



Université de Lille

Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Multiéchelle (FR2016)

École Doctorale Science Pour l'Ingénieur Lille Nord-de-France

Année 2019

THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

Discipline : Génie Civil

présentée par :

Walaa ISSA

Modélisation du couplage thermohydrique dans les matériaux cimentaires

Soutenue publiquement le 12 décembre 2019 devant le jury :

K. Aït Mokhtar	Professeur, Université La Rochelle	Rapporteur
F. Lehmann	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Carcassès	Professeur, IUT Paul Sabatier, Université Toulouse III	Examineur (Président)
J.P. Carlier	Maître de conférences, Université de Lille, LaMcube	Examineur
N. Burlion	Professeur, Université de Lille, LaMcube	Directeur de thèse

*A mes parents,
A Hussein,
A Julia...*

Remerciement

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Multiéchelle (LaMcube) de l'Université de Lille. Je souhaiterais tout d'abord remercier son directeur, Monsieur Jean-Baptiste Colliat, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir veillé au bon déroulement de la thèse.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur Nicolas Burlion et l'encadrement de Monsieur Jean-Philippe Carlier. Je tiens à leur exprimer mes plus sincères remerciements pour leur confiance, leur implication, leur enthousiasme et leur soutien tout au long de ce travail. Je souhaiterais Particulièrement saluer l'investissement considérable de Monsieur Jean-Philippe Carlier qui était disponible tout au long de la thèse pour m'orienter et me guider.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Karim Aït Mokhtar et Monsieur François Lehmann d'avoir accepté de rapporter cette thèse, ainsi que Madame Myriam Carcassès pour son rôle d'examineurs. Leur intérêt porté à ce travail ainsi que leurs remarques et critiques m'ont permis de prendre du recul sur ces années de thèse.

Je souhaiterais également remercier mes proches et mes amies pour leur encouragement et leur grand soutien. De plus, je tiens à remercier Qier Wu pour sa collaboration et sa contribution à l'étude expérimentale de cette thèse.

Je souhaiterais adresser un merci très particulier à Saja, je n'y serai jamais arrivée sans toi, ton amitié a été plus qu'un soutien.

Je dois dire un grand MERCI à ma famille qui m'a soutenue, à ma sœur Zahraa et à mon frère Mahdi qui m'ont encouragé sans cesse, à mon neveu Jawad et à mes nièces Sara, Dana et Tala dont leur amour inconditionnel m'encourage toujours à avancer, et particulièrement à mes parents, Nasser et Khadije, qui m'ont donné le goût pour les études et m'ont permis de suivre la voie que j'ai choisie. Je vous suis éternellement reconnaissante !

Pour finir, je tiens à remercier énormément mon mari Hussein et ma fille Julia qui ont toujours été là pour moi, sans leur amour, leur patience et leur soutien inconditionnel, je n'aurais pas fini cette thèse. Je vous aime tellement !!

Résumé

L'évaluation et la prédiction de la durabilité des matériaux à base de ciment nécessitent la connaissance des isothermes de sorption à différentes températures. L'objectif de cette étude est de modéliser les isothermes de désorption des matériaux cimentaires et leur évolution en fonction de la température. Ce travail vise principalement à développer un modèle avec des paramètres reliés au type de matériau, à sa formulation, et à ses caractéristiques microstructurales, hydriques et thermodynamiques.

Le réseau poreux est divisé en deux parties principales en se basant sur l'état de l'eau présente : capillaire ou adsorbée. La première partie est la porosité capillaire constituée de deux modes poreux, les grands et les petits pores capillaires. La condensation capillaire lors de la désaturation est modélisée par le modèle de Kosugi bimodal, les paramètres sont déduits à partir des courbes de porosité par intrusion de mercure en considérant une distribution log normale de chaque mode de pores. La deuxième partie est la porosité d'adsorption constituée des micropores et de la couche adsorbée aux parois des pores capillaires, elle est fixée à partir de la porosité à l'eau et la porosité par intrusion de mercure en considérant également une distribution log normale des pores. Le processus de désorption de la couche adsorbée est modélisé par le modèle de BSB à trois paramètres. Le paramètre W_m est déduit à partir de la courbe de distribution fixée à différentes températures, il représente l'effet de la modification du réseau poreux et des propriétés de l'adsorbat avec la température. Les paramètres C et k représentent l'effet de la thermodynamique ; ils sont fixés pour chaque type de matériau à partir des données expérimentales, en considérant une évolution exponentielle en fonction de la température. La combinaison des deux modèles permet la prédiction des courbes d'isotherme de désorption des matériaux cimentaires aux températures modérées sans avoir recours au calage des paramètres. Des isothermes expérimentales sont réalisées pour la validation du modèle combiné.

Mots clés : Matériaux cimentaires, modélisation, isothermes de sorption, couplage thermo-hydrique, capillarité, adsorption, température

Abstract

The evaluation and prediction of the durability of cement-based materials require knowledge of sorption isotherms at different temperatures. The objective of this study is to model the isotherms of desorption of cementitious materials and their evolution as a function of temperature. This work is mainly devoted to the development of a model with parameters related to the type of material, its formulation and its microstructural, hydric and thermodynamic characteristics.

The porous network is divided into two main parts based on the condition of the water : capillary or adsorbed. The first part, the capillary porosity, consists of two porous modes, the large and small capillary pores. Capillary condensation during desaturation is modelled by the bimodal Kosugi model, the parameters being deduced from the mercury intrusion porosity curves considering a lognormal distribution of each pore mode. The second part is the adsorption porosity consisting of the micropores and the layer adsorbed to the walls of the capillary pores, it is fixed from the water porosity and the mercury intrusion porosity also considering a lognormal distribution of the pores. The desorption process of the adsorbed layer is modelled by the three-parameter BSB model. The parameter W_m is deduced from the distribution curve fixed at different temperatures, it represents the effect of the modification of the porous network and the properties of the adsorbate with temperature. The parameters C and k represent the effect of thermodynamics ; they are fixed for each type of material based on experimental data, considering an exponential evolution as a function of temperature. The combination of the two models allows the prediction of the isothermal desorption curves of cementitious materials at moderate temperatures without the need for parameter calibration. Experimental isotherms are performed for the validation of the combined model.

Keywords : Cementitious materials, modeling, sorption isotherms, thermo-hydric coupling, capillarity, adsorption, temperature

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	1
I ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1 LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES	7
1.1 Introduction	7
1.2 Le ciment	7
1.3 L'hydratation du ciment portland	8
1.4 Structure des hydrates formés	8
1.5 Porosité et distribution des Pores	10
1.6 État de l'eau dans les matériaux cimentaires	11
1.6.1 L'eau capillaire	11
1.6.2 L'eau adsorbée	12
1.6.3 L'eau chimiquement liée	12
1.7 Transfert d'humidité dans les matériaux cimentaires	12
1.7.1 Transfert par perméation	12
1.7.2 Transfert par diffusion	14
1.8 Caractéristiques hydriques des matériaux cimentaires	15
1.8.1 Séchage des matériaux cimentaires	15
1.8.2 Principe des isothermes de sorption	16
1.8.2.1 Types d'adsorption	16
1.8.2.2 Définition des isothermes de sorption	17
1.8.2.3 Classification des isothermes d'adsorption	18

2	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PHYSIQUE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES	21
2.1	Thermodynamique des milieux poreux	21
2.1.1	Premier principe de la thermodynamique	22
2.1.2	Deuxième principe de la thermodynamique	22
2.1.3	Fonctions thermodynamiques	23
2.1.4	Equilibre diphasique d'un corps pur	25
2.1.4.1	Les potentiels chimiques	25
2.1.4.2	Relation de Gibbs-Duhem	25
2.1.4.3	Relation de Clausius-Clapeyron	26
2.1.5	Pression de vapeur saturante de l'eau	28
2.1.6	Chaleur isostérique d'adsorption	29
2.2	Effet de la température sur les isothermes de sorption des matériaux poreux	30
3	MODÉLISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION	33
3.1	Introduction	33
3.2	Modèles pour la description des isothermes de sorption	33
3.2.1	Description du phénomène de capillarité	34
3.2.2	Description du phénomène d'adsorption	37
II	MODELISATION DU COUPLAGE THERMO HYDRIQUE	39
4	DONNÉES EXPÉRIMENTALES	41
4.1	Données expérimentales utilisées	41
4.2	Composition des matériaux	41
4.3	Porosité et Distribution des pores par intrusion de mercures	43
4.4	Isotherme de désorption	47
5	CONDENSATION CAPILLAIRE	51
5.1	Introduction	51
5.2	La loi de Kelvin Laplace	52
5.3	Modèle de Kosugi	55
5.3.1	Modèle de distribution log-normale à trois paramètres	56

5.3.2	Modèle de distribution log-normale à deux paramètres	57
5.4	Modèle de Kosugi bimodal	58
5.4.1	Modèle de SEKI	58
5.4.2	Distribution bimodale des pores capillaires	60
5.4.3	Réduction de la porosité par intrusion de mercure	60
5.4.3.1	Épaisseur de la couche d'eau adsorbée t	61
5.4.3.2	Porosité capillaire après réduction	63
5.4.3.3	Surface spécifique capillaire après réduction	65
5.4.4	Paramètres du modèle	66
5.4.4.1	Pression capillaire moyenne	67
5.4.4.2	Distribution des pores autour de la moyenne	69
5.4.4.3	La porosité ajustée	76
5.4.4.4	La surface spécifique ajustée	76
5.4.5	Influence de la température sur les paramètres	78
5.4.6	Comparaison avec les isothermes expérimentales	84
5.5	Modèle de Kosugi trimodal	87
5.5.1	Le réseau poreux dans les matériaux cimentaires	87
5.5.1.1	Trois modes de pores	87
5.5.1.2	Distribution de la porosité d'adsorption	88
5.5.2	Ajustement du modèle de Kosugi trimodal KT avec les isothermes expérimentales	89
5.5.2.1	Paramètres du modèle	89
5.5.2.2	Comparaison avec les isothermes expérimentales	92
5.5.3	Détermination des paramètres de la porosité d'adsorption à partir de la porosité expérimentale	95
5.5.3.1	Paramètres du modèle	95
5.5.3.2	Comparaison avec les isothermes expérimentales	101
5.5.4	Analyse des résultats	103
5.5.5	Conclusion	105
6	ADSORPTION MONO-MOLÉCULAIRE ET MULTIMOLÉCULAIRE	107
6.1	Introduction	107
6.2	Théorie de l'adsorption	108

6.2.1	Isotherme de Langmuir	108
6.2.2	Modèle de BET	110
6.2.3	Modèle de BSB	114
6.3	Modèle combiné	118
6.3.1	Modèle de Kosugi Bimodal KB aux grandes humidités relatives . .	118
6.3.2	Modèle de BSB aux faibles humidités relatives	119
6.3.3	Modèle combiné BSB-KB	121
6.3.3.1	Réseau poreux	121
6.3.3.2	La surface spécifique S_{spe} du réseau poreux	123
6.3.3.3	Détermination du paramètre W_m	125
6.3.3.4	Déterminations des paramètres \mathbf{C} et \mathbf{k} par ajustement . .	126
6.3.4	Comparaison avec les isothermes expérimentales	137
6.3.5	Analyse des résultats	141
6.3.6	Prédiction des isothermes de désorption des matériaux étudiés . .	142
6.4	Conclusion	146
	Conclusion Générale et perspectives	147
	Liste des Figures	151
	Liste des Tableaux	157
	Bibliographie	160
	Table des matières	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte

Les matériaux cimentaires, tels que les bétons et les ciments, sont très largement utilisés dans le domaine du génie civil, au sein des bâtiments, des ouvrages, des structures de stockage des déchets radioactifs et d'autres, étant donné leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre, leurs bonnes propriétés de résistance mécanique et leur durabilité.

La durabilité de ces matériaux, et donc des structures, est fortement influencée par la teneur en humidité dans le réseau poreux : tout d'abord, la présence d'eau dans les pores a un impact important sur la perméabilité des matériaux cimentaires et sur leur diffusivité vis-à-vis des espèces chimiques agressives auxquelles ils sont soumis. Le manque d'eau peut freiner d'autre part les réactions chimiques de carbonatation, les entrées de chlorure ou de sulfate, ainsi que les réactions alcali-granulat qui provoquent une dégradation endogène aux bétons. Les déformations retardées du béton, telles que le fluage et le retrait par séchage, qui peuvent induire des fissures, sont également provoquées par les échanges d'humidité avec l'environnement. Par conséquent, la détermination des propriétés de transfert d'eau dans le réseau poreux est la première étape pour l'évaluation de la durabilité des structures en matériaux cimentaires en contact avec l'atmosphère.

La détermination de la durée de vie des bétons a un grand intérêt dans plusieurs domaines du génie civil, notamment celui de stockage des déchets radioactifs. L'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (Andra) est officiellement chargée de la conception et de l'évaluation de la faisabilité et de la sûreté d'un dépôt à long terme pour les déchets nucléaires en milieu géologique profond. Cette évaluation doit prendre en compte les phénomènes physiques et chimiques dus à l'activité des déchets, ainsi que les processus en relation avec le comportement du milieu géologique. En particulier, la désaturation et la resaturation sont deux phénomènes qui vont se succéder. La ventilation dans les tunnels, durant la phase de la construction et l'exploitation de l'installation conduit à la désaturation des structures de stockage, suivi de la resaturation par l'eau, issue du milieu géologique, lors de la fermeture des alvéoles. En outre, une zone de stockage vise à stocker des déchets de niveau intermédiaire exothermiques : la température maximale dans les voûtes de déchets dangereux a été évaluée à environ 50°C avec un maximum ne dépassant pas 80°C. Par conséquent, l'identification de l'effet de la charge

thermique sur le processus de désaturation est essentielle pour la conception du stockage français.

L'analyse précédente montre que les expériences de désorption et d'absorption de vapeur d'eau à différentes températures modérées peuvent constituer un outil essentiel pour l'étude et l'évaluation de la durabilité des matériaux cimentaires. Par contre ces isothermes sont difficiles à obtenir expérimentalement à cause des contraintes du temps ainsi que l'incertitude des résultats obtenus, ce qui rend intéressant le développement d'un modèle qui permet la prédiction des isothermes ainsi que son évolution avec la température.

