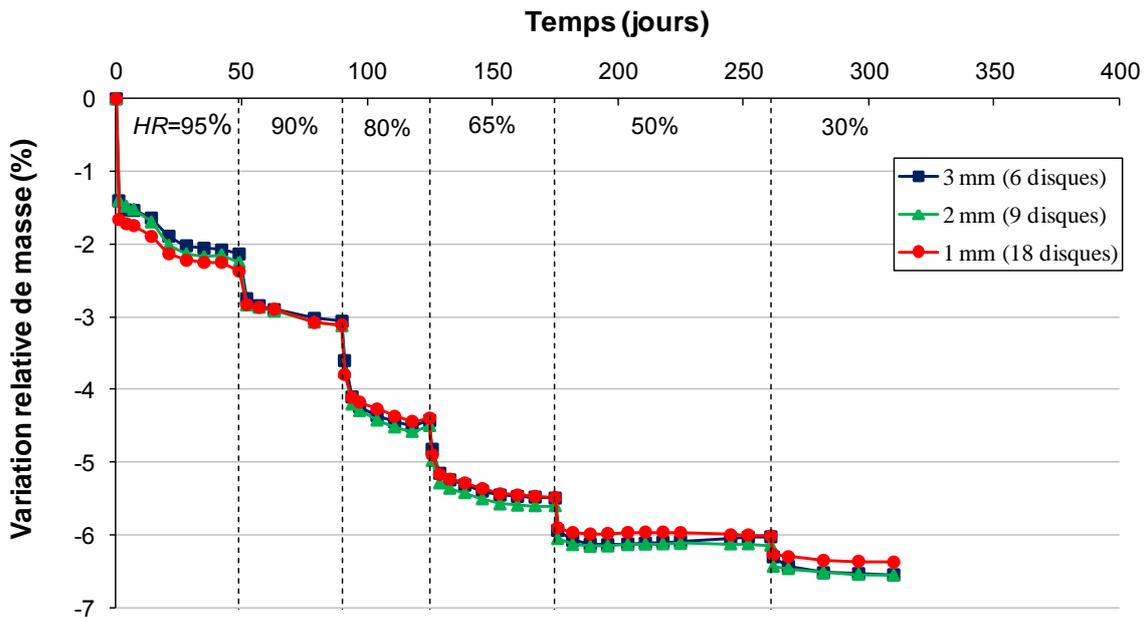


Fig. 4. 13 : Evolution de variation relative de masse du mortier M08 en fonction du temps de désaturation pour chaque épaisseur de disque

Au cours de l'expérience de désorption de béton CEM I, trois disques de 2 mm du mortier M05 âgé de presque un an ont été également testés, cela peut permettre d'étudier l'effet de la durée de maturation sur l'isotherme de désorption. La Fig. 4. 14 présente la comparaison de variation relative de masse pour le mortier M05 de différents âges. La baisse

de variation relative de masse du mortier M05 est importante après la maturation supplémentaire d'un an, ce qui a permis une poursuite de l'hydratation et a pour conséquence de réduire la porosité de mortier M05.

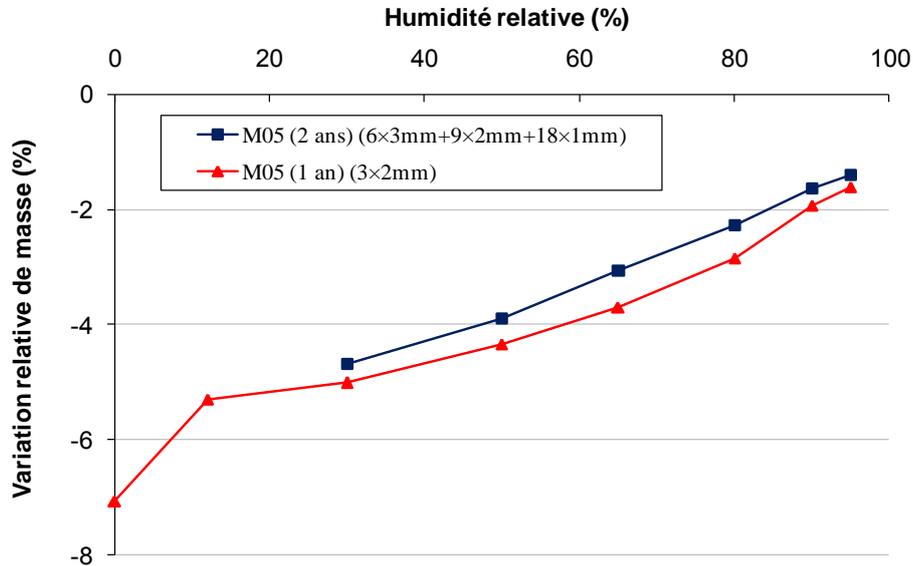


Fig. 4. 14 : Comparaison de variation relative de masse du mortier C05 de différents âges

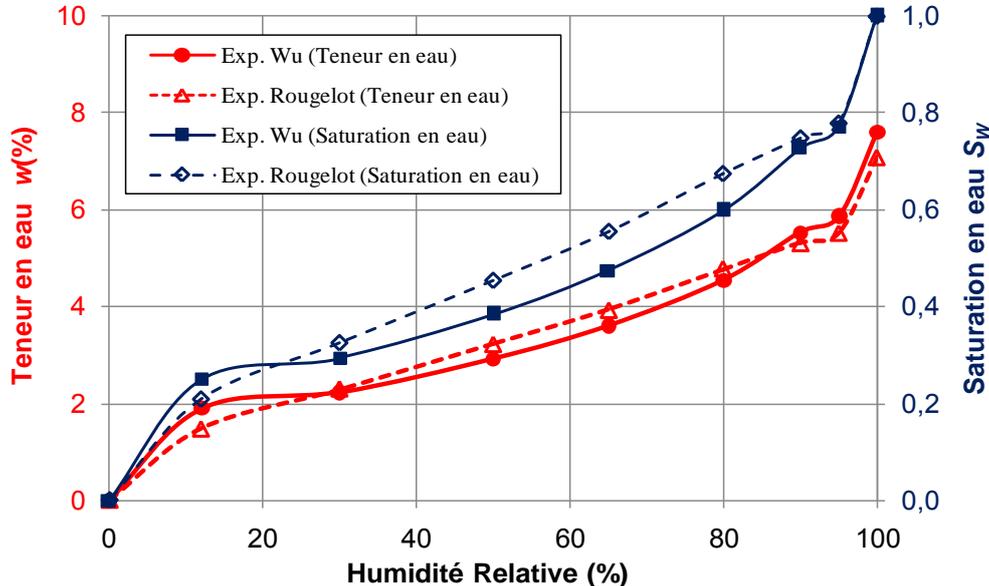


Fig. 4. 15 : Comparaison des isothermes de désorption de M05 de différentes gâchées

L'isotherme de désorption issue de trois disques du mortier M05 âgé d'un an est comparée à celle de Rougelot [94] dans la Fig. 4. 15. Les courbes de Rougelot sont quasi-linéaires entre l'humidité relative 90% et 12%, mais celles de l'étude présente montre un palier aux basses

humidités relatives (entre 12% et 30%). On note ici l'effet de la variabilité liée à la gâchée, et aussi probablement à l'évolution du ciment.

4.4 Retrait des matériaux cimentaires

Le séchage peut conduire à des retraits élevés des matériaux cimentaires. Les séchages habituellement étudiés engendrent de forts gradients hydriques à l'intérieur des matériaux cimentaires, provoquant de la fissuration par retrait différentiel, ce qui peut aboutir à la modification de la perméabilité de ces matériaux et réduire la longévité des ouvrages.

Les retrais mesurés dépendent non seulement du comportement du matériau, mais aussi de la géométrie des échantillons testés (ex. rapport surface/volume). Cette partie porte sur la mesure de la déformation diamétrale de disque. Deux disques de 2 mm sont utilisés pour chaque matériau testé (cf. protocole expérimental décrit dans la section 2.3.4). Les résultats de retrait obtenus sont plutôt qualitatifs dans notre étude (notamment liée à la déformation possible de la colle entre l'échantillon et le plot). Les moyennes de retrait de chaque matériau sont établies avec les deux disques étudiés.

4.4.1 Retrait des bétons CEM I et CEM V

La Fig. 4. 16 présente les retraits à 20 °C des bétons CEM I et CEM V en fonction du temps et de l'humidité relative. Le béton CEM V se rétracte plus que le béton CEM I. Les déformations de retrait sont principalement induites par les variations de la pression capillaire lors de la diminution de l'humidité relative depuis l'état saturé. Le béton CEM V présente une porosité plus fine (désaturée à plus faible humidité relative) que celle du béton CEM I où le retrait sera plus lié à la variation de pression de disjonction qu'à la pression capillaire. Les résultats semblent comparables qualitativement aux résultats obtenus par Brue [53], mais l'amplitude est plus importante dans notre étude.

La Fig. 4. 17 met en évidence l'évolution des retraits des bétons CEM I et CEM V en fonction de la variation relative de masse. Trois phases de retrait peuvent être observées pour les deux bétons. La première phase « phase dormante » montre une faible déformation malgré la perte de masse. Cette phase correspond au départ d'eau en surface du disque et une fissuration de la peau du disque (ici, l'effet est limité par la faible épaisseur de disque et les faibles variations d'humidité relative imposées) qui conduit à contrebalancer le retrait

[112-116]. La deuxième phase relie linéairement le retrait à la variation relative de masse. Dans cette phase, l'évolution du retrait est principalement due aux variations de la pression capillaire lors de la diminution de l'humidité relative. La dernière phase, où les retraits sont à nouveaux faibles malgré la perte de masse continue, peut s'expliquer soit par le passage d'un comportement linéaire à un comportement non-linéaire sous contrainte hydrique [116], soit par l'apparition de fissuration générée par la présence de granulat [117] et la dessiccation [114]. Ces fissurations s'opposent au retrait et favorisent la dessiccation [114, 118].

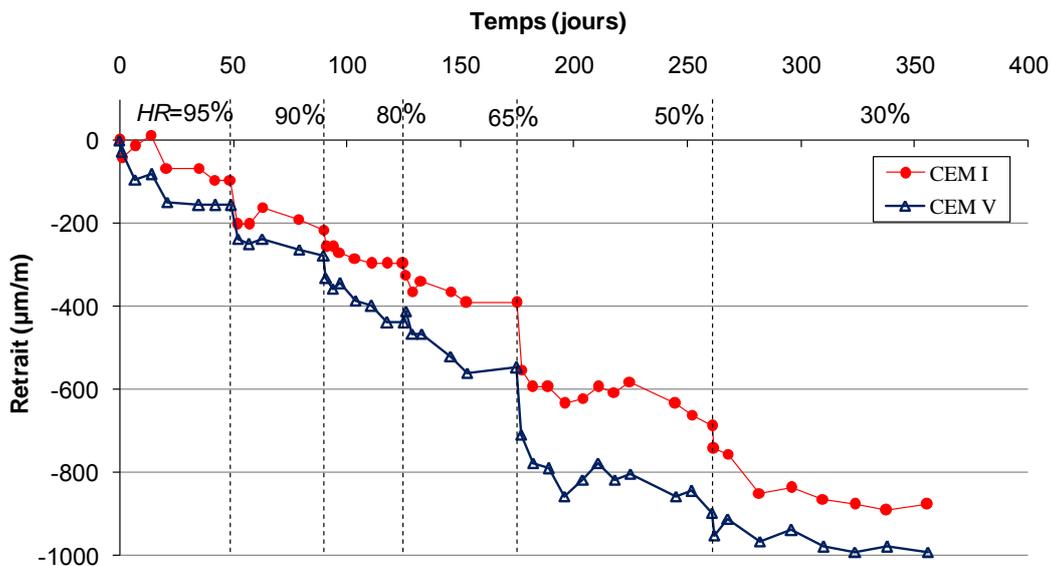


Fig. 4. 16 : Evolution des retraits des CEM I et CEM V en fonction du temps et de l'humidité relative

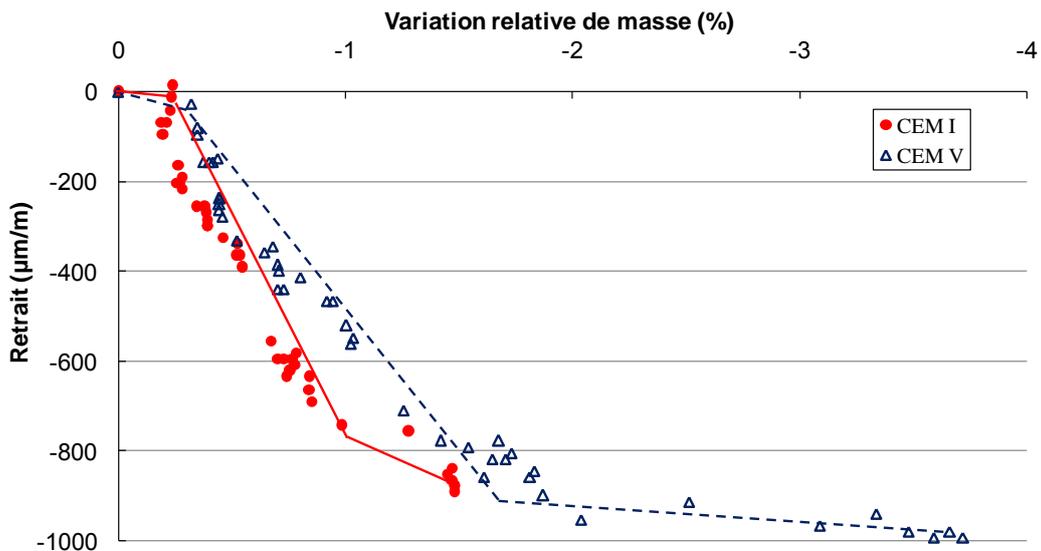


Fig. 4. 17 : Evolution des retraits des CEM I et CEM V en fonction de la variation relative de masse

4.4.2 Retrait des pâtes de ciment C05 et C08

L'évolution des retraits à 20°C des pâtes de ciment C05 et C08 en fonction du temps et de l'humidité relative est présentée dans la Fig. 4. 18. Le retrait de la pâte de ciment C08 est toujours plus important que celui de la pâte de ciment C05. L'élévation du rapport E/C augmente la porosité du matériau et par conséquent augmente le retrait.