Objectif de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est de contribuer au développement d'un modèle physique qui peut décrire les isothermes de désorption des matériaux cimentaires en se basant sur les propriétés du matériau sans avoir recours au calage et qui peut prédire l'évolution de cet isotherme avec la température.

Ce travail de recherche vise à :

1. Développer un modèle physique qui prend en considération les deux phénomènes principaux dans le milieu poreux, la capillarité et l'adsorption, en combinant deux modèles appropriés de la littérature.
2. Relier les paramètres du modèle développé aux propriétés physiques et thermiques du matériau et du liquide existant dans le réseau poreux considéré comme étant l'eau pure : la porosité à l'eau, la porosité par intrusion de mercure, la masse volumique du matériau, la masse volumique de l'eau, la tension interfaciale de l'eau en contact avec l'air, la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, la chaleur d'adsorption entre deux couches adsorbées, la chaleur de condensation de l'eau.
3. Valider le modèle développé à partir des isothermes expérimentales réalisées à 40 et à 60°C.

Structure du manuscrit

Cette thèse comporte deux parties, la première partie est une analyse bibliographique composée de trois chapitres. Le premier chapitre aborde en détail les caractéristiques microstructurales, physico-chimiques et hydriques des matériaux cimentaires. Le deuxième chapitre se focalise sur la thermodynamique du milieu poreux et ses différents principes et notions utiles pour la modélisation de l'effet de la température sur les isothermes de sorption. Le troisième chapitre est dédié à une synthèse des modèles empiriques et physiques présents dans la littérature pour la description des isothermes de sorption dans les

matériaux poreux.

La deuxième partie détaille la modélisation du couplage thermo hydrique dans les matériaux cimentaires, elle se compose de trois chapitres. Le premier chapitre présente les données expérimentales des matériaux cimentaires qui seront utilisés pour le calage des paramètres du modèle combiné, il détaille la composition des matériaux, leurs porosités ainsi que les isothermes expérimentales de chaque type de matériaux aux températures modérées de 20, 50 et 80°C. Le deuxième chapitre décrit la modélisation de la condensation capillaire dans les pores capillaires du réseau poreux par le modèle de Kosugi bimodal dont les paramètres sont déterminés à partir de la porosité par intrusion de mercure, ensuite une fixation de la distribution de la microporosité est proposée pour chaque matériaux en se basant sur la porosité mesurée à l'eau. Le troisième chapitre décrit la modélisation du phénomène d'adsorption sur les parois des pores capillaires et dans la micro porosité par le modèle de BSB à trois paramètres dont la fixation en fonction des caractéristiques du matériau et de la température nécessite un calage du modèle combiné avec les données expérimentales de la littérature. Après la fixation des différents paramètres du modèle combiné en fonction du type de matériau et de la température, les isothermes à températures intermédiaires de 40 et 60°C seront prédites et comparées avec des isothermes expérimentales dans le but de valider le modèle.

Finalement, la partie conclusion générale et perspectives présente les principales conclusions tirées de ce travail avec une mise en perspectives des résultats et des réflexions développées au cours de ce travail de recherche.

Première partie

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéressera aux caractéristiques microstructurales, physico-chimiques et hydriques des matériaux cimentaires pour apporter des rappels sur les éléments concernant le transfert d'humidité au sein des matériaux cimentaires et de mieux comprendre le principe des isothermes de sorption de vapeur d'eau.

1.2 Le ciment

Le clinker, issu de la cuisson et du broyage d'un mélange d'argiles et de calcaires, est le matériau de base pour la préparation des ciments. Les clinkers peuvent avoir des compositions variables, les oxydes principaux sont toujours les mêmes : la chaux (CaO), la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et la ferrite (Fe_2O_3). Nombreux ajouts peuvent entrer dans la préparation des ciments. Ces composés, en présence de clinker et d'eau, réagissent et modifient la composition du ciment hydraté modifiant par conséquence leurs propriétés chimiques et physiques. Parmi ces ajouts on cite :

Les cendres volantes ont pour origine le dépoussiérage des centrales thermiques fonctionnant au charbon. On distingue deux types de cendres volantes en fonction de leur nature chimique, siliceuses ou calciques.

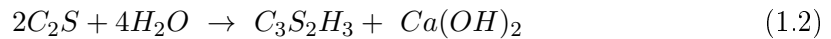
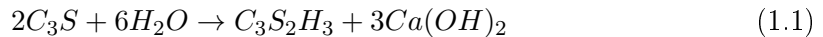
les laitiers de hauts fourneaux proviennent de la trempe des scories des hauts fourneaux de fonderies.

les fumées de silice sont issues de l'industrie du silicium et sont constituées à plus de 95% de silice.

1.3 L'hydratation du ciment portland

Le ciment est constitué des phases anhydres qui vont s'hydrater en présence d'eau, un ensemble de réactions d'hydratation auront alors lieu.

Au contact de l'eau, les phases anhydres du clinker, matériau de base du ciment portland, notamment les silicates tricalciques (C_3S) et bicalciques (C_2S), se dispersent en solution aqueuse pour donner différents ions tels que Ca^{2+} , OH^- , $SiO_4H_2^+$, $SiO_4H_3^-$, $SiO_7H_4^+$. Une fois que leur seuil de solubilité est atteint, ces anhydres se combinent en molécules hydratées par précipitation puis nucléation. Ces réactions sont exothermiques car elles mettent en jeu beaucoup d'énergie. La pâte fraîche obtenue se présente comme un système dispersé de grains de silicates [1, 2]. Les équations 5.5 et 1.2 représentent les réactions chimiques produites durant l'hydratation et donnant les composés hydratés du matériau, selon [3]. Dans le cas de ciments mélangés, les réactions sont identiques, seules les proportions ou certaines stoechiométries des hydrates formés vont changer.



Les deux hydrates principalement formés sont les Silicates de Calcium Hydratés de la forme $C_3S_2H_3$, notés « CSH » et la Portlantide de la forme $Ca(OH)_2$ notés « CH ». D'autres composés mineurs sont également formés durant l'hydratation, tels que les hydroxydes d'aluminium, les aluminates de calcium hydratés ou l'ettringite [1].

Dans le but de favoriser la maniabilité à l'état frais, la quantité d'eau apportée durant la fabrication du matériau est généralement supérieure à la quantité utile à l'hydratation complète du ciment. Cependant, avec l'avancement de l'hydratation, le cheminement de l'eau jusqu'aux phases anhydres est gêné par les hydrates déjà formés. Ainsi, même si elle ralentit considérablement, l'hydratation se poursuit dans la microstructure du matériau par diffusion de l'eau.

La quantité d'eau est généralement rapportée à la quantité de ciment par le rapport Eau sur Ciment (E/C). Plus le matériau présente un E/C faible, plus sa matrice cimentaire est dense et présente moins de pores. De ce fait, le rapport E/C est un paramètre qui influence la microstructure se formant durant l'hydratation [4, 2].

1.4 Structure des hydrates formés

Actuellement, la structure des C-S-H est encore mal décrite et détaillée. Généralement, on qualifie les C-S-H de « gel C-S-H », faisant référence à son faible degré de cristallinité et à la présence d'eau dans les molécules [1]. Plusieurs modèles ont été développés pour la représentation de la molécule de C-S-H parmi lesquelles le modèle de

Jennings représentant la molécule de C-S-H par trois feuillets lamellaires formant un globule retenant l'eau, comme le montre la figure 1.1 [5, 6, 7].

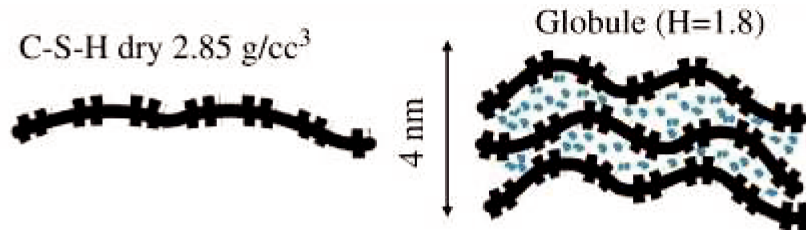


FIGURE 1.1 – Molécule de $C - S - H$ d'après le modèle de Jennings [5] (cité par [8])

En outre, on peut citer le modèle de Feldman et Sereda [9] qui considère que la molécule de C-S-H se compose d'un assemblage structural de plusieurs feuillets lamellaires dans lesquels l'eau y est retenue par des liaisons hydrogène comme le montre la figure 1.2.

- × Eau inter-feuillet
- Eau adsorbée sur les surfaces
- Feuillet de CSH
- A Soudures ou liaisons inter-particulaires

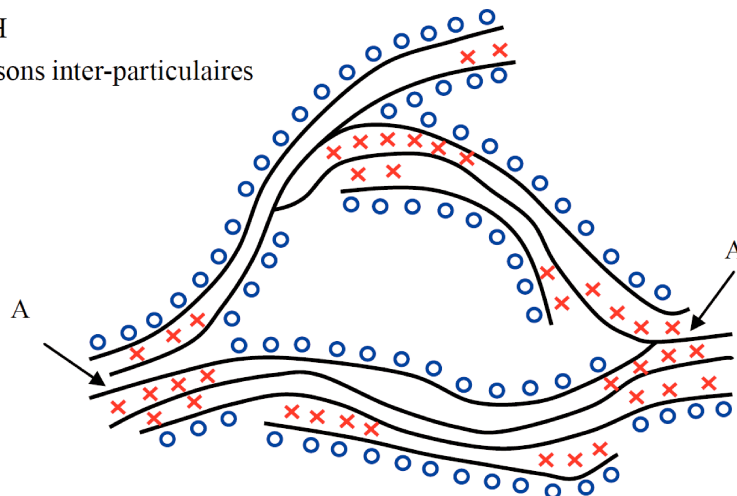


FIGURE 1.2 – Molécule de $C - S - H$ d'après le modèle de Feldman et Sereda [9] (cité par [1, 10])

Malgré les différents modèles existant, il est encore difficile de déterminer la structure des C-S-H. Cependant, il est certain que des transports d'eau ont lieu à cette échelle, pouvant conduire à des déformations irréversibles.

Dans la pâte de ciment, les C-S-H assurent l'essentiel des propriétés mécaniques. En effet, l'arrangement en structures plus ou moins organisées de ces hydrates donne à l'échelle macroscopique une matrice cimentaire mécaniquement résistante [8].

1.5 Porosité et distribution des Pores

La pâte de ciment durcie est une structure poreuse multimodale continue, le tableau 1.1 montre une classification simplifiée des différents modes poreux complétée par la figure 1.3 [11, 12], HR_{sat} dans le tableau correspond à l'humidité relative en dessous de laquelle les pores sont complètement désaturés calculée à partir des équations de Laplace et de Kelvin.

TABLE 1.1 – Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon le modèle de Jennings et Tennis [11] (cf. figure 1.3) [12]

Nature des pores	Diamètres	$HR_{sat}(\%)$	Description
Bulle d'air	0,1 – 1mm	-	Bulles quasi-sphériques
Pores capillaires (1)	0,05 – 10 μm	98	Grands capillaires
Pores capillaires (2)	0,01 – 0,05 μm	90	Petits capillaires
Open-gel (3)	0,001 – 0,01 μm	20	Pores dans les C-S-H LD
Dense-gel (4)	0,0012 μm	0	Pores dans les C-S-H HD
mono-layer (5)	< 0,0005 μm	0	Pores intra-globule

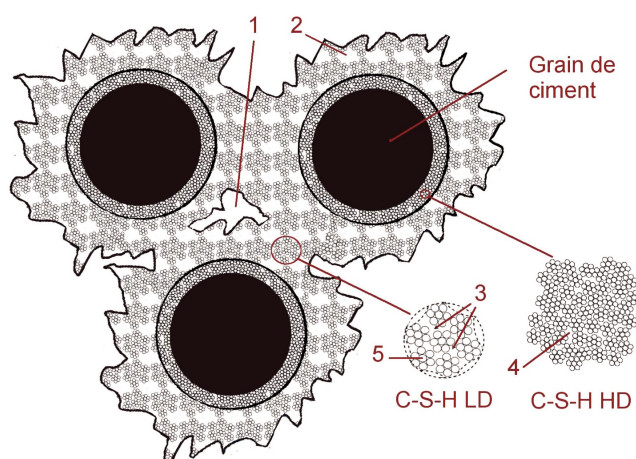


FIGURE 1.3 – Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis [11] tiré de [13] (cf. tableau 1.1)

Selon le modèle de Jennings et Tennis [11], les Pores sont classifiés en trois catégories :

1. **Les bulles d'air** : ce sont les plus gros pores de diamètre supérieur à $0,1mm$ dus aux inclusions d'air occlus lors du malaxage ou d'air entraîné par des adjuvants (entraîneur d'air), ils ont un rôle important dans la résistance du béton lors des cycles de gel-dégel, jouant le rôle de vase d'expansion lors du changement d'état de l'eau des pores en glace. Étant donné leur taille importante, ils ne sont jamais saturés en eau et sont donc peu importants au regard des transferts hydriques [1]. Néanmoins, combinés avec des fissures, ces pores peuvent tout de même rendre le matériau plus vulnérable aux attaques du CO_2 en facilitant sa diffusion [12].
2. **Les pores capillaires** : ce sont les pores de diamètre compris entre $10nm$ et $10\mu m$ dus au surplus d'eau de gâchage qui ne participe pas à l'hydratation et reste sous forme liquide. La taille et le nombre de ces pores capillaires sont ainsi fortement dépendants du rapport E/C initial. Plus ce rapport est élevé, plus les pores capillaires seront nombreux. Ils sont détectables par porosimétrie par intrusion de mercure et observables en microscopie électronique à balayage.
3. **Les pores de gel** : ce sont les pores les plus fin de diamètre inférieur à $10nm$, ne sont pas observables en microscopie électronique à balayage. Ils sont classés en deux gammes principales selon Diamond et al. [14, 15] : Les grands pores des C-S-H ouverts (open-gel) de diamètre compris entre $1nm$ et $10nm$, existant dans le gel des C-S-H externes (LD) dont la porosité totale est estimée à 28 % et Les pores des C-S-H plus petits, de taille caractéristique de l'ordre de $1nm$, existant dans le gel des C-S-H de haute densité (HD) [1, 16, 17].

Étant donné la continuité de la structure poreuse, le classement entre la porosité capillaire et la porosité du gel est parfois un choix arbitraire vu la difficulté de différencier un petit pore capillaire d'un gros pore de gel.

1.6 État de l'eau dans les matériaux cimentaires

L'eau, présente dans les matériaux cimentaires, joue un rôle essentiel dans leur comportement mécanique, tels que la résistance, le retrait de dessiccation et la fissuration, ainsi que sur leur durabilité. En outre, l'eau est un outil essentiel qui favorise la circulation des différentes particules à travers le réseau poreux du matériau. L'eau se présente dans les matériaux cimentaires sous différents états : capillaire, adsorbée et chimiquement liée [1, 18].

1.6.1 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. Ces pores résultent principalement de l'eau présente entre les grains de ciment,

qui est consommée au fur et à mesure de la progression de l'hydratation pour former des hydrates. Cette partie de l'eau est considérée comme libre et évaporable par un séchage à 105 °C en étuve.

1.6.2 L'eau adsorbée

L'eau se trouve également sous forme adsorbée à la surface des C-S-H et entre les feuillets des particules (eau inter-feuillets), due aux forces intermoléculaires de Van der Waals (adsorption physique pure) et des forces électrostatiques (liaisons hydrogènes), comme le montre la Figure 1.2. L'eau adsorbée sur les surfaces externes des lamelles est une eau simplement ou doublement liée par des liaisons hydrogènes, elle 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 [19].

1.6.3 L'eau chimiquement liée

Cette forme de l'eau est intégrée chimiquement avec les hydrates C-S-H lors des réactions d'hydratation. Cette partie de l'eau n'est pas évaporable, sauf en subissant un puissant séchage à des températures élevées, ce qui modifie de manière irréversible la nature même des hydrates.

1.7 Transfert d'humidité dans les matériaux cimentaires

Deux modes de transport de l'humidité dans le réseau poreux des matériaux cimentaire peuvent avoir lieu : Le transfert par perméation et le transfert par diffusion.

1.7.1 Transfert par perméation

La perméation désigne l'écoulement d'un fluide sous gradient de pression à travers un matériau. Elle est gouvernée par la relation de Darcy qui définit le débit d'écoulement Q dans un milieu poreux de section S et de longueur L selon l'équation 1.3, sous l'hypothèses que le fluide n'interagit pas avec le milieu environnant et que le régime d'écoulement est laminaire :

$$\vec{Q} = k \times S \times \frac{\Delta P}{\rho g L} \quad (1.3)$$

Avec Q le débit volumique en (m^3/s), K la perméabilité en (m/s); ΔP la variation de pression; ρ la masse volumique en (kg/m^3); g la gravité en (m/s^2); S la section en (m^2) et L la longueur en (m).

Influence de la composition

La perméabilité d'un béton est conditionnée par différents paramètres de composition. La présence de granulats modifie la microstructure du matériau avec les auréoles de transition, où la porosité est localement plus élevée. De plus, le rapport E/C conditionne la porosité du matériau, et par voie de conséquence la perméabilité. La diminution du rapport E/C donne un matériau à porosité réduite avec des rayons de pores plus faibles provoquant ainsi une baisse de la perméabilité [20]. D'autre part, la perméabilité au gaz d'un béton est également dépendante de la saturation du matériau : une quantité d'eau importante dans la microstructure du matériau gêne le passage du gaz, réduisant ainsi sa perméabilité [21]. La perméabilité est également influencée par la nature du ciment utilisé. La réaction pouzzolanique, engendrée par les additions, affine la distribution de porosité du matériau. Cependant cet effet n'améliore pas forcément la perméabilité. Les cendres volantes diminuent la perméabilité, cependant les laitiers l'augmentent. La cinétique de la réaction pouzzolanique de chacun des composés pourrait expliquer ces différences de perméabilité [8].

Influence de la température

La perméabilité dans le réseau poreux est dépendante de la température. En effet, l'élévation de température change les caractéristiques des différentes phases du matériau, la dilatation des fluides est caractérisée par des changements de viscosité et de masse volumique. L'évaporation de l'eau, engendrée par la hausse de température, fait décroître la masse volumique et la viscosité de l'eau liquide. Ainsi, une proportion plus importante de vapeur d'eau prend place dans le réseau poreux, ce qui modifie la perméabilité. Les figures 1.4 et 4.2 montre l'évolution de la viscosité de l'eau en fonction de la température (les valeurs proviennent de [22]) ainsi que la variation de la masse volumique de l'eau liquide en fonction de la température [23] respectivement.

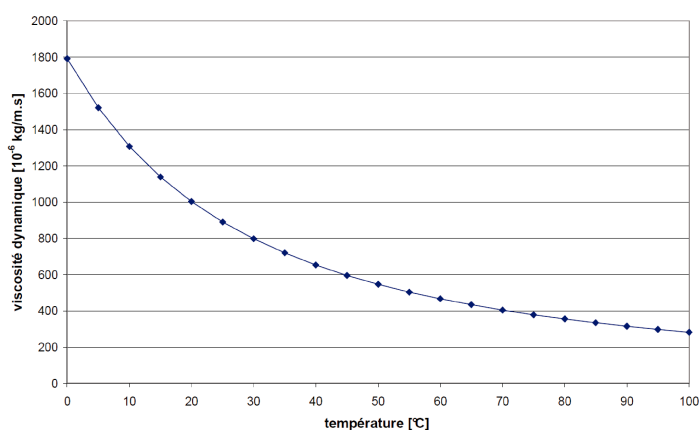


FIGURE 1.4 – Évolution de la viscosité de l'eau en fonction de la température

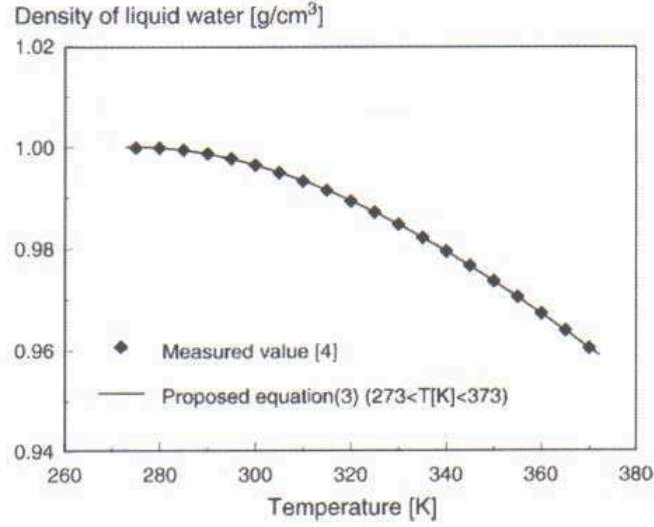


FIGURE 1.5 – Variation de la masse volumique de l’eau liquide en fonction de la température [23]

En outre, la phase solide du matériau est également affectée par la hausse de température, à cause de la microfissuration thermique induite. En effet, La hausse de température augmente la porosité totale des matériaux, ouvrant ainsi de nouveaux chemins de perméation [24, 25].

1.7.2 Transfert par diffusion

La diffusion désigne le processus de transport d’un constituant dans un milieu donné sous l’effet de gradients de concentration. Le fluide tend à se déplacer depuis un endroit de plus haute densité vers un endroit de moindre densité. Le flux, proportionnel au gradient de concentration, s’écrit d’après la première loi de Fick donné par l’équation suivante :

$$\vec{J} = -D \vec{\text{grad}} c \quad (1.4)$$

Avec J le flux massique de fluide diffusant par unité de temps et de surface ($kg/m^2.s$), D la diffusivité en m^2/s et c la concentration en fluide diffusant en kg/m^3 .

Lors du processus de désorption dans les matériaux cimentaire, c’est la diffusion de la vapeur d’eau dans la phase gazeuse (l’air considéré comme un gaz parfait) d’un milieu poreux non saturé qui intervient. La loi de Fick s’écrit alors :

$$\vec{J}_v = -D_v \frac{M_v}{RT} \vec{\text{grad}} p_v \quad (1.5)$$

Avec D_v la diffusivité de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse en m^2/s .

1.8 Caractéristiques hydriques des matériaux cimentaires

1.8.1 Séchage des matériaux cimentaires

L'eau contenue dans le réseau poreux sous différentes formes cités précédemment est en équilibre avec les conditions ambiantes dans lesquelles se trouve le matériau : pression, humidité relative et température. Une modification de l'une de ces conditions peut entraîner des transferts hydriques. A température et à pression constante, le changement d'humidité relative entraîne le séchage des matériaux cimentaires. Selon sa valeurs, différents mécanismes physiques parviennent dans les transferts d'eau dans le matériau comme le montre la figure 1.6 [1] :

Aux fortes humidités relatives (1)

A l'état totalement saturé du matériau cimentaire, tout le réseau est rempli d'eau liquide en phase capillaire continue. Dès que les pores se désaturent en surface, un écoulement capillaire s'établit depuis l'intérieur vers l'extérieur du système poreux. Ainsi, le transfert en phase liquide, provoqué par les forces capillaires, est prépondérant au tout début du séchage, tant que la phase capillaire reste continue et que la perméabilité à l'eau liquide est encore relativement forte : c'est la pression capillaire qui gouverne les mouvements d'eau.

Aux humidités relatives intermédiaires (2)

A mesure que l'humidité relative décroît, la continuité de la phase liquide n'est plus assurée, seuls les pores de faible diamètre possèdent encore de l'eau à l'état condensé. L'eau est donc présente sous forme liquide et gazeuse au sein du réseau poreux, et est donc soumise à des processus d'évaporation-condensation qui assure le transport diffusif de l'eau vers l'extérieur. L'interaction entre la phase vapeur et la phase liquide dans les phénomènes de transfert est difficile à modéliser. Certains auteurs prétendent que les pores condensés sont des obstacles à la diffusion de vapeur [26], d'autres propose que les îlots capillaires jouent un rôle de relais ou de "court-circuit" dans cette diffusion [27].

Aux faibles humidités relatives(3 et 4)

Aux faibles humidités relatives (3), le transfert en phase gazeuse est dominant. Un film liquide, de quelques molécules d'épaisseur, est adsorbé sur la surface solide. En plus de la diffusion gazeuse, une migration des molécules d'eau du film appelée migration du film adsorbé ou "diffusion surfacique" a lieu [28, 29].

Aux humidités relatives les plus basses (4), lorsque l'eau condensée n'est plus présente que sous la forme d'une couche monomoléculaire adsorbée, le seul transfert possible est une diffusion gazeuse.

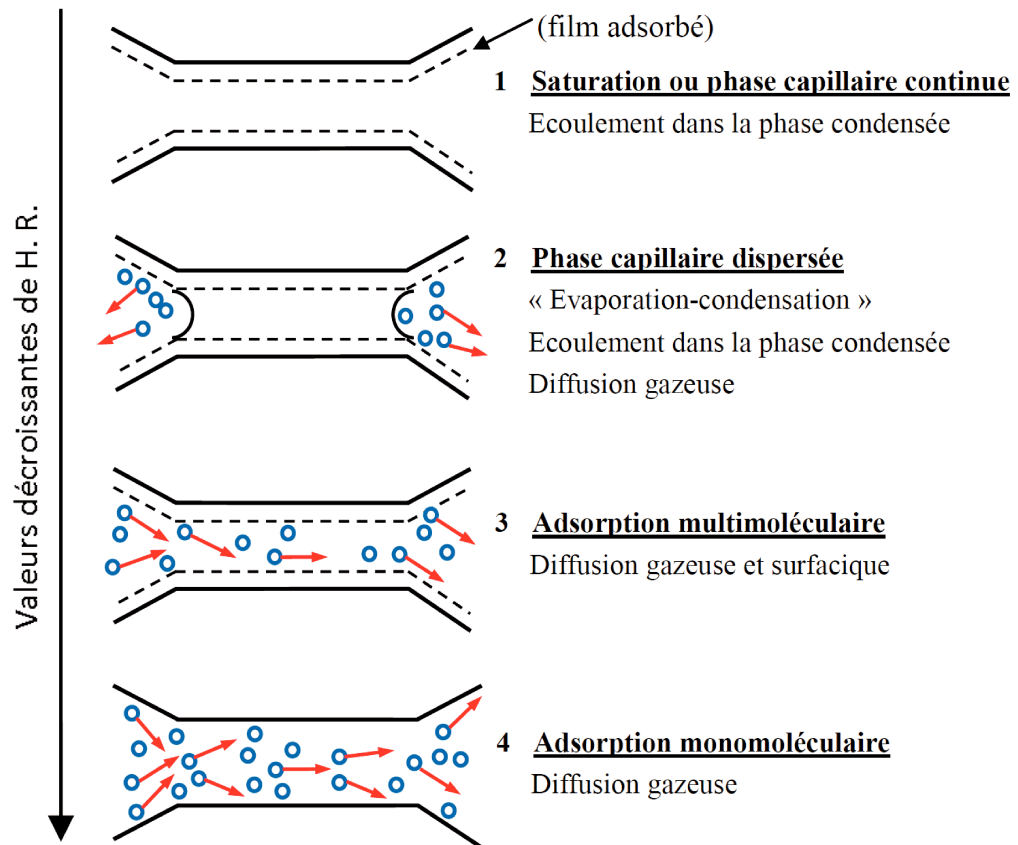


FIGURE 1.6 – Illustration des quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique, suivant l'humidité relative de l'air ambiant [1]

1.8.2 Principe des isothermes de sorption

1.8.2.1 Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

L'adsorption physique

L'adsorption physique (physio-sorption) ou l'adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée, l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. Ce phénomène, contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. L'adsorption physique croît avec la surface spécifique de l'adsorbant, elle est favorisée par une baisse de la température et un accroissement de l'humidité relative.