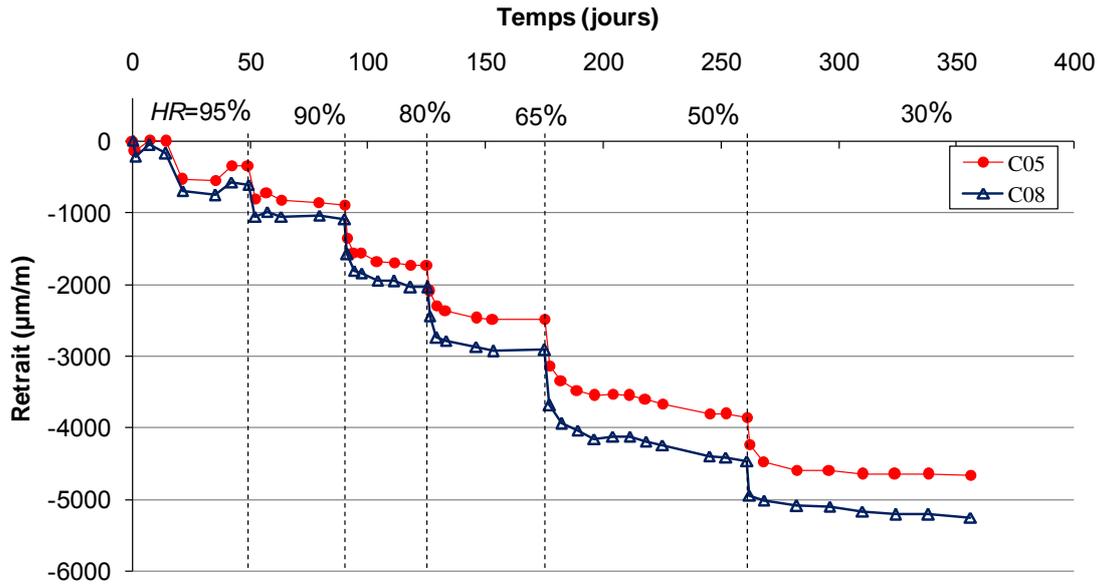


Fig. 4. 18 : Evolution des retraits des C05 et C08 en fonction du temps et de l'humidité relative

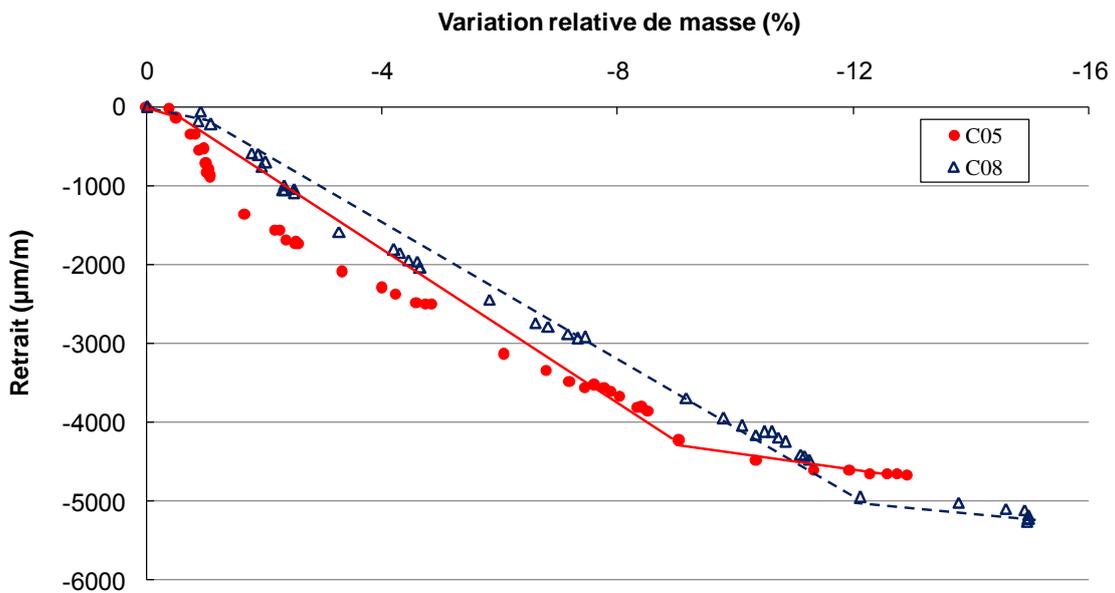


Fig. 4. 19 : Evolution des retraits des C05 et C08 en fonction de la variation relative de masse

La Fig. 4. 19 montre l'évolution des retraits des pâtes de ciment C05 et C08 en fonction de la variation relative de masse. Le retrait est quasi-linéaire à la variation relative de masse entre l'humidité relative de 100% et 50%. La première phase « phase dormante » est quasi invisible pour les pâtes de ciment. Les deux autres phases de retrait peuvent être observées. Les résultats semblent comparables qualitativement (à l'amplitude près) aux résultats obtenus par Rougelot [94].

4.4.3 Retrait des mortiers M05 et M08

La Fig. 4. 20 présente l'évolution des retraits à 20 °C des mortiers M05 et M08 en fonction du temps et de l'humidité relative imposée. A cause de l'augmentation de la porosité due à l'élévation du rapport E/C, le mortier M08 montre un retrait plus important que le mortier M05. L'introduction de granulats dans le mortier rigidifie le squelette de la matrice solide par l'adjonction d'inclusion rigide et par conséquent diminue le retrait de mortier, par rapport à la pâte de ciment ayant le même rapport E/C.

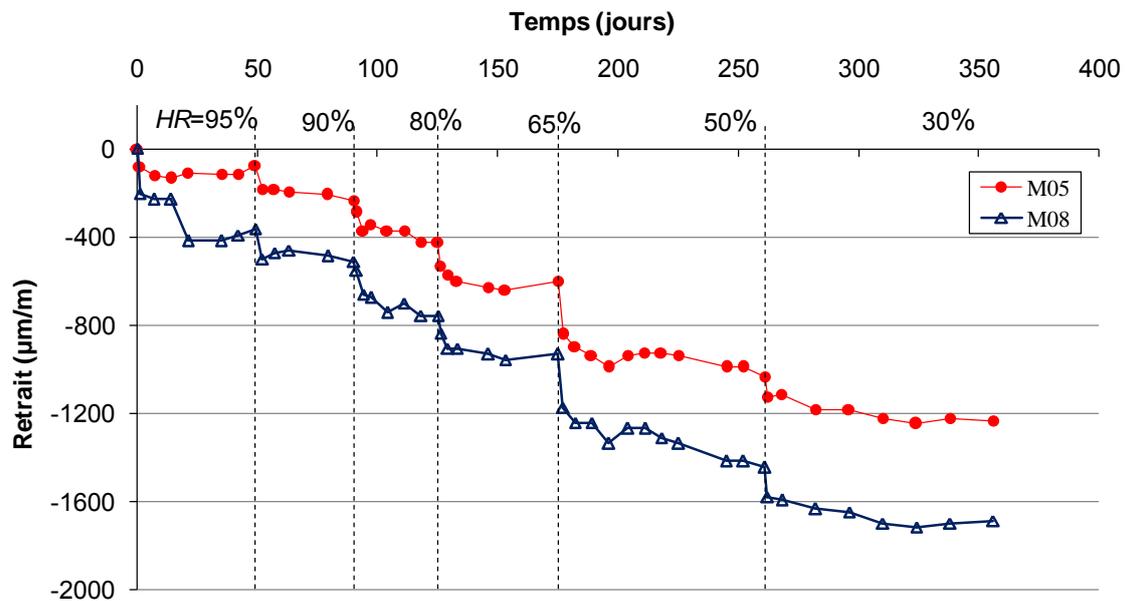


Fig. 4. 20 : Evolution des retraits des M05 et M08 en fonction du temps et de l'humidité relative

L'évolution des retraits des mortiers M05 et M08 en fonction de la variation relative de masse est illustrée dans la Fig. 4. 21. Trois phases de retrait sont apparentes pour le mortier M05, mais la troisième phase n'est pas encore apparue pour le mortier M08 jusqu'à l'humidité relative de 30%. Les résultats semblent à nouveau comparables qualitativement (à l'amplitude

près) aux études précédentes [94].

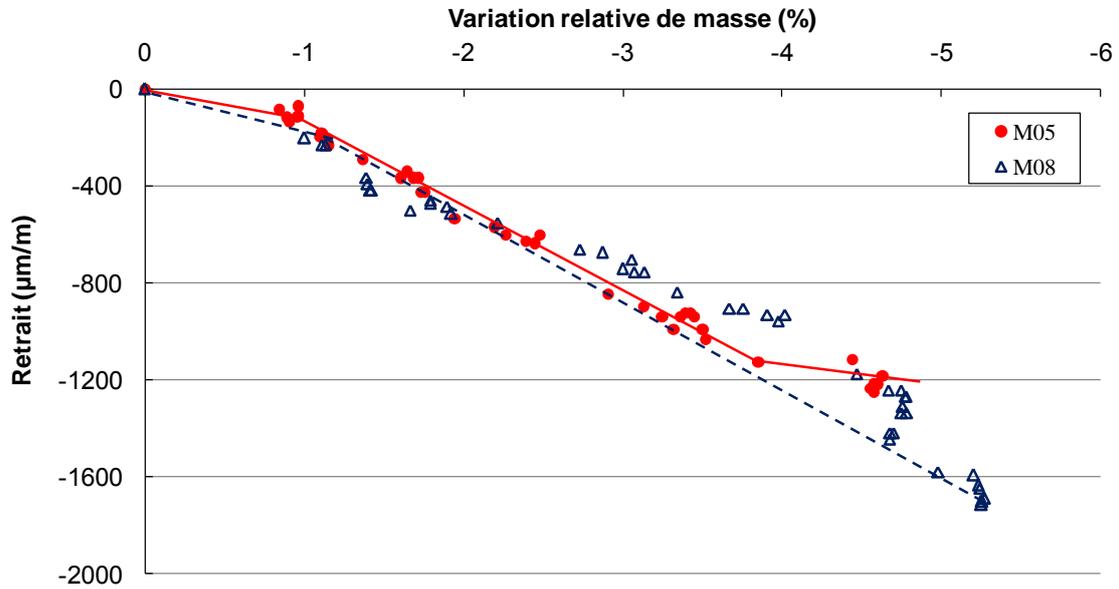


Fig. 4. 21 : Evolution des retraits des M05 et M08 en fonction de la variation relative de masse

La Fig. 4. 22 présente l'évolution des retraits de tous les matériaux étudiés en fonction de l'humidité relative. Les retraits se hiérarchisent selon l'ordre CEM I < CEM V < M5 < M8 < C5 < C8 comme cela pouvait être attendu (un E/C plus élevé conduit à plus de retrait, les granulats limitent le retrait).