L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou l'adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors une formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

Le tableau 1.2 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

TABLE 1.2 – Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Caractéristiques	Physio-sorption	Chimio-sorption
Type de liaison	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption	50 <i>kJ/mol</i>	100 à 500 <i>kJ/mol</i>

1.8.2.2 Définition des isothermes de sorption

Le séchage des matériaux cimentaire implique des gradients de teneur en eau importants qui peuvent être mis en évidence par des expérience de sorption isotherme où l'humidité relative HR est contrôlée, alors que le degré de saturation S_w ou la teneur en eau W sont mesurées.

A une température donnée T et à l'équilibre, les courbes $HR = HR(S_w)$ ou $HR = HR(W)$ représentent les isotherme de sorption déterminant la quantité d'eau évaporable en fonction de l'humidité relative externe. Ces courbes sont notées "isotherme d'adsorption" dans le cas où elles ont été déterminées en partant d'un état sec, en augmentant

l'HR, et "isotherme de désorption" dans le cas contraire. La comparaison des isothermes obtenues en adsorption et en désorption met en évidence l'existence d'une importante hystérésis entre les deux courbes liée à la condensation capillaire dans une structure de pore complexe : elle peut être expliquée par l'effet de "bouteille d'encre" et par l'interconnectivité de pores de diamètres différents [30, 31].

1.8.2.3 Classification des isothermes d'adsorption

La classification formulée par l'I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) est présentée dans la Figure 1.7, en tenant compte de la forme des isothermes [32]. Une classification de 6 types d'isothermes est proposée [33] :

L'isotherme d'adsorption du type I : Ce type, appelé aussi isotherme de Langmuir, correspond à l'adsorption sur un matériau microporeux dont les diamètres de pores sont inférieurs à $2nm$ qui ne peuvent contenir qu'une seule épaisseur de molécules d'eau. Dans ce cas, il n'existe qu'une adsorption monomoléculaire après laquelle le solide est saturé d'où le long palier horizontal de l'isotherme, aucune adsorption supplémentaire n'a lieu lorsque l'HR augmente.

L'isotherme d'adsorption du type II : Ce type correspond aux matériaux non poreux ou macroporeux, il est caractérisé par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée avec la pression relative. Il correspond à une adsorption monomoléculaire puis multimoléculaire, la couche d'eau adsorbée croît notablement à forte HR.

L'isotherme d'adsorption du type III : Ce type est très rare, différent de celle de type II par un inversement de courbure du début de l'isotherme, interprété par une très faible chaleur d'adsorption, très peu supérieur à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

L'isotherme d'adsorption du type IV : Ce type correspond aux matériaux mésoporeux dans lesquels une condensation capillaire se produit après l'adsorption multimoléculaire. Il a alors la même allure que celle de type II pour les humidités relatives les plus faibles attribuée à une adsorption monomoléculaire puis multimoléculaire. Il est caractérisée ensuite par un palier de saturation aux hautes humidités relatives. Il présente un domaine d'hystérésis significatif entre les courbes d'adsorption et de désorption.

L'isotherme d'adsorption du type V : Ce type est beaucoup plus rare, il diffère du type IV uniquement aux pressions relatives les plus faibles ce qui correspond à une très faible chaleur d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption du type VI : Ce type est rare, il se caractérise par des marches qui traduisent la formation de couches adsorbées l'une après l'autre à la surface du matériau.

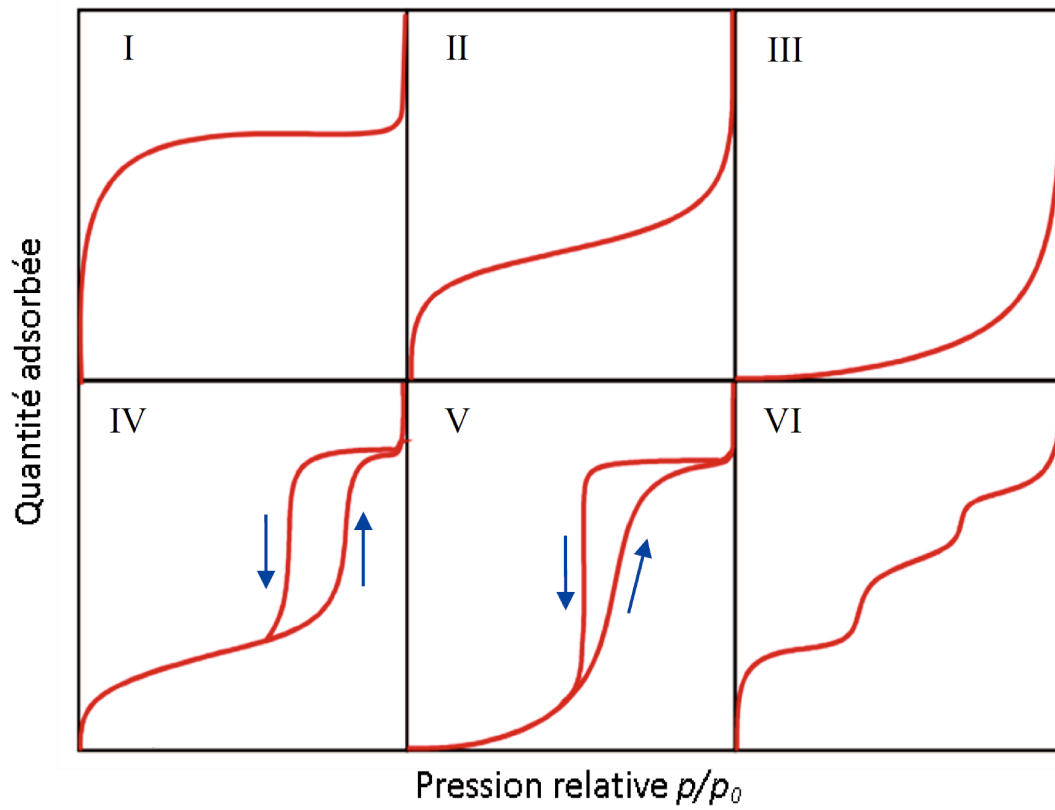


FIGURE 1.7 – Les six principaux types d'isothermes selon la classification I.U.P.A.C

CHAPITRE 2

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PHYSIQUE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

2.1 Thermodynamique des milieux poreux

Dans les chapitres suivants, l'étude des équilibres dans le milieu poreux nécessite de faire appel à plusieurs aspects de la thermodynamique incluant particulièrement la physique des interactions moléculaires et la mécanique statistique.

Toute masse matérielle est un ensemble de molécules en mouvement totalement désordonné dans les états fluides ou limité à une vibration autour d'une position d'équilibre de chaque molécule ou atome dans le système dans l'état solide, une énergie cinétique moléculaire est alors associée à ce mouvement. Pour le système thermodynamique composé d'un très grand nombre de molécules, cette énergie est l'une des deux composantes de l'énergie interne du système donnée par : $U = \sum E_{(cin,micro)} + \sum E_{(pot,micro)}$. La deuxième composante $E_{(pot,micro)}$ est l'énergie potentielle d'interaction microscopique qui peut être assimilée aux énergies de liaison chimique et aux énergies d'interactions entre les nucléons. A l'échelle macroscopique, l'énergie globale est donnée par $E_{globale} = U + E_{(cin,macro)} + E_{(pot,macro)}$.

La thermodynamique analyse les transformations affectant toutes les formes d'énergies impliquées dans l'évolution d'un système, elle repose sur deux lois. La première loi exprime la conservation de l'énergie en considérant toutes ses formes possibles. La deuxième loi établit l'irréversibilité des phénomènes physiques, en particulier lors des échanges thermiques. Appliquées à un système particulier, ces lois impliquent les variables caractérisant son état d'énergie interne et fournissent finalement le cadre approprié pour formuler les équations constitutives régissant son évolution [34].

2.1.1 Premier principe de la thermodynamique

Dans un système fermé, qui n'échange pas de matière avec l'extérieur et où ne se produit aucune réaction chimique, l'énergie interne s'échange avec l'extérieur sous deux formes : le travail et la chaleur. L'équivalence énergétique de la chaleur et du travail constitue le premier principe de la thermodynamique qui s'annonce comme suit :

"Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur par transfert thermique (chaleur) et par transfert mécanique (travail)."

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{(cin,macro)} + \Delta E_{(pot,macro)} = Q + W \quad (2.1)$$

Les systèmes thermodynamiques sont au repos à l'échelle macroscopique d'où :

$$\Delta E = \Delta U = Q + W \quad (2.2)$$

Le transfert thermique de chaleur Q en *joule* est le transfert d'énergie microscopique désordonnée entre deux corps physiques qui peut avoir lieu par conduction au sein du système sans déplacement de matière, par convection dû au déplacement de molécules de différentes températures ou par rayonnement thermique émis par le corps. Le transfert mécanique W en *joule* est le transfert ordonné d'énergie entre un système et le milieu extérieur provenant de l'énergie cinétique d'agitation moléculaire et de l'énergie potentielle d'interaction. Le travail des forces de pression extérieures reçu par un système thermodynamique dont le volume varie de dV est donné par l'équation 4.3, lors d'une transformation réversible, la pression extérieure est constamment égale à la pression intérieure du système $P_{ext} = P_{int} = P$.

$$dW_{fp} = -P_{ext}dV \quad (2.3)$$

2.1.2 Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique est un principe d'évolution qui introduit la notion d'irréversibilité des phénomènes physiques, en particulier lors des échanges thermiques. Il introduit la fonction d'état entropie S et s'annonce comme suit :

"Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie."

$$\Delta S_{globale} = S_{crée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \quad \begin{cases} > 0 & \text{si la transformation est irréversible} \\ = 0 & \text{si la transformation est réversible} \end{cases} \quad (2.4)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique peut être exprimé également par l'inégalité de Clausius qui a montré que le rapport Q/T où Q est la quantité de chaleur reçue par un système thermodynamique et T sa température thermodynamique est inférieur ou égal à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, notée S , et dont l'unité est le joule par Kelvin (J/K) et qui peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique.

$$\Delta S_{sys} = S_{créée} + S_{échangée} \geq \frac{Q}{T} \quad (2.5)$$

Avec $S_{échangée} = S = Q/T$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur et $S_{créée} \geq 0$ est l'entropie créée égale à zéro dans le cas d'une transformation réversible.

La chaleur échangée avec l'extérieur dans le cas d'une transformation réversible est reliée alors avec l'entropie S et la température T par l'équation 2.6 :

$$dQ = TdS \quad (2.6)$$

La température et la chaleur sont toutes deux reliées à l'agitation désordonnée des molécules : comme déjà définie, la chaleur est le transfert de l'agitation thermique des particules au niveau microscopique alors que la température est une grandeur macroscopique qui est le reflet statistique des énergies cinétiques des particules à l'échelle microscopiques. Un système dont les particules sont statistiquement plus agitées présentera alors une température d'équilibre, définie à l'échelle macroscopique, plus élevée.

Les échanges réversibles d'énergie d'un système fermé avec l'extérieur s'expriment alors par l'équation 2.7 :

$$dU = -PdV + TdS \quad (2.7)$$

2.1.3 Fonctions thermodynamiques

D'autres fonctions d'état de nature énergétique sont définies parmi lesquelles l'enthalpie H , l'énergie libre de Helmholtz F et l'enthalpie libre de Gibbs G . La définition de ces fonctions découle des deux principes de la thermodynamique et particulièrement du second, introduisant l'existence de l'entropie, qui s'expriment sous différentes formes.

L'enthalpie L'enthalpie H en *Joule* est l'énergie totale d'un système thermodynamique, c'est la somme de l'énergie interne du système et du travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume :

$$H = U + PV \quad (2.8)$$

Sa forme différentielle donnée par l'équation 2.9 représente la chaleur échangée réversiblement par le système sous pression constante. Une variation d'enthalpie positive correspond à une réaction endothermique, le système adsorbe de la chaleur, alors qu'une variation négative correspond à une réaction exothermique, le système libère de la chaleur.

$$dH = dU + PdV = TdS \quad (2.9)$$

L'énergie libre de Helmholtz L'énergie libre de Helmholtz F en *Joule* est une fonction d'état extensive donnée par :

$$F = U - TS \quad (2.10)$$

Sa forme différentielle donnée par l'équation 2.11 représente le travail qui peut être échangé réversiblement par le système à température constante.

$$dF = dU - TdS = -PdV \quad (2.11)$$

L'enthalpie libre de Gibbs L'enthalpie libre de Gibbs G en *Joule* est une fonction d'état introduite par Willard Gibbs pour réunir les trois critères de spontanéité : la diminution de l'énergie, la température élevée pour les réactions endothermiques et basse pour les réactions exothermiques et la tendance vers le désordre ($\Delta H - T\Delta S_{sys} \leq 0$). Elle est donnée par :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.12)$$

Sa forme différentielle donnée par l'équation 2.13 se réfère aux deux variables intensives P et T , G est alors la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température T et à pression P constantes.

$$dG = VdP - SdT \quad (2.13)$$

La relation de Maxwell donnée par l'équation 2.14 dérivant de la différentielle de l'enthalpie libre G (2.13) où T et P sont des variables indépendantes permet de relier des grandeurs mesurables avec l'entropie S , qui ne peut pas être mesurée directement :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.14)$$

2.1.4 Equilibre diphasique d'un corps pur

Dans un milieu poreux, l'équilibre liquide-vapeur est un état dans lequel un liquide (l) coexiste en équilibre chimique avec sa vapeur en phase gazeuse (g). L'étude de cet équilibre est importante dans la suite pour la modélisation du couplage thermohydrigue et notamment le phénomène d'adsorption sur les parois des pores.