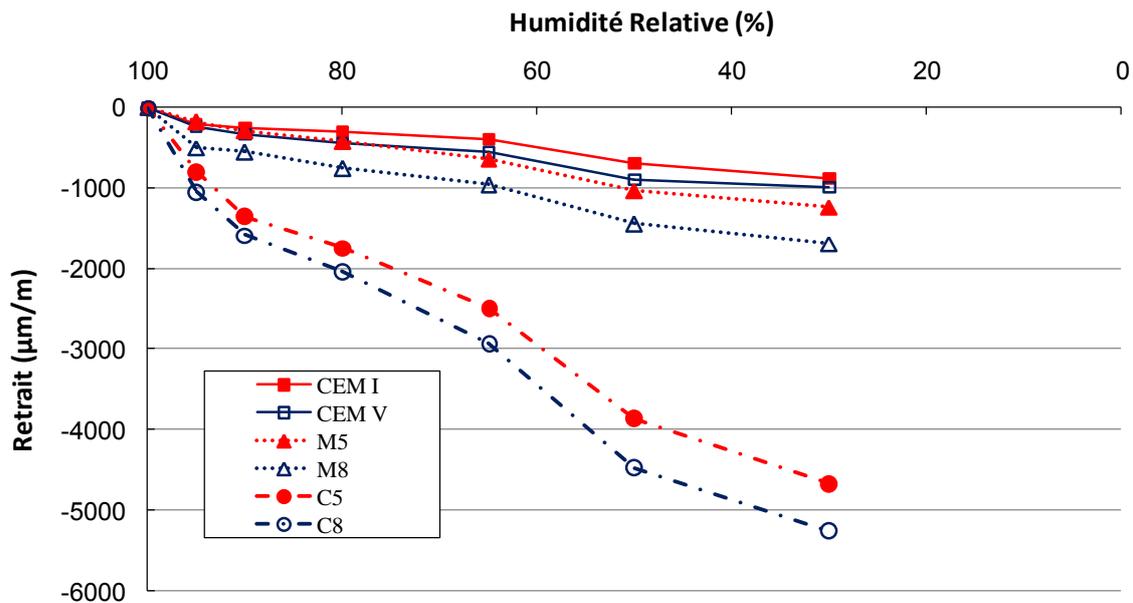


Fig. 4. 22 : Evolution des retraits en fonction de l'humidité relative

4.5 Cycles de désaturation-resaturation rapide

Au cours des expériences de désorption et adsorption de vapeur d'eau des matériaux cimentaires, des phénomènes d'hystérésis se manifestent par l'obtention de courbes différentes dans l'expérience de désorption et celle d'adsorption. Dans cette partie, un protocole de cycles de désaturation-resaturation rapide est appliqué pour étudier cette hystérésis. Les détails de ces cycles successifs sont présentés par la suite :

Première désorption : $HR=100\%$ (sous eau) $\rightarrow HR=65\%$ $\rightarrow HR=50\%$;

Première adsorption : $HR=50\%$ $\rightarrow HR=65\%$ $\rightarrow HR=100\%$ (sous eau) ;

Deuxième désorption : $HR=100\%$ (sous eau) $\rightarrow HR=80\%$ $\rightarrow HR=65\%$ $\rightarrow HR=50\%$;

Deuxième adsorption : $HR=50\%$ $\rightarrow HR=65\%$ $\rightarrow HR=80\%$ $\rightarrow HR=100\%$ (sous eau) ;

Troisième désorption : $HR=100\%$ (sous eau) $\rightarrow HR=80\%$ $\rightarrow HR=65\%$ $\rightarrow HR=50\%$ $\rightarrow HR=30\%$;

Troisième adsorption : $HR=30\%$ $\rightarrow HR=80\%$ $\rightarrow HR=100\%$ (sous eau).

Ces cycles sont appliqués sur le même échantillon.

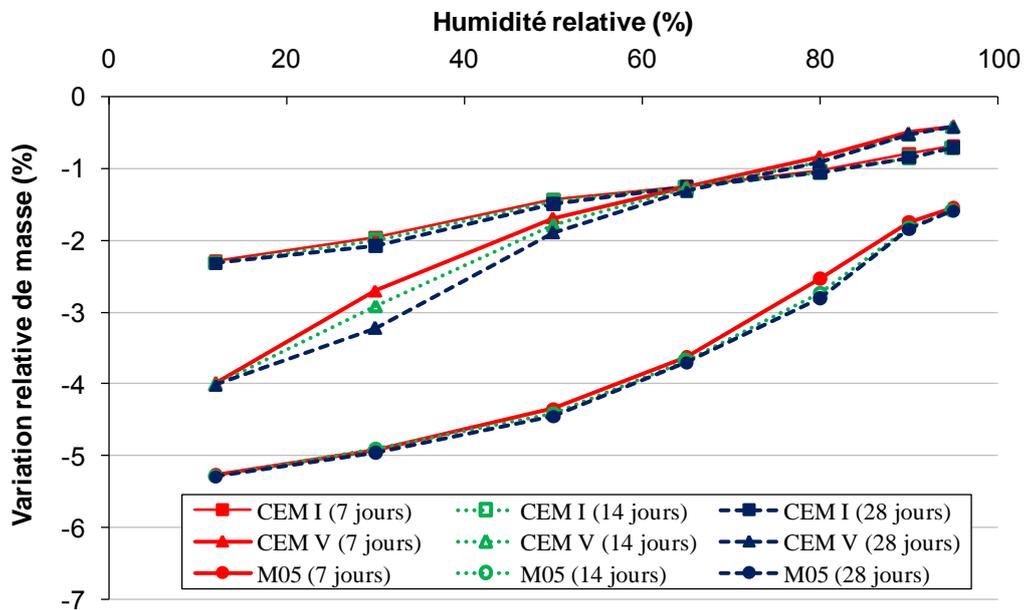


Fig. 4. 23 : Comparaison des variations relatives de masse de 7 jours, 14 jours et 28 jours

La Fig. 4. 23 présente la comparaison des variations relatives de masse à 7 jours, 14 jours et 30 jours après chaque changement d'humidité relative pour les bétons CEM I et CEM V et

le mortier M05 (disques d'épaisseur de 2 mm). L'estimation de variation relative de masse en retenant comme point d'équilibre les valeurs obtenues après 7 jours est acceptable, malgré la différence évidente pour le béton CEM V aux humidités relatives de 50% et 30%. Afin d'accélérer le cycle de désaturation-resaturation, la durée pour chaque palier d'humidité relative est fixée à 7 jours (l'équilibre hydrique est seulement approximé). A la fin de la troisième adsorption, les échantillons sont resaturés sous eau saturée en chaux pendant trois mois pour étudier l'effet de la durée de resaturation sous eau sur la reprise de masse des disques.

Les bétons CEM I et CEM V, les pâtes de ciment C05 et C08, ainsi que les mortiers M05 et M08 sont étudiés en appliquant ce protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide. Pour le béton CEM I, 10 disques d'épaisseur de 1 mm testés dans « l'expérience TS » présentée dans le chapitre 3 sont réutilisés. Ainsi, la première désorption des cycles étudiés est remplacée par une désorption complète jusqu'à l'état sec (section 3.2.1) et la première adsorption commence à partir de l'état sec. 6 disques d'épaisseur de 2 mm sont testés pour les autres matériaux âgés de deux ans et demi.

Les évolutions de variations relatives de masses obtenues sont données pour chaque matériau dans les Fig. 4. 24 à Fig. 4. 29. Chaque point des courbes est la moyenne des valeurs obtenues sur tous les disques d'un matériau testés afin d'éliminer l'erreur due aux variabilités du matériau. Les variations relatives de masse à l'équilibre hydrique obtenues dans les expériences de désorption précédentes pour chaque matériau sont postulées comme une référence « 1ère désorption complète ». Les valeurs aux humidités relatives très élevées sur les courbes tracées ne sont pas étudiées dans les cycles. Elles sont estimées en tenant compte de la variation relative de masse à 7 jours après le changement d'humidité relative dans les expériences de désorption précédentes et de la forte variation de masse entre l'humidité relative de 100% et 95%. Notons ici que l'ensemble de ces courbes a été obtenu en 15 semaines (excluant 3 mois de resaturation sous eau à la fin de la troisième adsorption).

La Fig. 4. 24 représente la variation relative de masse du béton CEM I au cours de cycles de désaturation-resaturation rapide. L'hystérésis entre désorption et adsorption du premier cycle entre l'état sec et l'état saturé est très forte. Cela peut être attribué à la complexité du réseau poreux au sein du matériau, ses interconnexions tridimensionnelles ainsi qu'à la discontinuité de condensation capillaire dans les pores. La forme d'hystérésis dépend fortement de la géométrie et la distribution des pores dans le réseau poreux du matériau, tel que l'existence de pores en forme de « bouteille d'encre ». Après une semaine de resaturation directe sous eau saturée en chaux à la fin de première adsorption, le béton CEM I a repris plus

d'eau qu'il en avait perdue : il a dépassé environ 0,5% de la masse saturée initiale. La soumission à un gradient hydrique durant le processus de désaturation et le séchage à l'étuve à 105 °C a pour effet une création de fissure ayant tendance à accroître la connectivité du réseau poreux et, par voie de conséquence, à donner des nouveaux passages pour que l'eau puisse accéder au sein du matériau durant la resaturation sous eau saturée en chaux. Et cet écart de masse impacte la courbe obtenue durant la deuxième désorption, qui est donc toujours au-dessus de celle de la première désorption. L'hystérésis entre la deuxième désorption et la deuxième adsorption à partir de l'humidité relative de 50% devient plus faible, par rapport à celui du premier cycle à partir de l'état sec. Cela montre que le point de départ d'adsorption joue un rôle très important sur l'hystérésis entre désorption et adsorption. Plus l'humidité relative de départ d'adsorption est faible, plus l'hystérésis entre désorption et adsorption est forte, confirmant aussi la présence de gros volume « piégé » derrière des cols de petits diamètres (« bouteilles d'encre »). Les valeurs obtenues dans le troisième cycle de désaturation-resaturation rejoignent presque la même courbe de deuxième cycle. L'hystérésis qui apparaît sur les courbes ne présente pas la même allure sur toute la gamme d'humidité relative. L'hystérésis s'amplifie pour l'humidité relative plus haute : la différence entre désorption et adsorption est plus importante à l'humidité relative 80%, par rapport à celle de 65%.

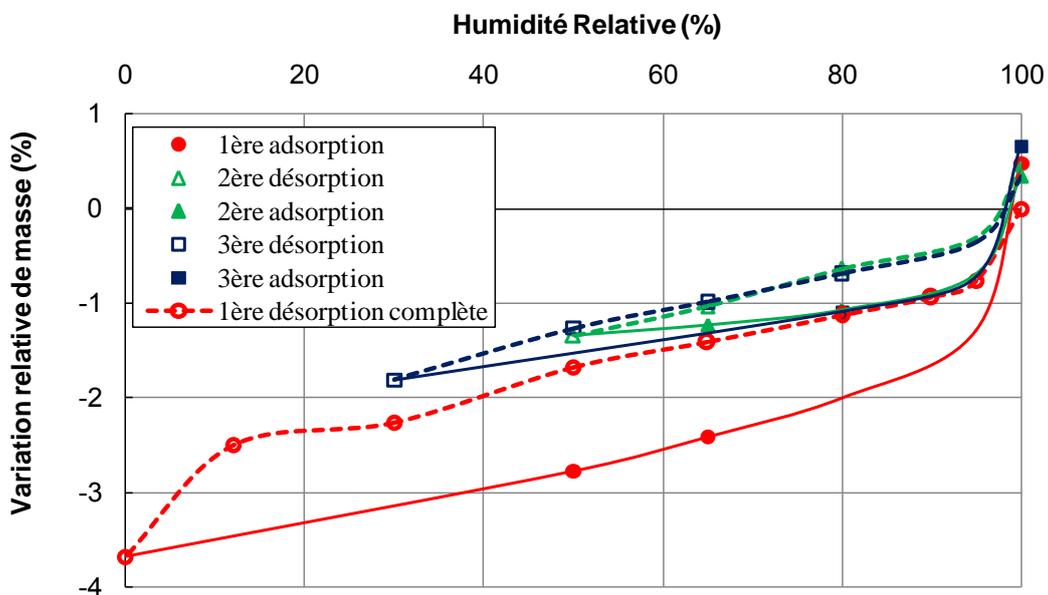


Fig. 4. 24 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM I au cours de cycles de désaturation-resaturation

La variation relative de masse du béton CEM V au cours de cycles de désaturation-resaturation est présentée dans la Fig. 4. 25. Pour les trois cycles effectués, les différentes valeurs obtenues rejoignent presque les mêmes courbes de désorption et d'adsorption. L'hystérésis entre désorption et adsorption s'amplifie avec l'augmentation de l'humidité relative. La différence entre la variation relative de masse obtenue avec le cycle rapide et celle obtenue à l'équilibre hydrique est importante et s'amplifie avec la diminution de l'humidité relative. Comme il a été montré précédemment, le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre hydrique est plus long pour le béton CEM V (donc la durée de 7 jours de palier est encore plus insuffisante pour atteindre l'équilibre hydrique), en particulier aux basses humidités relatives, par rapport au béton CEM I. Le béton CEM V a quasiment retrouvé la masse saturée initiale après une semaine de resaturation sous eau saturée en chaux. Cependant, il a repris plus d'eau durant trois mois de resaturation sous eau saturée en chaux après le séchage à l'humidité relative de 30%.

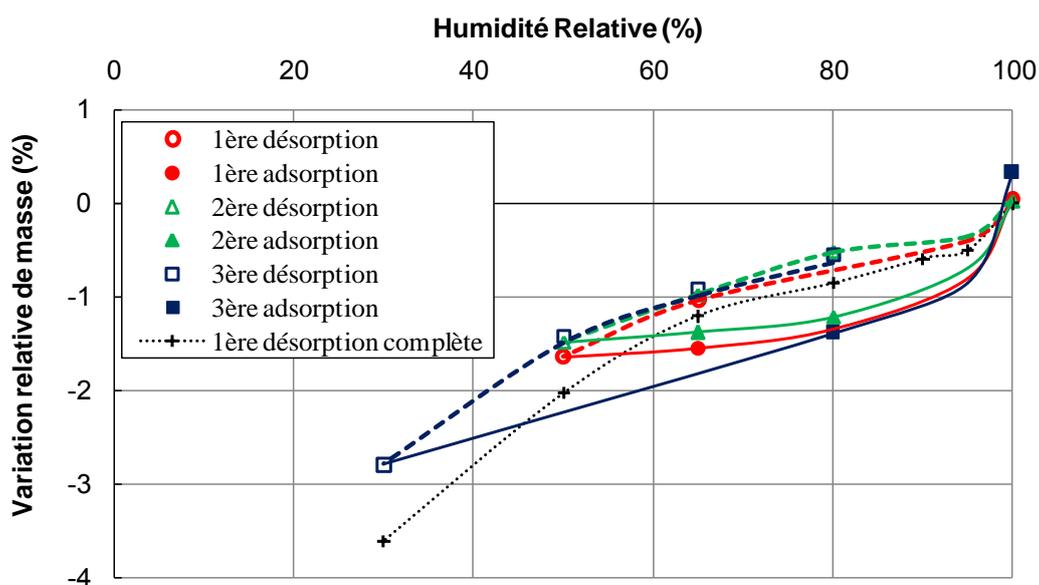


Fig. 4. 25 : Evolution de variation relative de masse du béton CEM V au cours de cycles de désaturation-resaturation

Les variations relatives de masse des pâtes de ciment C05 et C08 au cours de cycles de désaturation-resaturation ont la même allure, comme montré dans la Fig. 4. 26 et la Fig. 4. 27. Les différentes valeurs obtenues durant les processus de désorption rejoignent principalement la même courbe. L'hystérésis du troisième cycle (adsorption à partir de l'humidité relative de 30%) est plus importante que celle du deuxième cycle (adsorption à partir de 50%) pour

l'humidité relative de 80%. Ceci peut être expliqué par la différence de durée totale d'adsorption (deux paliers contre trois). Les masses des pâtes de ciment ont toujours quasiment retrouvé les masses saturées initiales après une resaturation sous eau saturée en chaux.

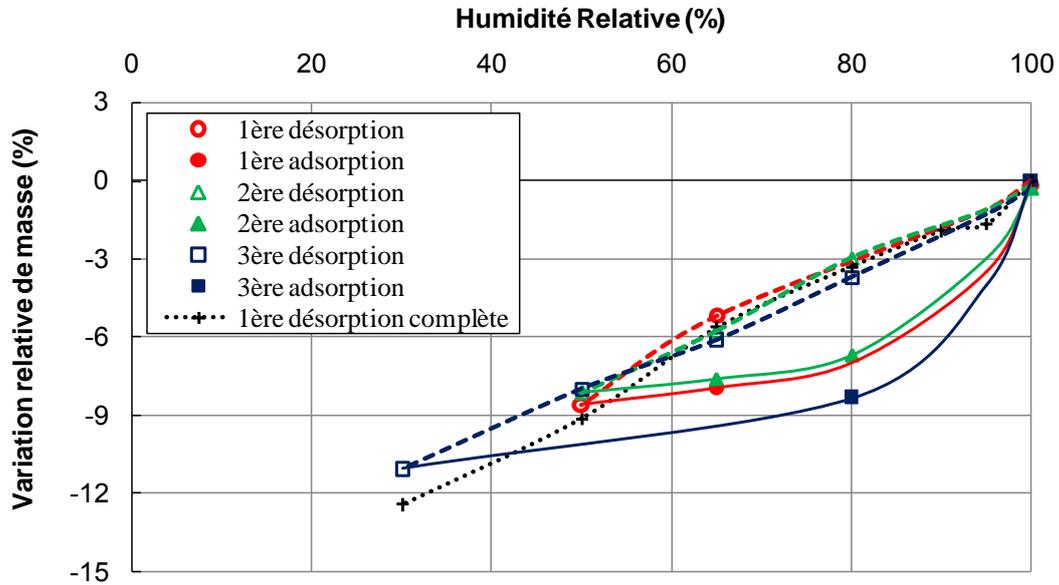


Fig. 4. 26 : Evolution de variation relative de masse de la pâte de ciment C05 au cours de cycles de désaturation-resaturation

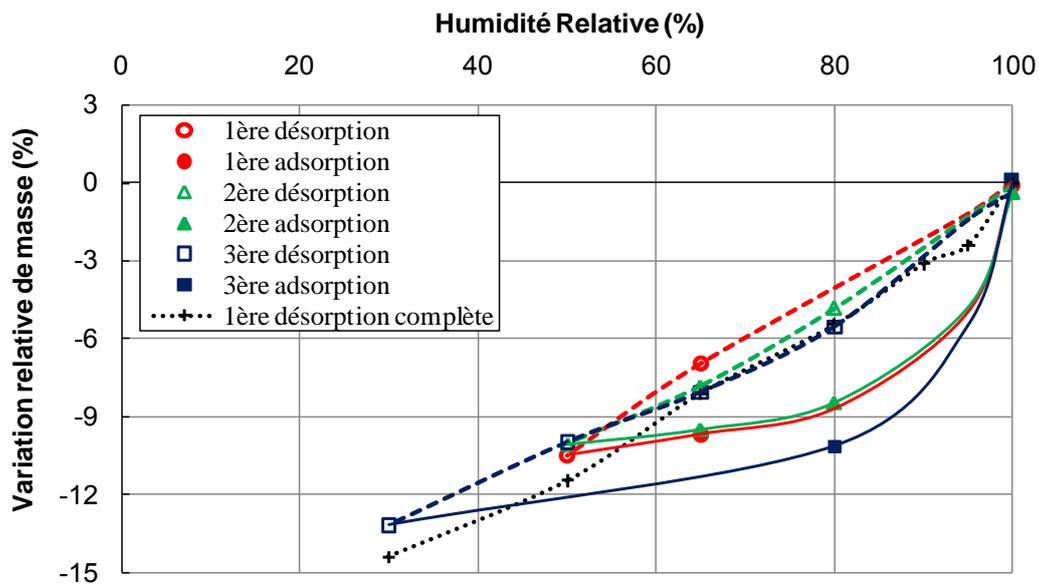


Fig. 4. 27 : Evolution de variation relative de masse de la pâte de ciment C08 au cours de cycles de désaturation-resaturation

La Fig. 4. 28 montre l'évolution de variation relative de masse du mortier M05 au cours de cycles de désaturation-resaturation rapide. Les variations relatives de masse obtenues dans les trois désorptions sont très proches de celles obtenues à l'équilibre hydrique dans l'expérience de désorption du mortier M05 présentée précédemment. L'hystérésis s'amplifie avec l'augmentation de l'humidité relative mais la masse du mortier M05 revient presque toujours à la masse saturée initiale après une resaturation sous eau saturée en chaux.

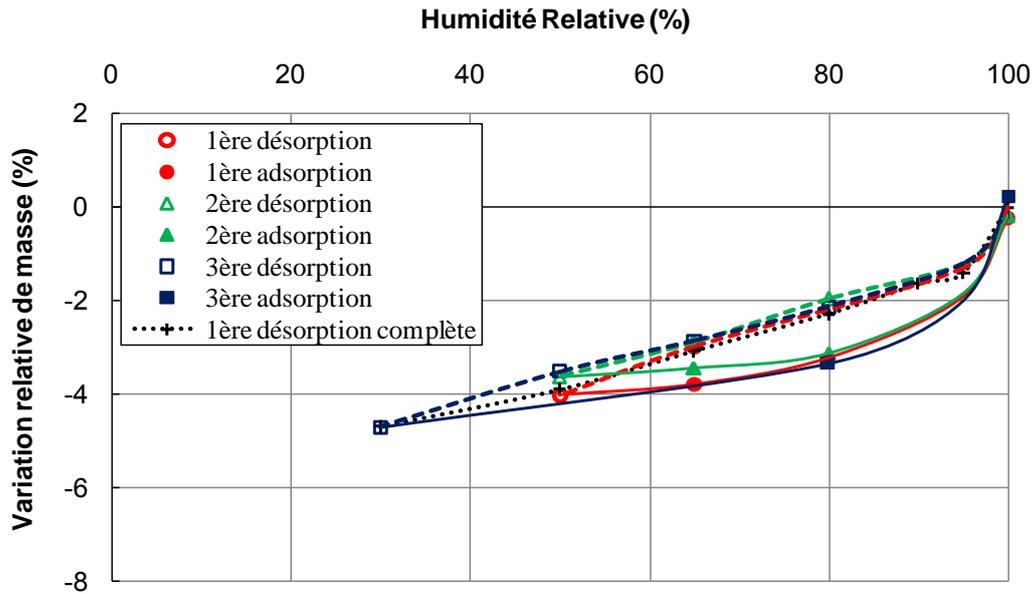


Fig. 4. 28 : Evolution de variation de masse du mortier M05 au cours de cycles de désaturation-resaturation

La Fig. 4. 29 représente la variation relative de masse du mortier M08 au cours de cycles de désaturation-resaturation rapide. La reprise de masse après la resaturation sous eau saturée en chaux augmente progressivement à la fin de chaque cycle (0,71% à la fin de premier cycle, 1,19% à la fin de deuxième cycle et 1,51% à la fin de troisième cycle.) Les microfissures peuvent apparaître à cause d'un gradient hydrique important et de la présence de granulats dans les mortiers. L'apparition des microfissures est plus importante pour le mortier M08 à cause de sa plus grande porosité et de sa plus faible rigidité dues à un rapport E/C beaucoup plus élevé, par rapport au mortier M05. La soumission aux cycles de désaturation/resaturation augmente la quantité de microfissures progressivement, ce qui tend à accroître la connectivité poreuse. La masse de mortier M08 augmente progressivement après chaque cycle à cause de l'eau remplie dans ces microfissures et des pores nouvellement accessibles.

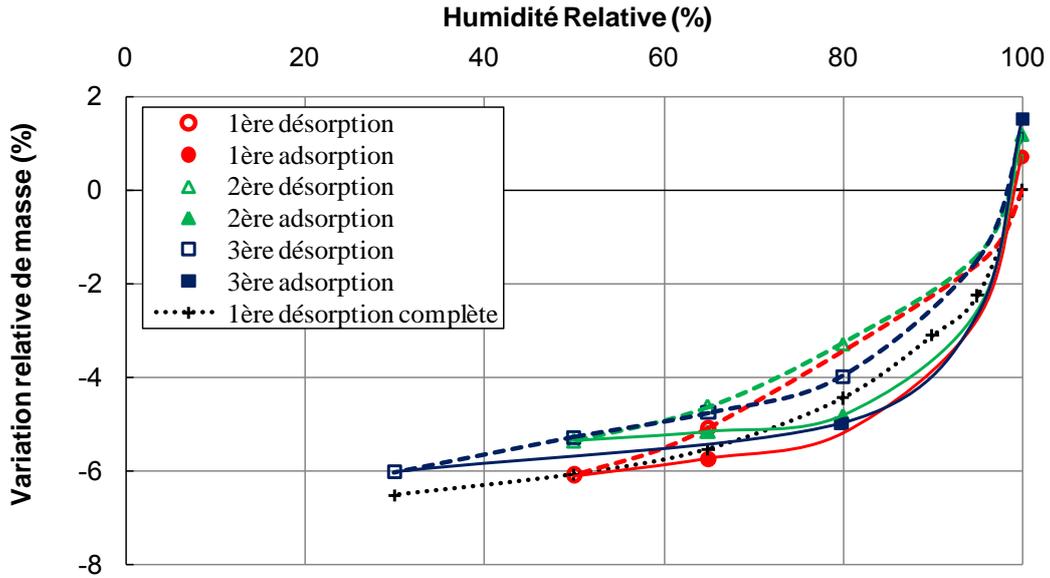


Fig. 4. 29 : Evolution de variation relative de masse du mortier M08 au cours de cycles de désaturation-resaturation

Tab. 4. 3 : Ecart relatif entre variation relative de masse (%) de désorption complète et celle de première désorption rapide (7 jours par palier) à l'humidité relative de 65%

	BV	C05	C08	M05	M08
Complète	-1,21	-5,63	-8,12	-3,07	-5,53
Rapide	-1,04	-5,18	-6,95	-2,97	-5,08
Ecart relatif	13,5%	7,9%	14,5%	3,3%	8,2%

Le Tab. 4. 3 présente l'écart relatif entre variation relative de masse (%) de désorption complète et celle de première désorption rapide (7 jours par palier) à l'humidité relative de 65%. Avec le protocole de première désaturation rapide, la perte en masse est minimisée de 3,3% pour le mortier M05 à 14,5% pour la pâte de ciment C08. Cela semble acceptable au vu de l'accélération permise par les paliers fixes de 7 jours. Ces valeurs sont à mettre en comparaison avec les variabilités de ces matériaux induites par la variabilité du ciment, de la fraction granulaire, de la gâchée, de la distribution porale, de la maturation, etc....

Conclusions partielles

Le protocole expérimental accéléré pour l'obtention d'isotherme de désorption est

appliqué aux autres matériaux cimentaires âgés de deux ans : le béton CEM V, les pâtes de ciment C05 et C08, et les mortiers M05 et M08.

Par rapport au béton CEM I, la stabilisation de masse s'avère plus lente pour le béton CEM V, en particulier aux faibles humidités relatives. Aucun effet de l'épaisseur de disque sur la variation relative de masse ne peut être constaté pour le béton CEM V, une fois que la stabilisation de masse est atteinte. Le béton CEM V présente toujours une teneur en eau plus élevée à toutes les humidités relatives imposées, par rapport au béton CEM I, à cause de sa plus forte porosité. Le béton CEM I présente un degré de saturation plus faible que le béton CEM V à cause de sa proportion de porosité capillaire plus importante, ce qui favorise les transports d'eau aux hautes humidités relatives.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre hydrique est beaucoup plus important aux basses humidités relatives pour les pâtes de ciment C05 et C08. L'épaisseur de disque a un grand impact sur la variation relative de masse de la pâte de ciment C05 : le disque plus fin a toujours une variation relative de masse plus importante. Cependant, plus on augmente l'épaisseur de disque, moins la différence est notable. Pour la pâte de ciment C08, le disque plus fin présente aussi une variation relative de masse plus importante aux hautes humidités relatives, mais l'écart entre les différentes épaisseurs est plus faible que celles de la pâte de ciment C05. Toutefois, cet effet disparaît progressivement avec la diminution de l'humidité relative.