2.1.4.1 Les potentiels chimiques

En thermodynamique, le potentiel chimique d'une espèce chimique i correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles n_i) de cette espèce dans ce système. C'est une notion étroitement liée au deuxième principe de la thermodynamique qui permet notamment l'étude du phénomène de diffusion de la matière, des systèmes thermodynamiques ouverts et des systèmes réactionnels et de définir les conditions d'équilibre des phases d'un corps. Pour un mélange de N constituants, la variation d'énergie peut s'écrire :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.15)$$

Le potentiel chimique en tant que dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique peut ainsi être défini de diverses façons équivalentes données par l'équation 2.16, il a la dimension d'une énergie molaire mesurée en J/mol :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.16)$$

2.1.4.2 Relation de Gibbs-Duhem

Le potentiel chimique est lié de façon particulière à l'enthalpie libre G , car il s'agit du seul potentiel thermodynamique dont le potentiel chimique est la grandeur molaire partielle :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.17)$$

Avec \bar{G}_i est l'enthalpie libre molaire partielle tel que $G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i$ d'où l'identité d'Euler pour l'enthalpie libre est donnée par :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.18)$$

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit alors sous deux formes données par les équation suivantes :

$$dG = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

En identifiant les différents termes des équations 2.19 et 2.20, on obtient la relation de Gibbs-Duhem donnée par :

$$VdP - SdT = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i \quad (2.21)$$

2.1.4.3 Relation de Clausius-Clapeyron

Dans le cas d'équilibre liquide-vapeur, les potentiels chimiques μ_i du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\begin{aligned} \mu^l &= \mu^g \\ \mu^l + d\mu^l &= \mu^g + d\mu^g \\ d\mu^l &= d\mu^g \end{aligned} \quad (2.22)$$

En remplaçant la relation de Gibbs-Duhem dans l'équation 6.6 on obtient :

$$\begin{aligned} \bar{V}^l dP - \bar{S}^l dT &= \bar{V}^g dP - \bar{S}^g dT \\ \implies \frac{dP}{dT} &= \frac{\bar{S}^g - \bar{S}^l}{\bar{V}^g - \bar{V}^l} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Avec $\bar{V}_i = V/n_i$ le volume molaire en m^3/mol et $\bar{S}_i = S/n_i$ l'entropie molaire en J/mol de l'espèce chimique i .

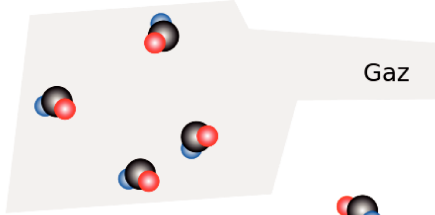

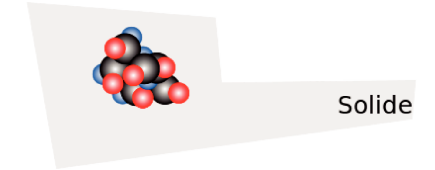
À une température T donnée, La variation d'entropie molaire $\bar{S}^g - \bar{S}^l$ qui accompagne le passage du système de l'état gazeux à l'état liquide est l'entropie de changement d'état en $J/K.mol$ donnée par :

$$\Delta\bar{S}_{l,g} = \frac{\Delta\bar{H}_{l,g}}{T} = \frac{L^{l,g}}{T} \quad (2.24)$$

$\Delta\bar{H}_{l,g} = L^{l,g}$ est la **chaleur latente** ou l'enthalpie de changement d'état en J/mol , c'est la quantité d'énergie nécessaire à l'unité de quantité de matière d'un corps pur pour qu'il change d'état à pression constante.

Il existe trois états physiques principaux pour tout corps pur : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Les liaisons sont plus fortes entre les molécules dans l'état solide que dans l'état liquide, ces liaisons sont quasi-absentes dans l'état gazeux (tableau 2.1). Lors d'un changement d'état, s'effectuant à pression et à température constantes, l'énergie échangée sous forme de chaleur résulte de la modification, rupture ou établissement, de liaisons intermoléculaires.

TABLE 2.1 – Configuration des molécules et des atomes pour les différents états de la matière

État de la matière	Distance moyenne entre les particules	Représentation schématique
Gaz	très grande (état dispersé)	
Liquide	petite (état condensé)	
Solide	petite (état condensé)	

En remplaçant $\Delta\bar{S}_{l,g}$ donnée par l'équation 3.8 dans l'équation 2.23, on obtient la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP^{(l,g)}}{dT} = \frac{L^{(l,g)}}{T(\bar{V}^g - \bar{V}^l)} \quad (2.25)$$

Cette relation permet de définir l'évolution de la pression d'équilibre $P^{(l,g)}$ en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur. La connaissance expérimentale de cette évolution permet la détermination de la chaleur latente $L^{(l,g)}$ du changement d'état.

Dans le cas d'une transformation d'état liquide ou solide en état gazeux et inversement, deux approximations peuvent être considérées :

1. Le gaz se comporte comme un gaz parfait dont l'équation d'état d'équilibre thermodynamique pour n moles de molécules est donnée par :

$$PV_g = nRT \Rightarrow \bar{V}_g = \frac{RT}{p} \quad (2.26)$$

Avec $R = 8.314 J/mol.k$ la constante des gaz parfait.

2. Le volume molaire du liquide est négligeable devant celui du gaz : $\Delta\bar{V} = \bar{V}_g$ d'où :

$$\frac{dP^{(l,g)}}{dT} = \frac{L^{(l,g)}}{T\bar{V}_g} = \frac{L^{(l,g)}P^{(l,g)}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP^{(l,g)}}{P^{(l,g)}} = \frac{L^{(l,g)}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (2.27)$$

En négligeant les variations de la chaleur latente avec la température, l'intégration de la relation de Clausius-Clapeyron permet alors d'étudier l'évolution de la température T_{eq} et de la pression d'équilibre associée P_{eq} d'un gaz au contact de son liquide :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{ref}}\right) = \frac{L^{(l,g)}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{eq}}\right) \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow P_{eq} = \exp\left(\ln(P_{ref}) + \frac{L^{(l,g)}}{RT_{ref}} - \frac{L^{(l,g)}}{RT_{eq}}\right) = \exp\left(C_1 - \frac{C_2}{T_{eq}}\right) \quad (2.29)$$

Avec T_{ref} et P_{ref} la température et la pression d'équilibre respectivement d'un état de référence, C_1 et C_2 deux constantes fonctions de T_{ref} , P_{ref} , $L^{(l,g)}$ et R . Il est noté que la chaleur latente de vaporisation $L^{(l,g)}$ varie avec la température de l'ordre de 10% et donc les relations donnée par les équations 2.28 et 2.29 ne sont que des approximations.

2.1.5 Pression de vapeur saturante de l'eau

La pression d'équilibre P_{eq} à laquelle la phase gazeuse d'eau est en équilibre thermodynamique avec son état condensé à une température donnée dans un système fermé est notée pression de vapeur saturante de l'eau P_{vs} . Dans le cas d'un milieu ouvert, en contact avec l'air, P_{vs} est la pression partielle de vapeur à partir de laquelle on ne peut plus former de molécules sous forme de vapeur dans l'air "saturé". À partir de l'état

d'équilibre, une augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau P_v (due à une diminution de volume) ou une diminution de P_{vs} (due à une diminution de la température) entraîne la liquéfaction ou la condensation.

La figure 2.1 montre l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température déduite de l'équation de Clausius-Clapeyron (2.29) en considérant la pression de référence $P_{ref} = 1,013MPa$, à une température de référence $T_{ref} = 373,15k$, la chaleur latente de vaporisation à $20^\circ C$ est $L = 2,47 \times 10^6 J/Kg$ et la masse molaire de l'eau est $M = 0,01801Kg/mol$: les graphes montrent le point triple où l'eau peut coexister sous les trois phases différentes, le point critique où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz et la température d'ébullition standard de l'eau à la pression atmosphérique.

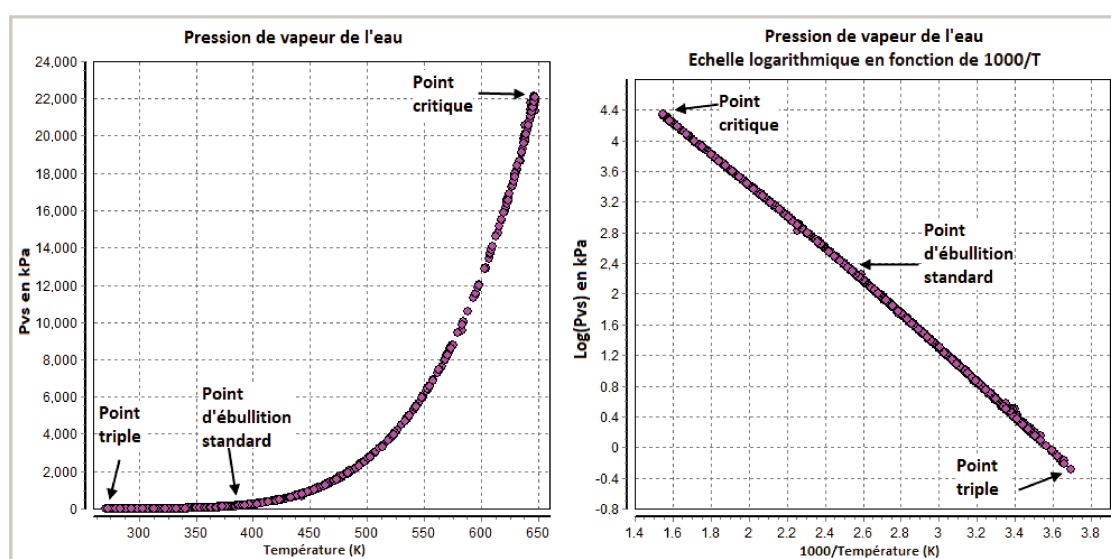


FIGURE 2.1 – Diagrammes de la pression de vapeur saturante de l'eau P_{vs} - température T (les données sont extraites de Dortmunden Data Bank [35])

Il est à noter qu'en milieu poreux partiellement saturé de liquide, la courbure des interfaces capillaires et l'abaissement de pression qu'elle entraîne dans la phase liquide modifie les conditions de l'équilibre thermodynamique avec la vapeur. En présence d'une interface fortement courbée à concavité tournée vers le gaz, la pression partielle de la vapeur P_v est inférieure à la pression de la vapeur saturante P_{vs} à la température considérée.

2.1.6 Chaleur isostérique d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique qui provoque le dégagement de la chaleur. L'évaluation du processus d'adsorption dans le réseau poreux des matériaux cimentaires est généralement basée sur deux propriétés : l'isotherme d'adsorption qui est une

mesure de la capacité d'adsorption sur les parois et la chaleur d'adsorption qui est un indicateur de la force des interactions entre l'adsorbé (les molécules d'eau) et l'adsorbant solide (la matrice cimentaire).

Comme défini par IUPAC [36], la chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} est la différence entre les enthalpies molaires partielles d'un espèce i dans la phase fluide globale et la phase adsorbée. Dans le réseaux poreux des matériaux cimentaires, la chaleur isostérique d'adsorption $Q_{st} = \Delta \bar{H}_{ads,g}$ est donnée par la loi de Clausius-Clapeyron (cf paragraphe 2.1.4.3) dérivant de l'équilibre des potentiels chimiques des deux phases gazeuse (g) et adsorbée (ads), $d\mu^{ads} = d\mu^g$ comme suit :

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{Q_{st}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \frac{d \ln P_v}{dT} = \frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (2.30)$$

Avec $P_v = P^{(ads,g)}$ la pression de l'adsorbé (pression de vapeur d'eau) à l'équilibre à une température absolue T .

D'autre part, la chaleur latente de condensation donnée par l'équation 2.27 s'écrit comme suit :

$$\frac{d \ln P_{vs}}{dT} = \frac{L^{(l,g)}}{RT^2} \quad (2.31)$$

Avec $P_{vs} = P^{(l,g)}$ la pression de vapeur saturante à l'équilibre à une température absolue T .

La chaleur isostérique nette d'adsorption, définie comme $Q_{st}^{net} = Q_{st} - L^{(l,g)}$, est obtenue à partir de la différence entre les deux équations 2.30 et 2.31 [37] :

$$\frac{d \ln(P_v/P_{vs})}{dT} = \frac{Q_{st}^{net}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln(HR)}{dT} = \frac{Q_{st}^{net}}{RT^2} \quad (2.32)$$

Avec $HR = P_v/P_{vs}$ le taux de saturation de la vapeur appelé humidité relative.

2.2 Effet de la température sur les isothermes de sorption des matériaux poreux

L'effet de la température sur les isothermes de sorption des matériaux cimentaires a été étudié par Hundt et Kantelberg [38], Daïan [39], Radjy et al. [40], Ishida et al. [23], Poyet [41], Drouet et al. [42], Brue et al. [43] et d'autres. Les données de Drouet et al. [42] et Brue et al. [43] seront utilisées dans ce travail pour la modélisation des isothermes de désorption à différentes températures (cf chapitre 4). Ces études montrent que la température modifie la forme de l'isotherme, notamment à faible humidité relative où une forte augmentation de la non-linéarité de la courbe est observée. A forte humidité

relative, une déviation de l'isotherme et une augmentation de la pente est couramment constatée sous l'effet de la température.

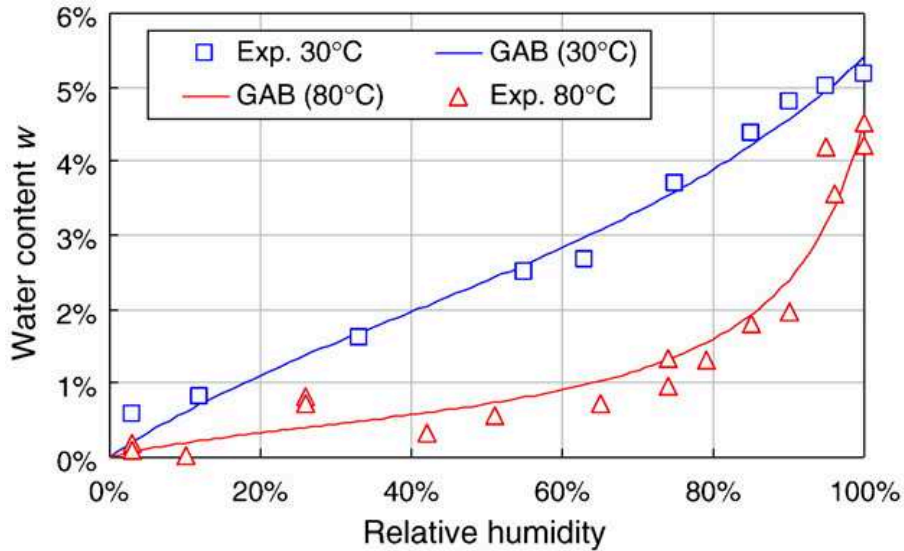


FIGURE 2.2 – Isothermes de désorption à 30°C et à 80°C selon Poyet [41]

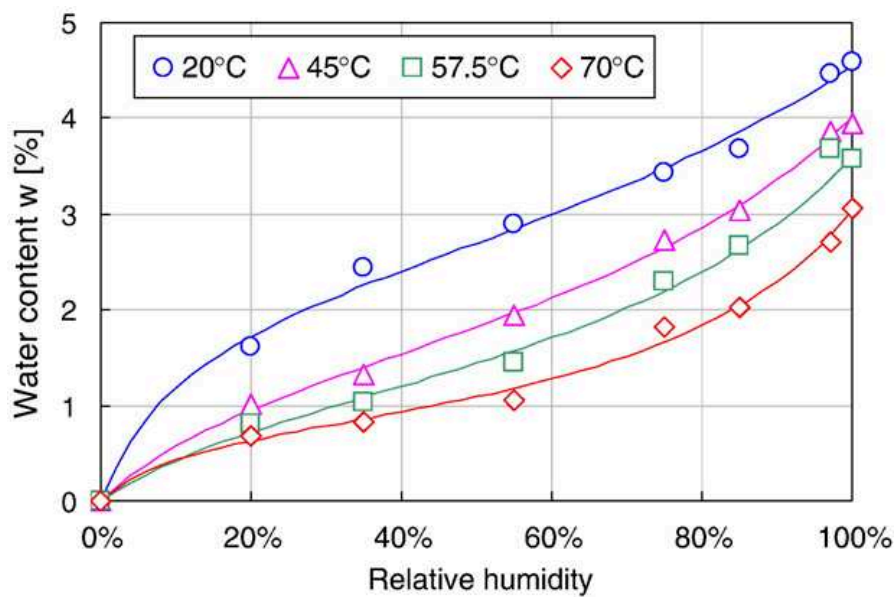


FIGURE 2.3 – Isothermes de désorption pour un mortier mûr à quatre températures allant de 20°C à 70°C selon Hundt et Kantelberg [38]

Les figures 2.2 et 2.3 montrent la dépendance à la température des isothermes de

sorption. La quantité d'eau libre à l'équilibre diminue avec la température et une diminution très importante de la teneur en eau à saturation est également observée avec l'augmentation de la température.

Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer les modifications de l'isotherme de désorption en température.

La première hypothèse attribue ces modifications d'isothermes à la variation des propriétés de l'eau, la densité et la tension superficielle (cf figures 4.2 et 1.4) [44], ainsi qu'à la rugosité de la structure des pores générée par la dissolution d'ettringite et l'altération C-S-H [43]. Selon Radjy et al. [40], la microstructure et la distribution des pores se voient modifiées en températures, l'élargissement des pores mesuré par porosimétrie au mercure serait à l'origine de la modification des isothermes entre 0 et 60°C : plus les rayons d'accès au pore sont importants, plus la pente de l'isotherme aux fortes humidités relatives est grande et plus la déviation de l'isotherme est marquée.

La deuxième hypothèse suggère que la "désorption thermique" pourrait être le principal phénomène responsable des modifications d'isotherme sous l'effet de la température [41, 45]. Étant donné que l'adsorption est un processus exothermique, l'augmentation de la température a tendance à déplacer l'équilibre vers la réaction endothermique, c'est-à-dire la désorption. En conséquence, de l'eau adsorbée est libérée.

Dans ce travail, les deux hypothèses seront prises en compte dans la modélisation des isothermes à différentes températures : la première est considérée pour la description du phénomène de capillarité dans les pores capillaires aux fortes humidités relatives alors que les deux hypothèses sont prises en compte dans la description du phénomène d'adsorption sur les parois du réseau poreux.

CHAPITRE 3

MODÉLISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION

3.1 Introduction

Les isothermes de sorption permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés de transport, la microstructure et la distribution poreuse du matériau cimentaire. L'exploitation des isothermes expérimentales permet également d'accéder aux propriétés thermodynamiques du matériau telles que la chaleur isostérique correspondant à l'énergie qu'il faut fournir au système pour désorber une molécule d'eau de la surface du solide. D'où la nécessité des théories et des modèles qui permettent la prédiction des courbes d'isothermes à différentes températures.

Dans ce chapitre, on présente des modèles de la littérature, développés pour la description des isothermes de sorption des matériaux poreux, qui peuvent être applicable aux matériaux cimentaires.

3.2 Modèles pour la description des isothermes de sorption

La modélisation des isothermes de sorption a fait l'objet de nombreuses contributions, les uns se basent sur des paramètres empirique déterminés par ajustement et les autres se basent sur des paramètres reliés à la physique des matériaux. D'autre part, plusieurs théories traitent la capillarité dans le milieu poreux alors que d'autres théories traitent l'adsorption moléculaire et les films de mouillage sur les surfaces solides.

3.2.1 Description du phénomène de capillarité

De nombreux modèles reposant sur le phénomène de capillarité dans le réseau poreux peuvent être trouvés dans la littérature. Les principaux sont détaillés ci-après.

Modèle de Van Genuchten

Le modèle le plus utilisé dans les modèles décrivant les propriétés hydriques des matériaux à base de ciment est celui proposé par Van Genuchten [46] donné par l'équation 3.1. Ce modèle a été développé à l'origine pour les sols, mais il peut être étendue aux matériaux à base de ciment [47, 48].

$$S_W = \left[\frac{1}{1 + (\alpha P_c)^n} \right]^m \quad (3.1)$$

Avec α et n des paramètres d'ajustement liés à la distribution de la taille des pores, et $m = 1 - 1/n$ dans la plupart des cas. D'autres expressions peuvent être trouvées dans la littérature pour le paramètre m .

La relation 3.1 est déterminée par ajustement avec des données expérimentales de pression capillaire mesurée par rapport à la saturation. ce modèle présente l'inconvénient de ne pas être basé sur les phénomènes physiques de sorption.

Outre l'expression de Van Genuchten [46], un grand nombre de fonctions ont été proposées au cours des années pour décrire les isothermes de sorption dans le domaine des sciences du sol. Bien que certains auteurs ont présenté de nouvelles expressions, plusieurs fonctions peuvent être considérées comme des extensions de modèles existants. Parmi les différents modèles, on cite :

Modèle de Brooks and Corey

L'équation de Brooks and Corey [49] est donnée par :

$$\begin{aligned} S_w &= 1 & Si P_c < P_{C_0} \\ S_w &= \left(\frac{P_{C_0}}{P_c} \right)^\lambda & Si P_c \geq P_{C_0} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Avec P_{C_0} la «pression d'entrée d'air» correspondant à la dépression minimale à appliquer pour déclencher la désaturation du matériau et k un paramètre d'ajustement.

Modèle de KOSUGI

Le modèle proposé par Kosugi [50] repose sur l'hypothèse d'une distribution log-normale des tailles de pores du matériau. L'équation en est donnée par :

$$S_W = \frac{1}{2} \times \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{cMD}} \right)}{\sigma \sqrt{2}} \right) \quad (3.3)$$

Avec P_{cMD} la pression capillaire correspondant au rayon médian des pores du matériau, et σ un paramètre sans dimension pour caractériser la largeur de la distribution de la taille des pores.

Les deux paramètres P_{cMD} et σ sont reliés à la structure poreuse des matériaux et peuvent être déterminés à partir d'une distribution expérimentales de taille des pores. Ce modèle sera utilisé dans cette thèse pour la modélisation des isotherme dans la porosité capillaire des matériaux cimentaires.

Modèle de Bird et al.

Le Modèle de Bird et al. [51] donné par l'équation 3.4 est obtenu en considérant les propriétés fractales du support poreux : il introduit la dimension fractale D du réseau poreux dans la dérivation de l'expression de l'isotherme.

$$\begin{aligned} S_w &= 1 & \text{Si } P_c < P_{C_0} \\ S_w &= 1 - \frac{p/(p+s)}{\theta_s} \left[1 - \left(\frac{P_{C_0}}{P_c} \right)^{3-D} \right] & \text{Si } P_c \geq P_{C_0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

où p et s sont les fractions volumiques occupées par les pores et la matrice solide, respectivement et P_{C_0} la pression à laquelle les plus grands pores de la distribution se désaturent.

L'expression de Brooks et Corey 3.2 peut être considérées comme un cas particulier de l'expression de Bird et al. 3.4 où le rapport $\rho = p/(p + s)$ est égal à la teneur en eau à saturation et le paramètre λ est égal à $3 - D$.

Par comparaison avec des bases de données expérimentales, Bird et al. [51] ont montré que cette expression peut être très efficace pour décrire les propriétés de rétention d'eau de nombreux types de sols.

Les expressions cités ci dessus ne reproduisent pas parfaitement l'évolution de la pression capillaire avec une teneur en eau proche de la saturation dans les matériaux cimentaires [52], une amélioration du modèle de Van Genuchten est proposée par Dürner [53], repose sur l'hypothèse que le réseau poreux du matériau est constitué de deux types de porosités ayant des propriétés de transfert spécifiques chacune nécessitant la définition de leurs propres paramètres n et α . Il est donc bien connu que la porosité des matériaux à base de ciment présente une telle distribution bimodale [54].

Modèle de Dürner Bimodal (Van Genuchten Bimodal)

Le modèle de Dürner Bimodal [53] est alors donné par :

$$S_W = w_1 \left[\frac{1}{1 + (\alpha_1 P_c)^{n_1}} \right]_1^m + w_2 \left[\frac{1}{1 + (\alpha_2 P_c)^{n_2}} \right]_2^m \quad (3.5)$$

Avec w_1 et w_2 deux paramètres d'ajustement quantifiant le volume relatif occupé par les porosités 1 et 2 respectivement, avec $w_1 + w_2 = 1$ et α_i et n_i des paramètres d'ajustement liés à la distribution de la taille des pores du mode poreux i .

Modèle de SEKI (Kosugi Bimodal)

Seki [55] propose d'étendre l'approche de la «distribution bimodale des pores» au modèle de Kosugi [50], l'expression de l'isotherme de sorption est donnée par :

$$S_W = \frac{1}{2} \left[w_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{cMD1}} \right)}{\sigma_1 \sqrt{2}} \right) + w_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{cMD2}} \right)}{\sigma_2 \sqrt{2}} \right) \right] \quad (3.6)$$

Avec w_1 et w_2 deux paramètres quantifiant le volume relatif occupé par les porosités 1 et 2 respectivement, et P_{cMDi} et σ_i la pression capillaire correspondant au rayon médian et un paramètre sans dimension caractérisant la largeur de la distribution de la taille des pores du mode poreux i respectivement.

Modèle de Bird et al. Bimodal

Le Modèle de Bird et al. Bimodal proposé par [54] pour une distribution bimodale des pores est donné par :

$$\begin{aligned} S_w &= 1 & \text{Si } P_c < P_{C_0} \\ S_w &= 1 - \frac{1}{\theta_s} \left[1 - w_1 \left(\frac{P_{C_{01}}}{P_C} \right)^{3-D_1} \right] & \text{Si } P_{C_{02}} > P_c \geq P_{C_{01}} \\ S_w &= 1 - \frac{1}{\theta_s} \left[1 - w_1 \left(\frac{P_{C_{01}}}{P_C} \right)^{3-D_1} - w_2 \left(\frac{P_{C_{02}}}{P_C} \right)^{3-D_2} \right] & \text{Si } P_c \geq P_{C_{02}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Avec w_1 et w_2 deux paramètres quantifiant le volume relatif occupé par les porosités 1 et 2 respectivement, et $P_{C_{0i}}$ et D_i la pression de désaturation des plus grands pores de la distribution des pores et la dimension fractale du mode poreux i respectivement.

3.2.2 Description du phénomène d'adsorption

Plusieurs théories qui traitent l'adsorption moléculaire et les films de mouillage sur les surfaces solides ont été développées. Dans ce qui suit, on cite la théorie la plus fondamentale pour décrire le phénomène d'adsorption développée par Langmuir (1918) [56] ainsi que la théorie de BET (Brunauer, Emmet, Teller, 1938) [57] à deux paramètres C et W_m qui est une extension multicouche de la théorie de Langmuir et la théorie de BSB (Brunauer, Skalny, Bodor, 1969) [58] qui est une amélioration du modèle de BET.

Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [56] est donné par l'équation 3.8, il décrit l'adsorption monocouche sur les parois des pores d'un matériau microporeux.

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.8)$$

Où b est le coefficient d'adsorption lié de manière exponentielle à la chaleur d'adsorption Q .

Modèle de BET

Le modèle de BET [57] décrit l'adsorption multicouches sur les parois des pores d'un matériau microporeux, l'isotherme est donnée par l'équation suivante :

$$W = \frac{C \times W_m \times RH}{(1 - RH)(1 + (C - 1) \times RH)} \quad (3.9)$$

Avec W_m la teneur en eau de la couche unimoléculaire absorbée et C un paramètre relié à la chaleur d'adsorption sur les parois des pores.

Modèle de BSB

Le modèle de BSB [58] est donné par :

$$W = \frac{C \times K \times W_m \times RH}{(1 - K \times RH)(1 + (C - 1)K \times RH)} \quad (3.10)$$

Avec k un paramètre ajouté pour améliorer le modèle BET, il est relié à l'énergie d'adsorption entre deux couches adsorbées consécutives.

Ces trois modèles seront détaillés dans le chapitre 6. Ensuite, le modèle de BSB sera combiné au modèle de Kosugi bimodal pour la description des isothermes de sorption dans le réseau poreux des matériaux cimentaires.