L'épaisseur de disque a une influence inattendue sur la variation relative de masse du mortier M05 : la variation relative de masse du disque de 1 mm est toujours plus faible et la différence augmente avec la diminution de l'humidité relative, par rapport à ceux de 2 mm et 3 mm. Cependant, la différence de variation relative de masse entre les disques de 2 mm et 3 mm est très faible voire négligeable. Aucun effet clair de l'épaisseur de disque ne peut être constaté pour le mortier M08.

La déformation diamétrale de disque de chaque matériau en fonction de la variation relative de masse met en évidence trois phases de retrait. Le béton CEM V se rétracte plus que le béton CEM I. A cause d'une porosité plus importante due à un rapport E/C plus élevé, la déformation de la pâte de ciment C08 est toujours plus importante que la pâte de ciment C05 et le mortier M08 montre un retrait plus important que le mortier M05. La présence de granulats dans le mortier rigidifie le squelette de la matrice solide et par conséquent diminue le retrait, par rapport à la pâte de ciment ayant le même rapport E/C.

Un protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide met en évidence l'existence d'hystérésis entre désorption et adsorption. Le point de départ d'adsorption a un grand impact sur l'hystérésis entre désorption et adsorption. Plus l'humidité relative de départ d'adsorption est faible, plus l'hystérésis entre désorption et adsorption est forte. L'hystérésis ne présente pas la même allure sur tout le domaine d'humidité relative. Avec le protocole de première désaturation rapide, la perte en masse est minimisée de 3,3% pour le mortier M05 à 14,5% pour la pâte de ciment C08. Cela semble acceptable au vu de l'accélération permise par les paliers fixes de 7 jours.

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse contribue à développer et à étudier un protocole expérimental accéléré pour obtenir des isothermes de sorption de matériaux cimentaires plus rapidement, et d'estimer la taille du VER liée à l'obtention des isothermes de sorption de béton.

Trois types de matériaux cimentaires ont été étudiés : deux bétons de référence de l'Andra, fabriqués à base de ciment CEM I à $E/C=0,43$ (béton CEM I) ou de ciment CEM V/A à $E/C=0,39$ (béton CEM V), deux pâtes de ciment à $E/C=0,5$ (C05) ou $E/C=0,8$ (C08) fabriquées à base de ciment CEM II, et deux mortiers à $E/C=0,5$ (M05) ou $E/C=0,8$ (M08) fabriqués à base de ciment CEM II, afin de développer un protocole expérimental accéléré pouvant être mis en œuvre pour l'obtention des isothermes de sorption de différentes gammes de matériaux cimentaires. Un programme expérimental a été développé en plusieurs étapes : la validation d'un protocole expérimental accéléré par l'expérience de désorption du béton CEM I, l'application de ce protocole validé pour les expériences de désorption des autres matériaux cimentaires, le suivi des déformations diamétrales des disques durant l'expérience de désorption, ainsi que l'application d'un protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide. Basé sur les données de teneur en eau et de degré de saturation en eau du béton CEM I, une méthode d'analyse statistique est également proposée pour estimer le VER lié à l'obtention des isothermes de béton. Les résultats obtenus sur les disques minces totalement saturés lors de l'étude expérimentale permettent d'énoncer les conclusions suivantes :

(i) Le temps nécessaire pour obtenir la stabilisation de masse est très réduit avec le protocole expérimental accéléré développé dans cette étude, en particulier aux faibles humidités relatives. Une durée de moins de 30 jours est requise pour atteindre l'équilibre hydrique du béton CEM I à chaque humidité relative imposée. La stabilisation de masse de disque s'avère plus lente pour le béton CEM V que pour le béton CEM I. Cependant, la durée nécessaire pour la stabilisation de masse est bien réduite avec ce protocole, en particulier aux faibles humidités relatives, par rapport aux autres études avec des échantillons cylindriques de grande taille. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre hydrique est beaucoup plus important aux basses humidités relatives pour les pâtes de ciment C05 et C08 probablement à cause de sa plus faible connectivité poreuse (en l'absence de granulats, des microfissures

générées par ces derniers et des zones de transition interfaciale).

(ii) L'analyse de l'effet d'épaisseur sur la cinétique de désaturation du béton CEM I et du béton CEM V montre que les disques plus fins perdent plus rapidement en masse dans les premiers jours, mais l'épaisseur de disque n'a pas d'influence significative sur la totalité de perte relative de masse à une humidité relative imposée dès lors que la stabilisation de masse est atteinte. L'épaisseur de disque a un grand impact sur la variation relative de masse de la pâte de ciment C05 : le disque plus fin a toujours une perte relative de masse plus importante. Cependant, plus l'on augmente l'épaisseur de disque, plus la différence devient faible. Pour la pâte de ciment C08, le disque plus fin présente aussi une perte relative de masse plus importante aux hautes humidités relatives, mais l'écart entre les différentes épaisseurs est plus faible que celles de la pâte de ciment C05. L'épaisseur de disque a une influence inattendue sur la variation relative de masse du mortier M05 : la variation relative de masse du disque de 1 mm est toujours plus faible et la différence augmente avec la diminution de l'humidité relative, par rapport à ceux de 2 mm et 3 mm. Cependant, la différence de variation relative de masse entre les disques de 2 mm et 3 mm est très faible voire négligeable. Aucun effet clair de l'épaisseur de disque ne peut être constaté pour le mortier M08.

(iii) L'estimation du VER par la méthode d'analyse statistique basée sur la teneur en eau et le degré de saturation en eau suggère que le volume des disques ayant un diamètre de 37,5 mm et une épaisseur totale de 12 mm peut être suffisant pour effectuer l'expérience de désorption du béton CEM I, correspondant au diamètre du plus gros granulat $d=12$ mm. Ce volume peut être considéré comme un VER du béton CEM I pour l'obtention des isothermes de désorption. Un VER encore plus petit pourrait s'attendre pour une exigence de moindre précision. Un protocole adapté a été proposé pour une mesure rapide de l'isotherme.

(iv) L'étude de corrélation entre la teneur en eau (et le degré de saturation en eau) et la distribution de granulats obtenue par l'acquisition microtomographique et l'analyse d'image met en évidence l'influence de la distribution de granulats sur la capacité de rétention d'eau du béton. La teneur en eau présente une corrélation linéaire négative hautement significative avec la fraction volumique de granulats pour toutes les humidités relatives imposées: le disque ayant une fraction volumique de granulats plus importante a une teneur en eau plus faible. Cependant, la teneur en eau à l'état totalement saturé semble être plus influencée par d'autres facteurs et montre une corrélation linéaire beaucoup plus faible avec la fraction volumique de granulats. En général, le disque ayant une proportion de granulats de petite taille plus élevée a une teneur

en eau plus élevée. Malgré la différence importante entre la zone de transition interfaciale et la pâte de ciment, il est très difficile de quantifier précisément l'effet de la zone de transition interfaciale sur la capacité de rétention d'eau du béton.

(v) Le suivi des déformations diamétrales des disques de chaque matériau durant l'expérience de désorption permet de relier l'évolution de retrait à celle de perte de masse, ce qui met en évidence trois phases de retrait. Le béton CEM V se rétracte plus que le béton CEM I. A cause d'une porosité plus importante due à un rapport E/C plus élevé, la déformation diamétrale de la pâte de ciment C08 est toujours plus importante que la pâte de ciment C05 et le mortier M08 montre un retrait plus important que le mortier M05. La présence de granulats dans le mortier rigidifie le squelette de la matrice solide et par conséquent diminue le retrait, par rapport à la pâte de ciment ayant le même rapport E/C.

(vi) Le protocole de cycle de désaturation-resaturation rapide met en évidence l'existence d'hystérésis entre désorption et adsorption. Le point de départ d'adsorption a un grand impact sur l'hystérésis entre désorption et adsorption. Plus l'humidité relative de départ d'adsorption est faible, plus l'hystérésis entre désorption et adsorption est forte. L'hystérésis ne présente pas la même allure sur tout le domaine d'humidité relative.

Les perspectives aux travaux présentés dans cette thèse sont multiples. Seules trois perspectives principales sont abordées ici.

(i) La première perspective repose sur l'étude du VER lié à l'isotherme de matériau cimentaire en variant la taille, la forme et la distribution de granulats, ainsi que la nature du ciment. Elle apportera des compléments sur l'influence de la taille de granulats et de la nature du ciment sur la taille du VER : la taille du VER ne dépend-elle que de la taille du plus gros granulats ? La géométrie de l'échantillon a-t-il un rôle ? La nature du ciment est-elle un élément qui peut influencer la taille du VER ? Pour ce dernier point, l'expérience présentée dans ce travail pourra fournir des éléments de réponse une fois la désaturation achevée.

(ii) La deuxième perspective est l'étude de désorption aux différentes températures avec le protocole développé. Les résultats n'ont pu être obtenus qu'à 20 °C pour des raisons logistiques dans ce travail. Dans le cadre de gestion de déchets radioactifs, une étude en température à 50°C et 80°C permettrait de mieux comprendre le couplage thermo-hydrique au sein du matériau pour mieux prédire la sécurité temporelle des ouvrages. Ces résultats peuvent en outre être comparés avec d'autres résultats de la littérature sur les échantillons de grande dimension.

(iii) La dernière perspective évoquée est l'étude de l'influence de la durée de maturation des disques de pâtes de ciment sur leurs microstructures. Une divergence notable de teneur en eau à l'état totalement saturé a été constatée entre des disques de pâte de ciment C05 de trois épaisseurs différentes (âgés de plus de deux ans). Cela pourrait être attribué à la différence de microstructure entre eux, mais le mécanisme exact de cette divergence n'a pas pu être identifié actuellement. L'utilisation d'outils adaptés (ex. analyse thermogravimétrique, perméabilité, microtomographie par rayons X) à l'investigation de l'évolution de microstructure (porosité capillaire, porosité des CSH, composition des hydrates, connectivité poreuse) pourrait aboutir à une meilleure compréhension de l'évolution de masse au cours de maturation.

Références bibliographiques

- [1] Andra, Options de conception du stockage en formation géologique profonde. Document interne à l'Andra n° C.NSY.ASTE.08.0429.A, 2009.
- [2] Andra, Choix des formulations de référence : ciment CPA-CEM I, caractéristiques mécaniques et de durabilité. Document interne Andra n° C RP 0 CTP 01-002/A, 2001.
- [3] Andra, Choix des formulations de bétons de référence : ciment CPA-CEMV, caractéristiques mécaniques et de durabilité. Document interne Andra n° C RP 0 LER 01-004/A, 2001.
- [4] A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, F. Benboudjema, N. Burlion, B. Capra, M. Carcassès, J.B. Colliat, F. Cussigh, F. Deby, F. Jacquemot, T. de Larrard, J.F. Lataste, P. Le Bescop, M. Pierre, S. Poyet, P. Rougeau, T. Rougelot, A. Sellier, J. Séménadisse, J.M. Torrenti, A. Trabelsi, P. Turcry, H. Yanez-Godoy, Experimental investigation of the variability of concrete durability properties. *Cement and Concrete Research*, 2013, 45: 21-36.
- [5] A. Köliö, T.A. Pakkala, J. Lahdensivu, M. Kiviste, Durability demands related to carbonation induced corrosion for Finnish concrete buildings in changing climate. *Engineering Structures*, 2014, 62–63: 42-52.
- [6] S. Talukdar, N. Banthia, J.R. Grace, Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – Part 1: Experimental results and model development. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34: 924-930.
- [7] X. Shi, N. Xie, K. Fortune, J. Gong, Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. *Construction and Building Materials*, 2012, 30: 125-138.
- [8] B. Persson, Consequence of cement constituents, mix composition and curing conditions for self-desiccation in concrete. *Materials and Structures*, 2000, 33: 352-362.
- [9] P. Acker, F.-J. Ulm, Creep and shrinkage of concrete: physical origins and practical measurements. *Nuclear Engineering and Design*, 2001, 203: 143-158.
- [10] S.E. Pihlajavaara, A review of some of the main results of a research on the ageing phenomena of concrete: Effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete. *Cement and Concrete Research*, 1974, 4: 761-771.
- [11] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 414-437.
- [12] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious

materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 438-454.

[13] Andra, Dossier 2005 : Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, Tome 2 : matériaux cimentaires. Document interne à l'Andra n° CRPASC040015T2_A, 2005.

[14] E.-i. Tazawa, S. Miyazawa, T. Kasai, Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25: 288-292.

[15] V. Baroghel-Bouny, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthode, analyse, interprétations. Edition du Laboratoire des Ponts et Chaussées, 1994.

[16] H.F.W. Taylor, Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69: 464-467.

[17] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34: 1499-1519.

[18] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1968, 1: 509-520.

[19] H.M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 275-289.

[20] O. Coussy, poromechanics. Livre publié aux éditions Wiley, 2004.

[21] M. Lion, Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier. Etudes expérimentales., Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.