Deuxième partie

MODELISATION DU COUPLAGE
THERMO HYDRIQUE

CHAPITRE 4

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

4.1 Données expérimentales utilisées

Le but de cette thèse est de modéliser le couplage thermo-hydrique dans les matériaux cimentaires en modélisant les isothermes de désorption à différentes températures. Un modèle combiné des deux modèles de la littérature basé sur la condensation capillaire et l'adsorption est développé, les paramètres du modèle sont reliés à la température et aux propriétés physiques des matériaux à base de ciment. Les données expérimentales utilisées pour le développement de ce modèle sont les pâtes de ciment de Drouet et al. [42] et les bétons de Brue et al. [43].

4.2 Composition des matériaux

Les matériaux de Drouet et al. [42] sont des pâtes de ciment durci préparées à l'aide de quatre liants différents sélectionnés pour leur intérêt potentiel pour la gestion des déchets radioactifs en France :

1. Le ciment **CEMI** est un ciment Portland ordinaire (OPC) qui a été sélectionné par l'Andra (Agence française pour la gestion des déchets radioactifs) comme ciment de référence pour l'étude des structures en béton et des colis de déchets.
2. Le ciment **CEMII** est un ciment à base de fillers calcaires (OPC + 25% de charge de calcaire) qui a été utilisé pour la réalisation d'un modèle de structure de stockage souterrain.
3. Le ciment **CEMV** est un ciment à base de mélange ternaire de CEMV/A 42.5 N, de laitier de haut fourneau et de cendres volantes qui a été choisi par l'Andra comme liant de référence pour les emballages en béton.
4. Le ciment bas pH **PBP** est un ciment à base de mélange ternaire à faible alcalinité de CEMI 52.5 N (37,5 %), de fumée de silice (32,5 %) et de cendres volantes (35 %).

Cette composition de mélange a été conçue dans le domaine du stockage géologique par [59, 60] pour atténuer la chaleur émise lors de l'hydratation et limiter l'interaction chimique entre les minéraux argileux et les parties en béton qui pourrait nuire aux propriétés physiques et chimiques de l'argile.

Les matériaux de BRUE et al. [43] sont considérés comme des " bétons de référence " dans le programme de conception de l'élimination de l'Andra dont la principale différence est la nature du ciment utilisé :

1. Le béton **BI** : le ciment utilisé est un ciment Portland pur (CEMI 52.5 R).
2. Le béton **BV** : le ciment utilisé est le CEMV/A 42.5 N constitué de 60% de clinker en masse, 22% de laitier de haut fourneau, 14% de cendres volantes et 4% de régulateur de prise.

Le tableau 4.1 présente la formulation des pâtes de ciment de DROUET et des bétons de BRUE. La différence entre ces matériaux, due à leurs différences de composition, est la microstructure composée de la phase solide et du réseau poreux qui ont un impact majeur sur les propriétés de transfert.

TABLE 4.1 – Formulation des matériaux de Drouet et de Brue

Composant	E. DROUET				F. BRUE	
	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
Quantité (kg/m^3 de matériau)						
OPC	1396	1023	759	468	400	288
Calcaire	-	341	-	-	-	-
Scories	-	-	298	-	-	99
Cendre volante	-	-	298	377	-	63
Fumée de silice	-	-	-	405	-	-
Superplastifiant	-	-	-	12,5	10	11,5
Eau	558	545	542	500	171	176,3
Sable	-	-	-	-	858	800
Granulat	-	-	-	-	945	984
E/C	0,4	0,4	0,4	0,4	0,43	0,39
Nature du ciment	CEM I 52.5 R	CEM II/B 42.5 N	CEMV/A 42.5N	CEM I 52.5 N	CEM I 52.5 R	CEMV/A 42.5N
Source du ciment	Lafarge France	Lafarge France	Calcia France	Lafarge France	Lafarge France	Calcia France

Protocoles expérimental Les quatre pâtes de DROUET [42] ont été préparées en dix lots consécutifs sur une période de trois jours. Chaque échantillon a été coulé dans un

moule cylindrique qui a ensuite été hermétiquement fermé et maintenu à 20 °C pendant sept jours avant le démoulage. Tous les échantillons de la même formulation ont été immergés dans une solution de durcissement spéciale dans une chambre étanche à l'air pour éviter la carbonatation pendant trois mois. Après la période de durcissement, les deux extrémités supérieure et inférieure de chaque échantillon ont été sciées et jetées. Il en est résulté des cylindres plus petits qui ont été supposés complètement saturés et présentant des propriétés homogènes en fonction de la hauteur.

Tous les échantillons de BRUE [43] sont fabriqués à partir d'un seul lot pour chaque type de ciment. Après le mélange, chaque lot est coulé en 4 formes de poutres avec une section de $(15 \times 15 \text{ cm}^2)$ et d'une longueur de 1m. La dessiccation est évitée en protégeant la surface supérieure de la poutre par des feuilles de plastique. Après démoulage à 5 jours, les deux bétons sont durcis dans de l'eau de chaux saturée à 20 °C pendant six mois. A la fin de cette période, les échantillons de béton sont supposés entièrement saturés d'eau et le processus d'hydratation est considéré suffisamment avancée de sorte que la microstructure du béton ne varie plus de façon significative. Les échantillons sont obtenues à partir du carottage des poutres, il est réalisé sous eau afin d'éviter toute dessiccation.

4.3 Porosité et Distribution des pores par intrusion de mercures

Porosité accessible à l'eau PAE La mesure de la porosité accessible à l'eau est réalisée sur des matériaux secs après séchage jusqu'à poids constant en étuve à 20, 50, 80°C avec l'utilisation d'un dessiccateur et à 105°C sans l'utilisation d'un dessiccateur pour les pâtes de ciment de Drouet et à 60 et 105°C pour les bétons de BRUE (tableau 4.5).

La porosité accessible à l'eau d'un matériau est calculée grâce à la différence de masse entre un échantillon à l'état sec et ce même échantillon à l'état saturé. La mesure est effectuée sur un ensemble des éprouvettes d'essais. Pour une éprouvette, la valeur de porosité est ainsi donnée par l'équation 4.1 :

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{eau}} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{\rho_{eau} \times V_{app}} \quad (4.1)$$

où m_{sat} est la masse saturée de l'échantillon en *kg* obtenue à la suite de maturation dans l'eau, m_{sec} est la masse sèche du même échantillon, m_{eau} est la masse mesurée sous eau par pesée hydrostatique, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau en kg/cm^3 et V_{app} est le volume apparent de l'éprouvette en cm^3 donné par $V_{app} = (m_{sat} - m_{eau})/\rho_{eau}$.

Le tableau 4.2 récapitule les résultats de la porosité à l'eau pour les pâtes de ciments et les bétons mesurée à différentes températures. Pour un même rapport E/C de 0,4, les matériaux de DROUET peuvent être classés selon leur porosité croissante comme suit : CEMI < (CEMII,CEMV) < PBP, ce qui met en évidence que plus la teneur en clinker est

faible, plus la porosité est élevée. D'autre part, plus la température appliquée est élevée, plus la porosité à l'eau est importante : l'application d'un séchage à forte température est susceptible de dégrader certaines phases du matériau ce qui conduit par conséquent à surestimer la porosité mesurée.

TABLE 4.2 – Porosité à l'eau PAE en fonction de la température de séchage

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	30,4%	31,0%	28,5%	32,1%	-	-
50°C	35,2%	35,9%	34,2%	40,3%	-	-
60°C	-	-	-	-	8,1%	11,9%
80°C	37,2%	39,5%	38,9%	41,3%	-	-
105°C	38,5%	40,4%	39,1%	45,7%	10,1%	15,3%

État sec de référence Il n'existe pas un état sec de référence absolu, le séchage appliqué doit être efficace, homogène dans l'échantillon et le moins dommageable possible. Conventionnellement, un étuvage à 105°C est pris comme référence de l'état sec [61]. Cette température élevée est susceptible de produire des modifications minéralogiques et microstructurales non souhaitées et conduit par la suite à une surestimation de la porosité du matériau. D'autre part, un séchage à faible température évite l'endommagement thermique des matériaux mais risque de ne pas atteindre le séchage complet et de sous estimer la porosité. Les différentes porosités mesurées à partir des essais de séchage à des température allant de 20°C jusqu'à 105°C met en évidence la difficulté de s'accorder sur une méthode de séchage de référence.

Vu que la température maximale utilisée pour les essais de désorption est de 80°C, il a été constaté plus approprié de choisir un séchage à une température égale ou plus élevée pour caractériser l'état sec de référence des matériaux utilisés, le choix s'est porté donc sur l'étuvage à 80°C et une régulation à 0% HR ($CaCl_2$) pour les pâtes de DROUET [30] et sur l'étuvage à 105°C, assurant une humidité relative de 0% pour les bétons de BRUE [43].

Masse volumique Du fait de leurs différences de composition, chaque matériau est caractérisé par sa propre masse volumique $\rho_{\text{matériau}}$ reliée à la densité spécifique saturée d_{sat} par l'équation 4.2 :

$$\rho_{\text{matériau}} = \rho_{eau} \times (d_{sat} - \phi) \quad (4.2)$$

La densité spécifique des matériaux saturés varie de 1,73 à 2,04 pour les pâtes PBP et CEMI respectivement, elle est de 2,566 pour le béton BI et de 2,403 pour le BV (tableau 4.3) : la valeur de la densité d_{sat} , et par la suite de la masse volumique $\rho_{\text{matériau}}$, diminue lorsque la quantité des additions minérales (calcaires, laitier de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice) augmentent.

TABLE 4.3 – Densité spécifique saturée et masse volumique des pâtes de ciment et des bétons

Matériau	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
Densité spécifique saturée d_{sat}	2,04	1,99	1,93	1,73	2,566	2,403
Masse volumique $\rho_{matériau}$ (kg/m^3)	1621	1550	1498	1280	2465	2250

Distribution des pores par intrusion de mercures MIP La distribution de la taille des pores des matériaux a été caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) après un séchage au four à 60 °C pour les bétons de BRUE [43] et un séchage pour quelques mois dans des récipients hermétiques au-dessus du gel de silice à 20 et 50 °C ou du chlorure de calcium à 80 °C pour les pâtes de ciment de DROUET [42] pour éliminer la majeure partie de l'eau évaporable.

Le tableau 4.4 montre la porosité obtenue par intrusion de mercure des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures et des bétons de Brue : cette porosité est plus faible que celle accessible à l'eau (tableau 4.1) avec un taux de différence moyen de 45%. Cette grande différence s'explique par la limitation de la gamme de pores étudiées par intrusion au mercure, par le phénomène de « bouteille d'encre » et par la compaction de la matrice des matériaux à cause des fortes pressions d'injection utilisées [62, 63, 64]. Dans ce qui suit, on considère que la porosité mesurée par intrusion de mercure pour un diamètre supérieur à 10 nm représente la porosité capillaire des matériaux.

TABLE 4.4 – Porosité par MIP en fonction de la température de séchage

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	20,2%	21,1%	18,1%	12,9%	-	-
50°C	18,8%	24,4%	17,7%	14,4%	-	-
60°C	-	-	-	-	4,8%	5,2%
80°C	22,1%	25,1%	18,6%	-	-	-

Les figures 4.1 et 4.2 montrent les courbes de distribution de la porosité par intrusion de mercure des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures et des bétons de Brue. La distribution de taille de pores est presque la même pour les pâtes CEMI et CEMII, elle montre une réduction importante des pores de diamètre supérieur à 50 nm et une augmentation importante des pores de diamètre inférieur à 50 nm pour les pâtes CEMV et PBP, ce qui est attribué à la présence des additions minérales qui entraînent une formation supplémentaire de $C - S - H$. D'autre part, quelle que soit la pâte de ciment considérée, le chauffage a conduit à un grossissement de la structure des pores : la dissolution de l'ettringite ainsi que l'altération des $C - S - H$ [65, 66] peuvent être considérées comme les principales causes des modifications de la structure des pores [42].

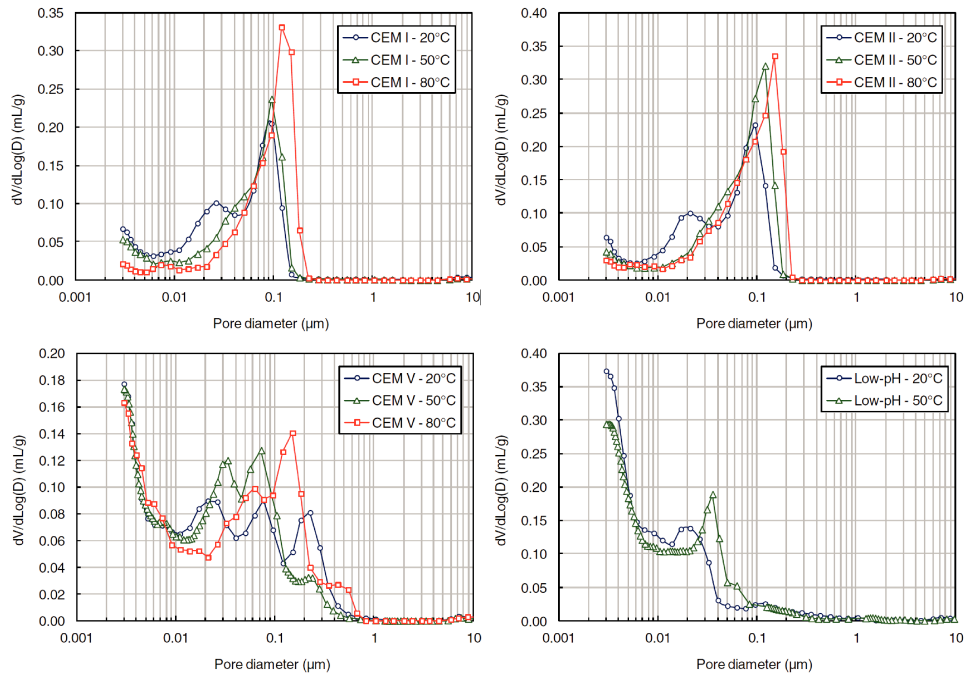


FIGURE 4.1 – Distribution de la porosité par intrusion de mercure des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures [42]

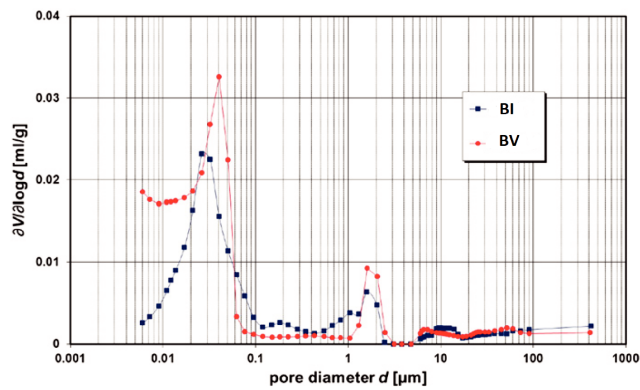


FIGURE 4.2 – Distribution de la porosité par intrusion de mercure des bétons de Brue [43]

Les distributions de taille de pores des bétons BI et BV sont presque les mêmes pour les grands pores capillaires de diamètres supérieurs à $0,1 \mu m$, avec une nouvelle famille de pore par comparaison avec les pâtes de ciment, de diamètre supérieur à $1 \mu m$, due aux auréoles de transition situées à l'interface granulats/pâtes, à des bulles d'air piégées et/ou à des microfissures. Pour les plus petits pores, les deux bétons présentent un grand

pic qui diminue rapidement pour les BI pour atteindre un très faible volume au plus petit diamètre mesurable par MIP avec une pente décroissante vers le bas, cette diminution est plus faible pour les bétons BV avec un grand volume de pore au diamètre limite et avec une pente croissante vers les rayons inférieurs. Cette distribution reflète une plus grande proportion de « petits » pores pour les BV attribuée aux additions minérales qui conduisent à la formation d'une plus grande quantité de $C - S - H$ ce qui engendre un raffinement dans la porosité des hydrates.