[22] W. Chen, Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables. Thèse de l'Ecole Centrale de Lille, 2011.

[23] R.M. Espinosa, L. Franke, Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36: 1969-1984.

[24] R.M. Espinosa, L. Franke, Inkbottle Pore-Method: Prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36: 1954-1968.

[25] H.M. Jennings, J.J. Thomas, J.S. Gevrenov, G. Constantinides, F.-J. Ulm, A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 329-336.

[26] A.J. Allen, R.A. Livingston, Relationship between differences in silica fume additives and fine-scale microstructural evolution in cement based materials. *Advanced Cement Based*

Materials, 1998, 8: 118-131.

[27] Z. Lafhaj, M. Goueygou, A. Djerbi, M. Kaczmarek, Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water / cement ratio and water content. Cement and Concrete Research, 2006, 36: 625-633.

[28] C. Perlot, J. Verdier, M. Carcassès, Influence of cement type on transport properties and chemical degradation: Application to nuclear waste storage. Materials and Structures, 2006, 39: 511-523.

[29] A.N. Noumowé, P. Clastres, G. Debicki, J.L. Costaz, Thermal stresses and water vapour pressure of high performance concrete at high temperature. Fourth International Symposium on the Utilization of High Strength/High Performance Concrete, Paris, 1996, 561-570.

[30] B.D. Barnes, S. Diamond, W.L. Dolch, Micromorphology of the Interfacial Zone Around Aggregates in Portland Cement Mortar. Journal of the American Ceramic Society, 1979, 62: 21-24.

[31] D.A. Lange, H.M. Jennings, S.P. Shah, Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials. Cement and Concrete Research, 1994, 24: 841-853.

[32] K.L. Scrivener, The Use Of Backscattered Electron Microscopy And Image Analysis To Study The Porosity Of Cement Paste. MRS Online Proceedings Library, 1988, 137: null-null.

[33] K.L. Scrivener, E.M. Gartner, Microstructural Gradients in Cement Paste Around Aggregate Particles. MRS Online Proceedings Library, 1987, 114: null-null.

[34] K. Scrivener, A. Crumbie, P. Laugesen, The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. Interface Science, 2004, 12: 411-421.

[35] K.L. Scrivener, K.M. Nemati, The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. Cement and Concrete Research, 1996, 26: 35-40.

[36] J.C. Maso, Interfacial Transition Zone in Concrete CRC Press, 1996.

[37] L. Basheer, P.A.M. Basheer, A.E. Long, Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete. Construction and Building Materials, 2005, 19: 682-690.

[38] Z. Hashin, P.J.M. Monteiro, An inverse method to determine the elastic properties of the interphase between the aggregate and the cement paste. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1291-1300.

[39] M.G. Alexander, G. Arliguie, G. Ballivy, A. Bentu, J. Marchand, Engineering and Transport Properties of the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites - State-of-the-Art Report of RILEM TC 159-ETC and 163-TPZ. RILEM Publications SARL, 1999.

[40] A. Delagrave, J. Marchand, M. Pigeon, Influence of Microstructure on the Tritiated

Water Diffusivity of Mortars. *Advanced Cement Based Materials*, 1998, 7: 60-65.

[41] L.J. Klinkenberg, The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases, in, American Petroleum Institute.

[42] W. Chen, J. Liu, F. Brue, F. Skoczylas, C.A. Davy, X. Bourbon, J. Talandier, Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42: 1001-1013.

[43] C.D. Lawrence, Measurements of permeability, in: 8ème Congrès International de la Chimie des Ciments, Rio de Janeiro, 1986, pp. 29-34.

[44] M. Lion, F. Skoczylas, Z. Lafhaj, M. Sersar, Experimental study on a mortar. Temperature effects on porosity and permeability. Residual properties or direct measurements under temperature. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 1937-1942.

[45] C. Richet, P. Le Bescop, C. Gallé, H. Peycelon, S. Bejaoui, I. Pointeau, V. L'Hostis, B. Bary, Dossier de synthèse sur le comportement a long terme des colis: dossier de reference phenomenologique « colis beton» 2004. Document du CEA-RT-DPC-SCCME--04-679-A, 2004.

[46] S. Caré, Effect of temperature on porosity and on chloride diffusion in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 1560-1573.

[47] T.S. Nguyen, S. Lorente, M. Carcasses, Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study. *Construction and Building Materials*, 2009, 23: 795-803.

[48] Z. Zhang, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, A review and statistical study of existing hysteresis models for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 2014, 57: 44-60.

[49] C. Feng, H. Janssen, C. Wu, Y. Feng, Q. Meng, Validating various measures to accelerate the static gravimetric sorption isotherm determination. *Building and Environment*, 2013, 69: 64-71.

[50] H. Ranaivomanana, J. Verdier, A. Sellier, X. Bourbon, Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41: 817-827.

[51] S. Poyet, Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39: 1052-1059.

[52] R. Peuhkuri, C. Rode, K.K. Hansen, Effect of method, step size and drying temperature on sorption isotherms, in: 7th Nordic Symposium on Building Physics, Iceland, 2005, pp. 31-38.

[53] F. Brue, Rôle de la température et de la composition sur le couplage

Thermo-Hydro-Mécanique des bétons. Thèse de l'Ecole Centrale de Lille, 2009.

[54] B. Johannesson, M. Janz, Test of Four Different Experimental Methods to Determine Sorption Isotherms. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2002, 14: 471-477.

[55] M. AUROY, Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires. Thèse de l'Université Paris-Est, 2014.

[56] T. Rougelot, F. Skoczylas, N. Burlion, Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: Experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39: 36-44.

[57] K. Kovler, S. Zhutovsky, Overview and Future Trends of Shrinkage Research. *Materials and Structures*, 2006, 39: 827-847.

[58] V. Kanna, R.A. Olson, H.M. Jennings, Effect of shrinkage and moisture content on the physical characteristics of blended cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28: 1467-1477.

[59] F. Collins, J.G. Sanjayan, Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30: 1401-1406.

[60] D.W. Mokarem, R.E. Weyers, D.S. Lane, Development of a shrinkage performance specifications and prediction model analysis for supplemental cementitious material concrete mixtures. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 918-925.

[61] J. Li, Y. Yao, A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 1203-1206.

[62] B.-g. Ma, X.-d. Wen, M.-y. Wang, J.-j. Yan, G. Xiao-jian, Drying Shrinkage of Cement-Based Materials Under Conditions of Constant Temperature and Varying Humidity. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2007, 17: 428-431.

[63] Y.F. Houst, The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *International Journal of Restoration Buildings Monuments*, 1996, 2: 49-66.

[64] G.J. Verbeck, Carbonation of hydrated Portland cement. *ASTM Special Publication*, 1958, 205: 17-36.

[65] E. DROUET, Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010.

[66] A. Morandau, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 153-170.

[67] R. Hill, Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1963, 11: 357-372.

- [68] Z. Hashin, Analysis of Composite Materials—A Survey. *Journal of Applied Mechanics*, 1983, 50: 481-505.
- [69] J.G.M.v. Mier, *Fracture Processes of Concrete*. CRC Press, 1997.
- [70] P. Evesque, Fluctuations, correlations and representative elementary volume (REV) in granular materials. *Poudres & Grains*, 2000, 11: 6-14.
- [71] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40: 3647-3679.
- [72] W.J. Drugan, J.R. Willis, A micromechanics-based nonlocal constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1996, 44: 497-524.
- [73] R. Al-Raoush, A. Papadopoulos, Representative elementary volume analysis of porous media using X-ray computed tomography. *Powder Technology*, 2010, 200: 69-77.
- [74] P. Romero, E. Masad, Relationship between the Representative Volume Element and Mechanical Properties of Asphalt Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2001, 13: 77-84.
- [75] M. Stroeven, H. Askes, L.J. Sluys, Numerical determination of representative volumes for granular materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193: 3221-3238.
- [76] I.M. Gitman, H. Askes, L.J. Sluys, Representative volume: Existence and size determination. *Engineering Fracture Mechanics*, 2007, 74: 2518-2534.
- [77] Y.-R. Kim, J. Lutfi, D. Allen, Determining Representative Volume Elements of Asphalt Concrete Mixtures Without Damage. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2009, 2127: 52-59.
- [78] A. Robert, Dielectric permittivity of concrete between 50 Mhz and 1 Ghz and GPR measurements for building materials evaluation. *Journal of Applied Geophysics*, 1998, 40: 89-94.
- [79] J.G.M. Van Mier, M.R.A. Van Vliet, Influence of microstructure of concrete on size/scale effects in tensile fracture. *Engineering Fracture Mechanics*, 2003, 70: 2281-2306.
- [80] C. Huet, Coupled size and boundary-condition effects in viscoelastic heterogeneous and composite bodies. *Mechanics of Materials*, 1999, 31: 787-829.
- [81] M.R.A. van Vliet, J.G.M. van Mier, Experimental investigation of size effect in concrete and sandstone under uniaxial tension. *Engineering Fracture Mechanics*, 2000, 65: 165-188.
- [82] P. Stroeven, M. Stroeven, Size of representative volume element of concrete assessed by quantitative image analysis and computer simulation. *Image analysis & stereology*, 2001, 20:

216-220.

[83] S.K. Sebsadji, K. Chouicha, Determining periodic representative volumes of concrete mixtures based on the fractal analysis. *International Journal of Solids and Structures*, 2012, 49: 2941-2950.

[84] A. Xu, Water desorption isotherms of cement mortar with fly ash. *Nordic concrete research*, 1989, 8: 9-23.

[85] A. Trabelsi, R. Belarbi, P. Turcry, A. Aït-Mokhtar, Water vapour desorption variability of in situ concrete and effects on drying simulations, in: *Magazine of Concrete Research*, 2011, pp. 333-342.

[86] V. Baroghel-Bouny, B. Perrin, L. Chemloul, Détermination expérimentale des propriétés hydriques des pâtes de ciment durcies—Mise en évidence des phénomènes d'hystérésis. *Materials and Structures*, 1997, 30: 340-348.

[87] F. Radjy, C.W. Richards, Effect of curing and heat treatment history on the dynamic mechanical response and the pore structure of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1973, 3: 7-21.

[88] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Lassabatere, O. Coussy, Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29: 1225-1238.

[89] J.-F. Daian, Condensation and isothermal water transfer in cement mortar Part I — Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition. *Transport in Porous Media*, 1988, 3: 563-589.

[90] T. Ishida, K. Maekawa, T. Kishi, Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 565-578.

[91] S. Tada, K. Watanabe, Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 2271-2277.

[92] R.S. Mikhail, G.A. Oweimreen, Surface area and pore structure of compressed low-porosity cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1973, 3: 561-573.

[93] M.S. Costanza-Robinson, B.D. Estabrook, D.F. Fouhey, Representative elementary volume estimation for porosity, moisture saturation, and air-water interfacial areas in unsaturated porous media: Data quality implications. *Water Resources Research*, 2011, 47: W07513.

[94] T. Rougelot, Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.

- [95] C. Gallé, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 1467-1477.
- [96] X.-T. Chen, T. Rougelot, C.A. Davy, W. Chen, F. Agostini, F. Skoczylas, X. Bourbon, Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39: 1139-1148.
- [97] S. Lu, E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. *Materials and Structures*, 2006, 39: 611-620.
- [98] E. Gallucci, K. Scrivener, A. Groso, M. Stampanoni, G. Margaritondo, 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 360-368.
- [99] N. Burlion, D. Bernard, D. Chen, X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36: 346-357.
- [100] M. Lanzón, V. Cnudde, T. de Kock, J. Dewanckele, X-ray microtomography (μ -CT) to evaluate microstructure of mortars containing low density additions. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34: 993-1000.
- [101] T. Rougelot, N. Burlion, D. Bernard, F. Skoczylas, About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40: 271-283.
- [102] M. Henry, I.S. Darma, T. Sugiyama, Analysis of the effect of heating and re-curing on the microstructure of high-strength concrete using X-ray CT. *Construction and Building Materials*, 2014, 67, Part A: 37-46.
- [103] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography. *Materials Characterization*, 2010, 61: 1305-1316.
- [104] F. Brue, C.A. Davy, F. Skoczylas, N. Burlion, X. Bourbon, Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42: 384-396.
- [105] Y.F. Houst, F.H. Wittmann, Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 1923-1930.
- [106] K. Sisomphon, L. Franke, Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 1647-1653.
- [107] E. Gruyaert, P. Van den Heede, N. De Belie, Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient – Effect of carbonation on the pore structure. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 35: 39-48.

- [108] S.E. Pihlajavaara, E. Pihlman, Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone. *Cement and Concrete Research*, 1974, 4: 149-154.
- [109] P. Westgate, J.Y. Lee, M.R. Ladisch, Modeling of equilibrium sorption of water vapour on starch materials. *American Society of Agricultural Engineers*, 1992, 35: 213-219.
- [110] O. Kadlec, M.M. Dubinin, Comments on the limits of applicability of the mechanism of capillary condensation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 31: 479-489.
- [111] R. Badmann, N. Stockhausen, M.J. Setzer, The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 82: 534-542.
- [112] I. Yurtdas, N. Burlion, F. Skoczylas, Experimental characterisation of the drying effect on uniaxial mechanical behaviour of mortar. *Materials and Structures*, 2004, 37: 170-176.
- [113] I. Yurtdas, N. Burlion, F. Skoczylas, Triaxial mechanical behaviour of mortar: Effects of drying. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34: 1131-1143.
- [114] A. Khelidj, A. Loukili, G. Bastian, Etude expérimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation: incidence sur les retraits. *Materials and Structures*, 1998, 31: 588-594.
- [115] J.M. Torrenti, L. Granger, M. Diruy, P. Genin, Modélisation du retrait du béton en ambiance variable. *Revue Française de Génie Civil*, 1997, 1: 687-698.
- [116] F. Benboudjema, Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs de centrales nucléaires. Thèse de l'Université de Marne La vallée, 2002.
- [117] J. Bisschop, J.G.M. van Mier, Effect of aggregates on drying shrinkage microcracking in cement-based composites. *Materials and Structures*, 2002, 35: 453-461.
- [118] Z.P. Bazant, S. Sener, J.K. Kim, Effect of cracking on drying permeability and diffusivity of concrete. *ACI Materials Journal*, 1986, 7: 351-357.

Annexe 1

Evolution de teneur en eau du béton CEM I

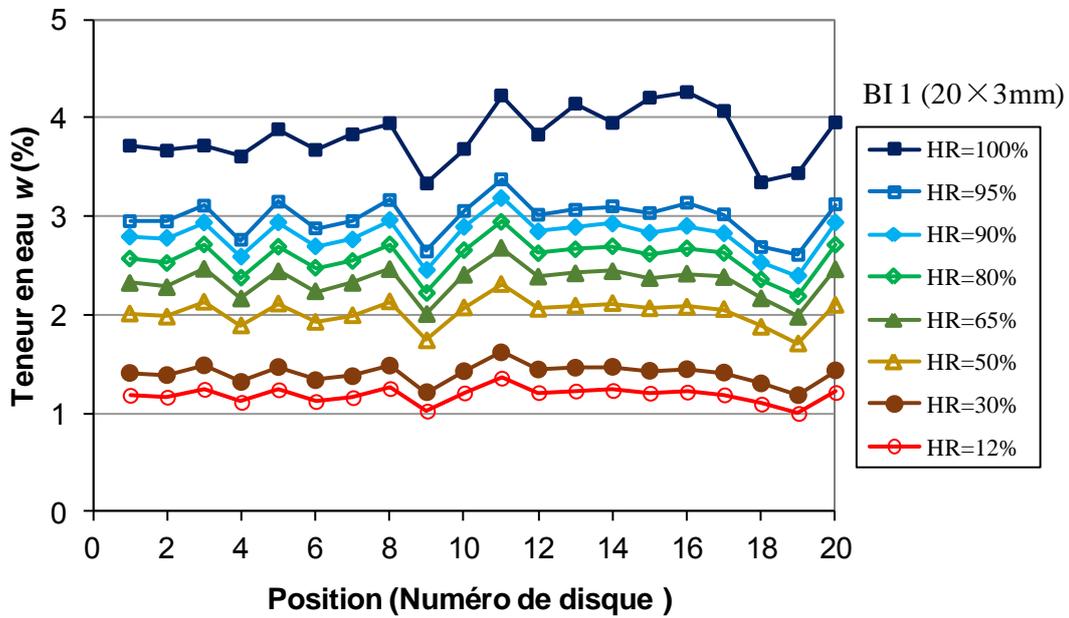


Fig. 1 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 1)

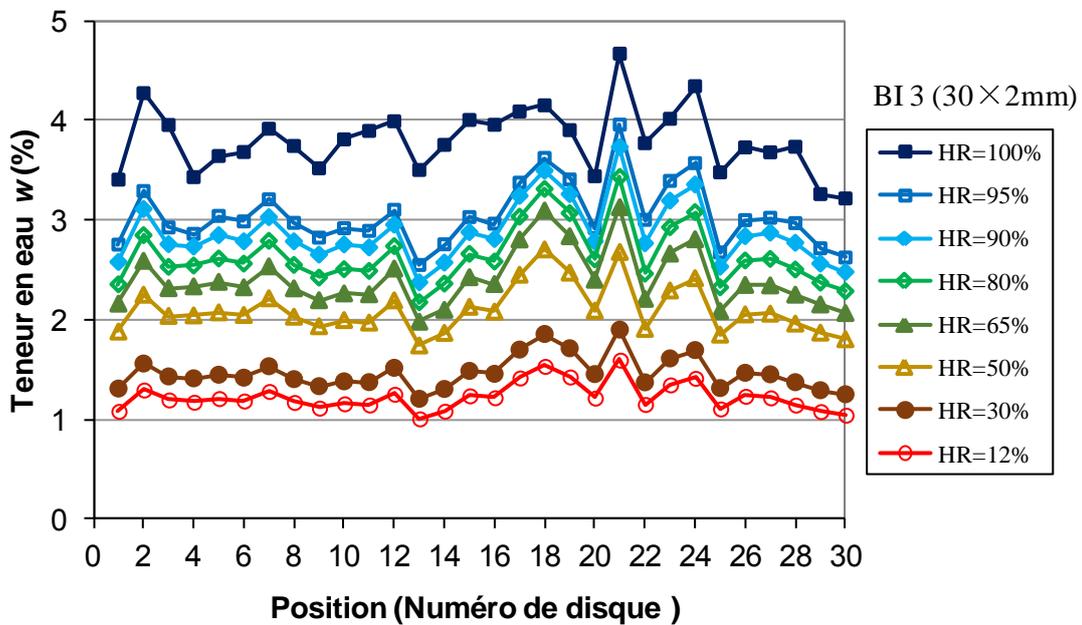


Fig. 2 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 3)

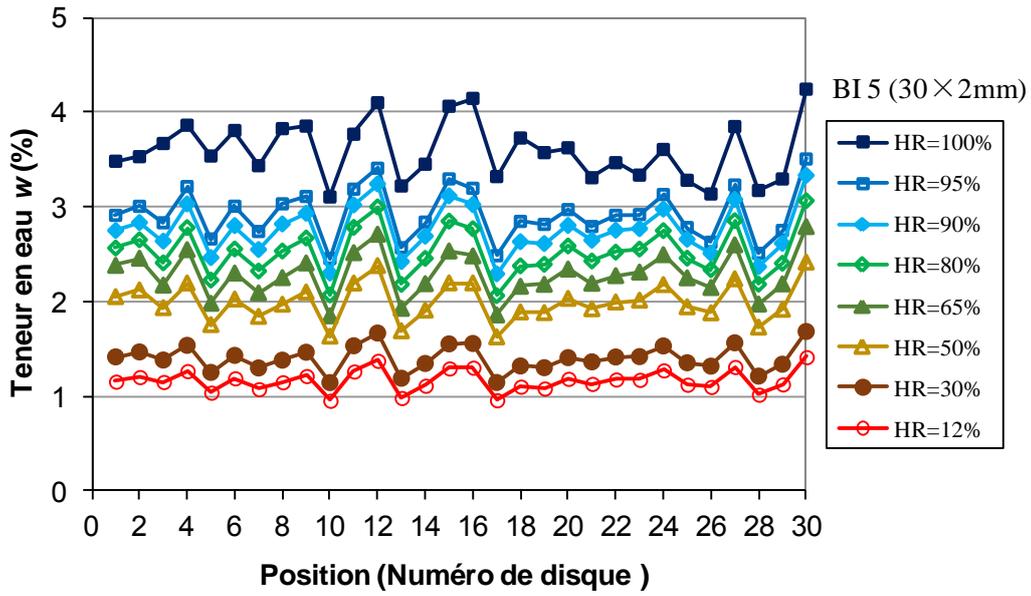


Fig. 3 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 5)

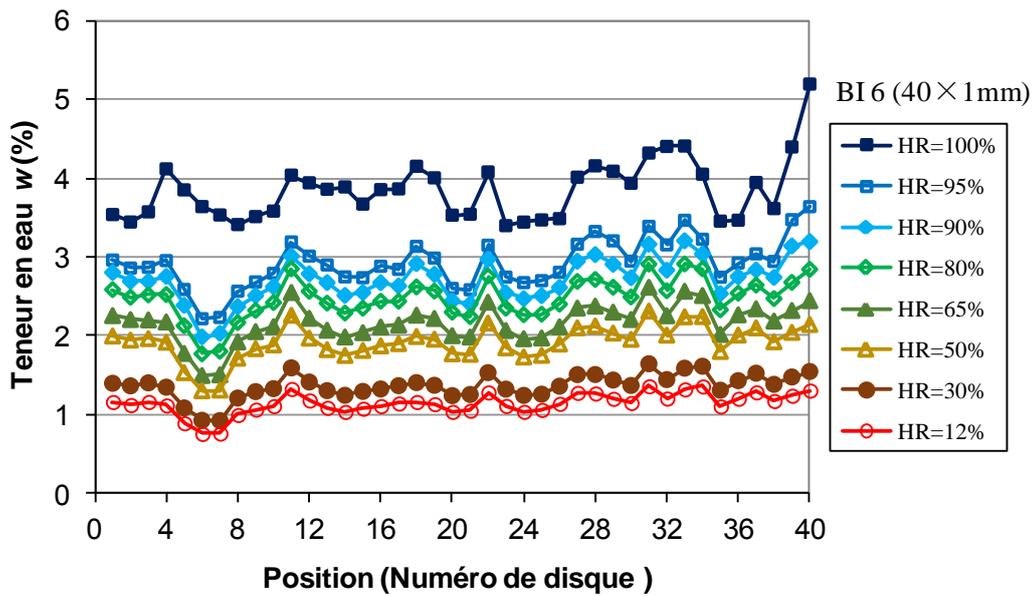


Fig. 4 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 6)

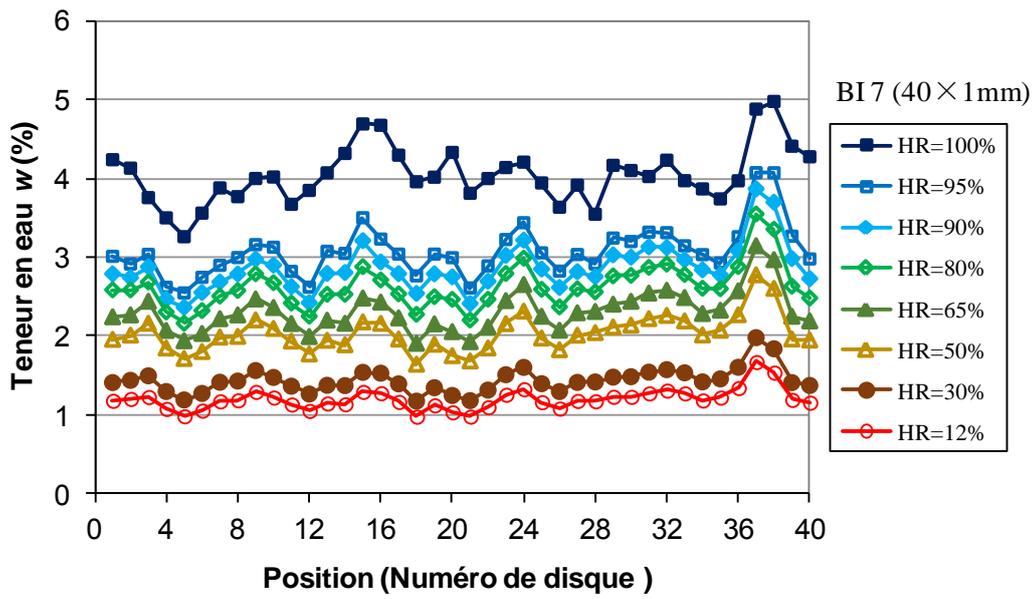


Fig. 5 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 7)

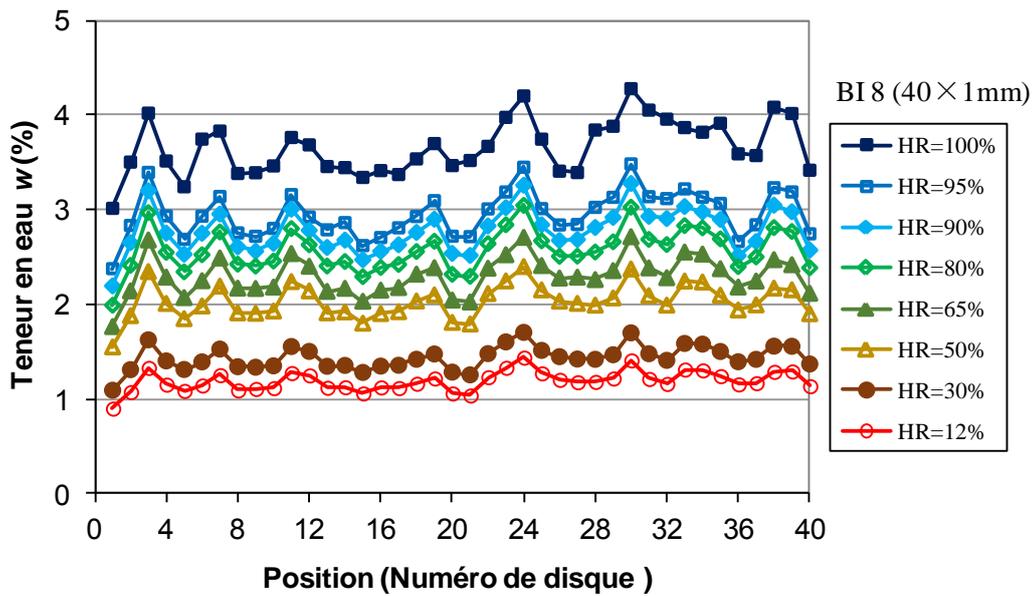


Fig. 6 : Evolution de teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 8)

Annexe 2

Evolution de saturation en eau du béton CEM I

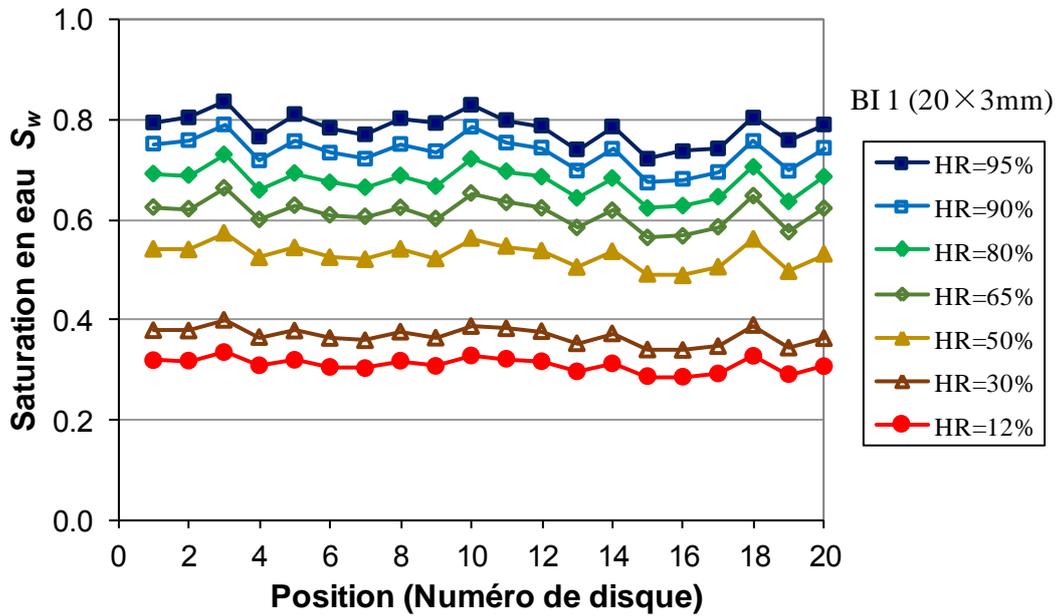


Fig. 7 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 1)

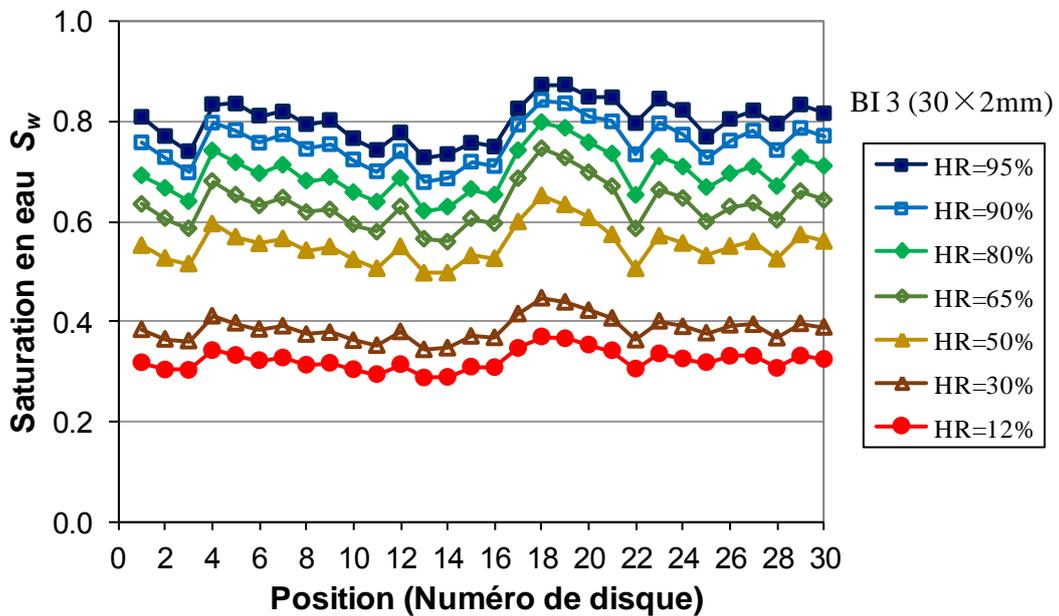


Fig. 8 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 3)

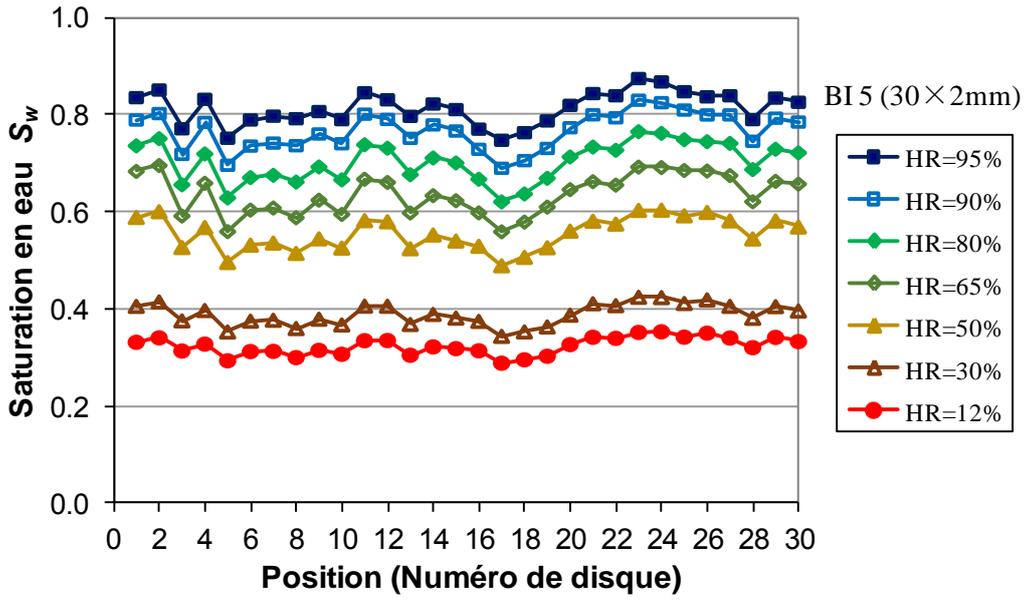


Fig. 9 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 5)

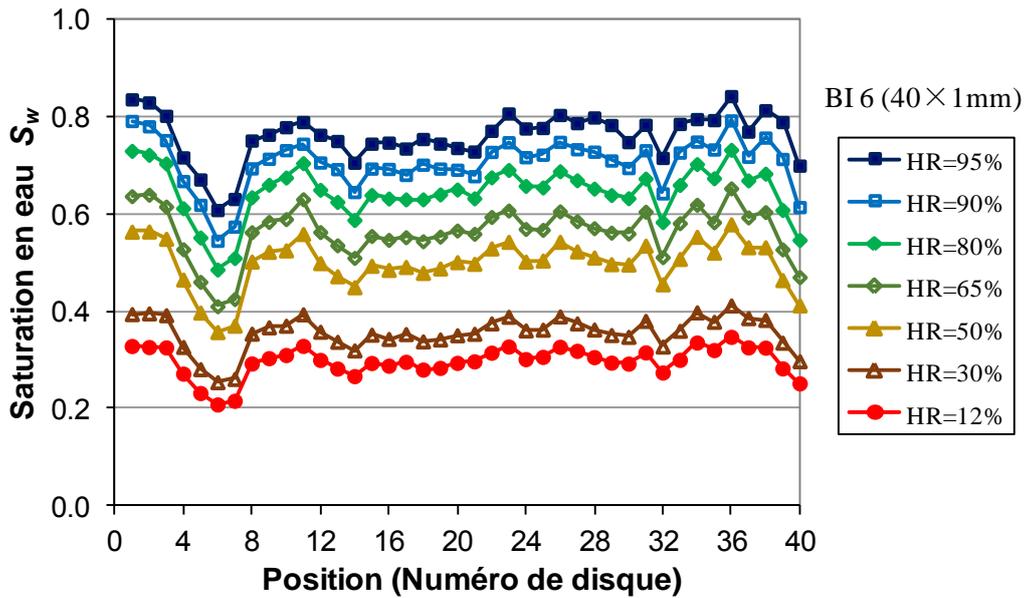


Fig. 10 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 6)

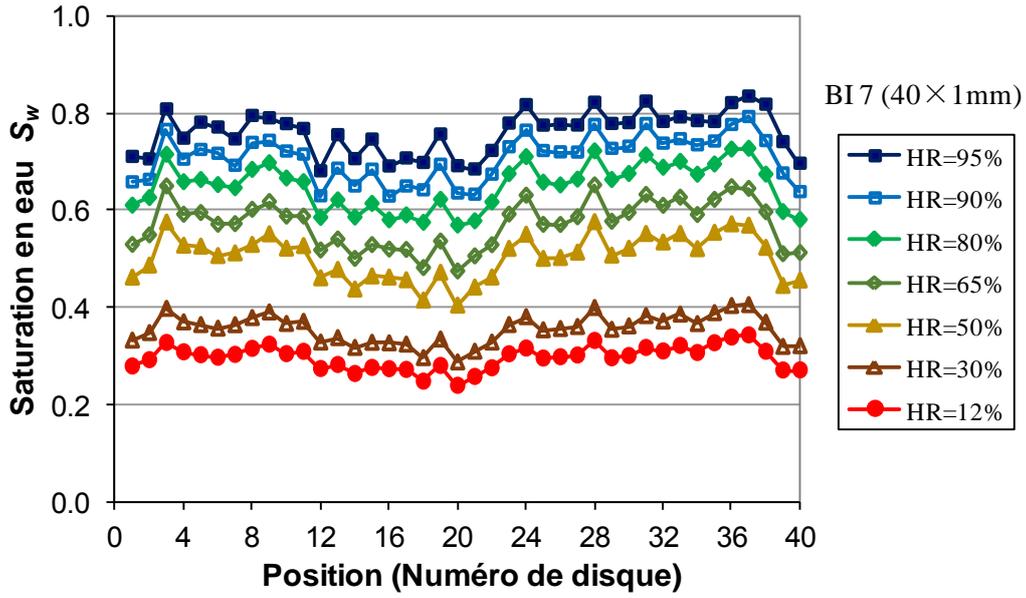


Fig. 11 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 7)

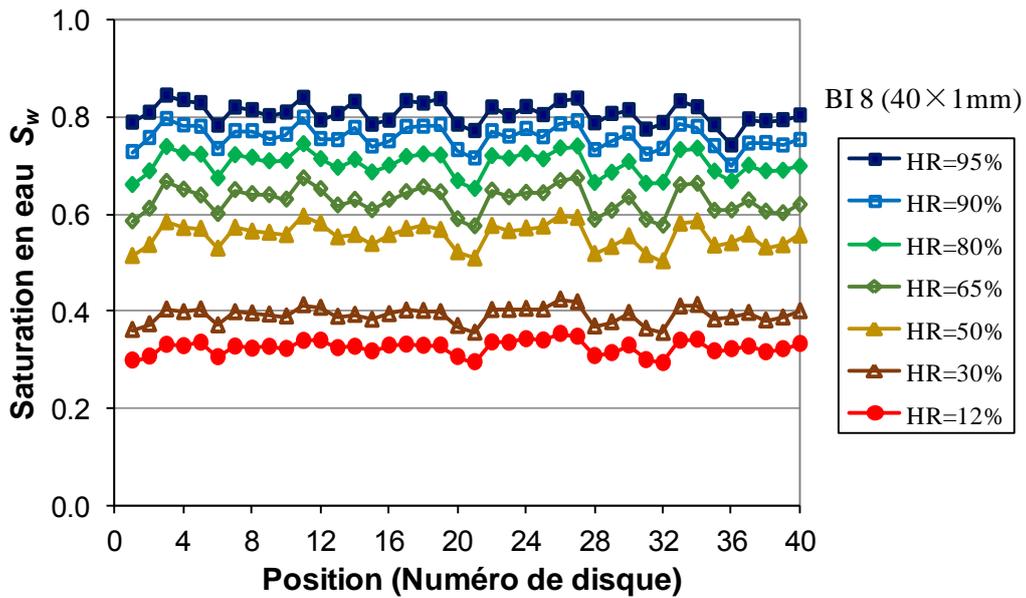


Fig. 12 : Evolution de degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative (Cylindre BI 8)

Annexe 3

Protocole d'expérience de désorption du béton CEM I

Etape	Durée
Coulage d'une poutre	
Maturation de la poutre sous eau saturée en chaux	4 mois
Carottage de la poutre sous eau	
Maturation des cylindres sous eau saturée en chaux	2 mois
Sciage de disques d'épaisseur de 3 mm à partir d'au moins 3 cylindres différents (4 disques par cylindre)	
Maturation des disques sous eau saturée en chaux	4 mois
Expérience de désorption dans une enceinte climatique (7 paliers d'humidité relative couvrant hautes humidités relatives, humidités relatives intermédiaires, faibles humidités relatives)	1 mois par palier