4.4 Isotherme de désorption

Pour tous les matériaux, la désorption s'effectue à trois températures fixes de 20°C, 50°C et 80°C. A chaque température, une humidité relative HR fixe est imposée à des valeurs successives. Une fois l'équilibre atteint, l'isotherme de désorption peut être évalué en utilisant les propriétés initiales, la porosité ϕ (tableau 4.1) et la densité à la saturation d_{sat} (tableau 4.3), et les variations de masse relative à l'équilibre. La teneur en eau $w(T, HR)$ est alors calculé pour chaque valeur HR à l'aide de l'équation suivante :

$$w(T, HR) = \frac{d_{sat}}{d_{sat} - \phi} \left[\frac{\phi}{d_{sat}} + \left(\frac{\Delta m}{m} \right) (T, HR) \right] \quad (4.3)$$

La figure 4.3 montre les isothermes de désorption expérimentales des pâtes de ciment de DROUET à 20°C. ces isothermes s'apparentent au type IV de la classification de Brunauer (cf figure 1.7), leur morphologie se diffère des ciments ordinaires (CEMI et CEMII) aux ciments composés (CEMV et PBP) et se caractérise par :

- La présence d'une forte convexité aux faibles humidités relatives correspondant à l'adsorption monomoléculaire.
- La présence d'une pente non-nulle des courbes à HR intermédiaires correspondant à l'adsorption multimoléculaire : les isothermes des CEMI et CEMII présentent une forte linéarité alors que celles de CEMV et PBP sont fortement incurvées.
- La présence d'un aplatissement des courbes aux fortes HR caractérisant les phénomènes de condensation capillaire qui viennent limiter l'adsorption dans un milieu mésoporeux : le palier de saturation est beaucoup moins étendu pour les CEMI et CEMII, à une teneur en $C - S - H$ et une microporosité relativement faible, que pour les CEMV et PBP à une plus fine distribution de la porosité due à leur teneur élevée en $C - S - H$ et identifiée par porosimétrie au mercure.

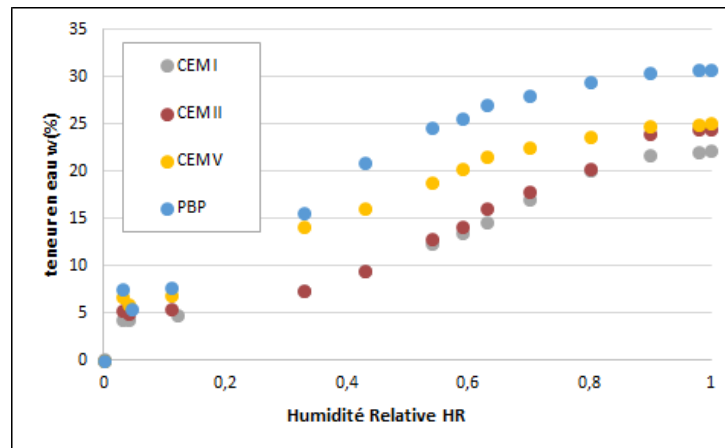


FIGURE 4.3 – Isothermes de désorption expérimentales des pâtes de ciment à 20°C

Aux humidités relatives faibles et intermédiaires, les courbes d'isotherme des bétons montre la même allure que celles des pâtes de ciment comme le montre la figure 4.4. Aux fortes HR compris entre 98% et 100%, une chute de la teneur en eau, beaucoup plus importante pour BI que pour BV à base de ciment composé, est observé due à la grande porosité de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$ détectée par MIP. cette chute est suivi d'un petit palier de condensation capillaire jusqu'à 80% HR.

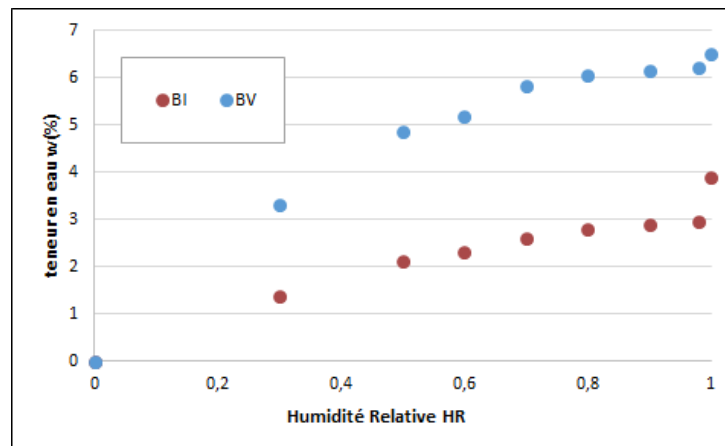


FIGURE 4.4 – Isothermes de désorption expérimentales des bétons à 20°C

Les figures 4.5 et 4.6 montrent les courbes d'isotherme de désorption des pâtes de ciment de Drouet et des bétons de Brue à 20°C, 50°C et 80°C. Quelle que soit la formulation, la température provoque une déviation non homogène de l'isotherme vers de plus faibles teneurs en eau. Aux fortes humidités relatives, un faible écart entre les pertes de masses aux différentes températures est observé. Cet écart augmente très significative-

ment avec la diminution de l'humidité relative, ce qui met en exergue une vidange de pores de plus en plus fins accentuée du fait de l'augmentation de la température, soit de l'augmentation de la tension de vapeur.

Cette évolution des isothermes peut être expliquée par la modification de la microstructure et l'élargissement des pores sous l'effet de la température, l'évolution des propriétés intrinsèques de l'eau, et le déplacement d'équilibre thermodynamique en température [41].

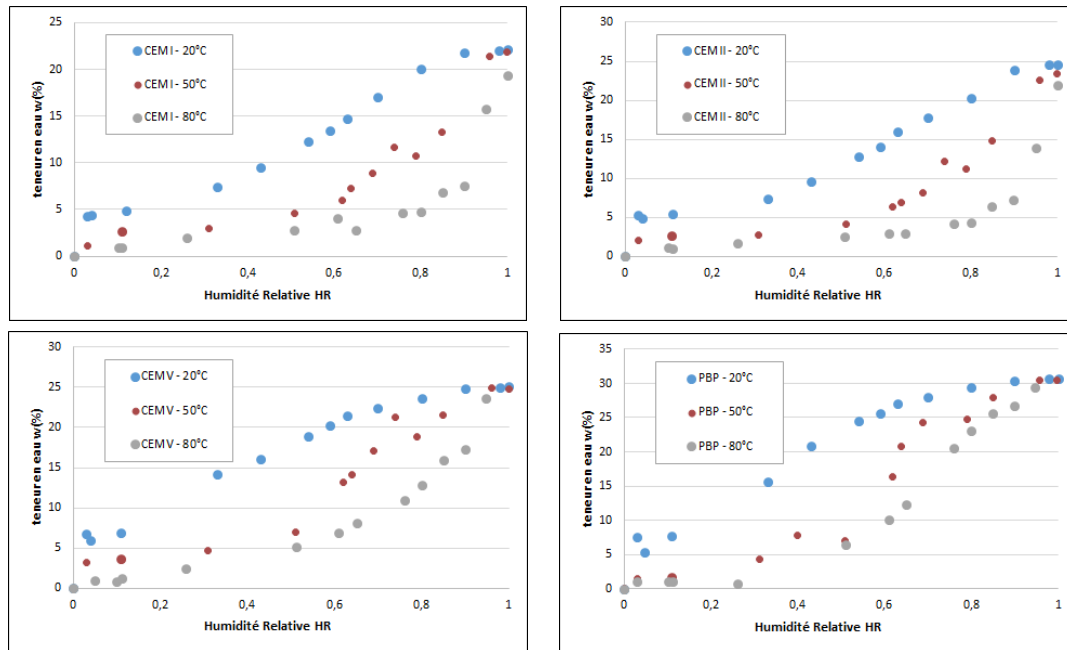


FIGURE 4.5 – Isothermes de désorption expérimentales des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures

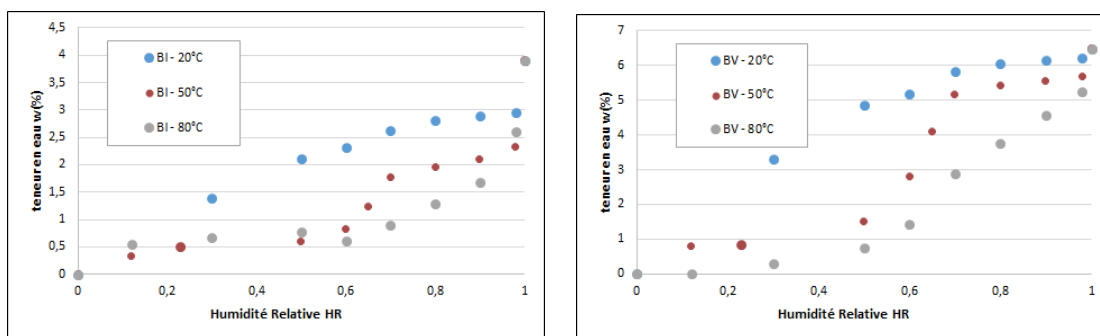


FIGURE 4.6 – Isothermes de désorption expérimentales des bétons de Brue à différentes températures

Le tableau 4.5 résume les conditions des essais réalisés par Drouet et al. [42] et BRUE et al. [43] pour la caractérisation des différents matériaux.

TABLE 4.5 – Les essais réalisés par Drouet et al. [42] et BRUE et al. [43] pour la caractérisation des matériaux

Matériaux	F. BRUE		E. DROUET
Maturation sous l'eau			
Température	20°C		20°C
Durée	3 mois		6 mois
Porosité accessible à l'eau PAE			
Température	60°C	105°C	20°C, 50°C, 80°C et 105°C
Taille des échantillons	$\phi 37,5 \times H75 \text{ mm}$ $\phi 37,5 \times H50 \text{ mm}$ $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	$\phi 37,5 \times H20 \text{ mm}$	$\phi 35 \times H60 \text{ mm}$ $\phi 50 \times H60 \text{ mm}$
Séchage	Séchage à l'étuve		Séchage à l'étuve en utilisant un dessiccateur à 20, 50 et 80°C
Porosité par intrusion de mercure MIP			
Température	60°C		20°C, 50°C et 80°C
Taille des échantillons	1 cm ³		plusieurs millimètres d'épaisseur
Diamètre d'intrusion	Jusqu'à 3 nm		Jusqu'à 5 nm
Isotherme de désorption			
Taille des échantillons	$\phi 37,5 \times H50 \text{ mm}$		$\phi 35 \times H50 \text{ mm}$
État saturé en eau	Bain thermostaté à 20°C		Bain thermostaté à 20°C
État de saturation intermédiaire	Enceinte climatique à températures fixes (20°C, 50°C et 80°C)		Chambre climatisée à 20°C, Étuve à 50°C et 80°C
État sec	Étuve à 60°C		Étuve à 80°C, régulation à 0%HR

CHAPITRE 5

CONDENSATION CAPILLAIRE

5.1 Introduction

L'objectif de ce travail est de modéliser le couplage thermo-hydrique dans les matériaux cimentaires en modélisant l'effet de la température sur les isothermes de désorption décrivant le comportement hydrique dans ces matériaux. Un modèle combiné des deux modèles de la littérature basé sur la condensation capillaire et l'adsorption est développé, les paramètres du modèle sont reliés à la température et aux propriétés physiques des matériaux à base de ciment.

La pâte de ciment durcit à mesure que le ciment et l'eau réagissent pour former des produits qui remplacent les particules de ciment d'origine et pénètrent dans l'espace occupé initialement par l'eau. Ce processus se traduit par une microstructure complexe contenant des grains de ciment non réagi, des produits d'hydratation et des pores. La structure des pores est encore plus compliquée vu que le produit principal, le silicate de calcium hydraté ($C - S - H$), est lui-même poreux. Ainsi, deux types de porosité ont été définis (cf paragraphe 1.5) : la porosité capillaire, la plus grande porosité restante entre les particules de ciment hydratées, et la porosité du gel, la plus fine des porosités, entièrement contenu dans le $C - S - H$. Il n'y a pas de distinction stricte en fonction de la taille entre ces types, mais en termes grossiers, les pores du gel ont un diamètre inférieur à $10nm$. La porosité fine est impliquée dans les mécanismes de retrait et de fluage, tandis que les pores plus larges influencent les propriétés telles que la résistance et la perméabilité.

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau des matériaux à base de ciment reflètent la microstructure physique multi-échelle par son interaction avec l'humidité. Notre capacité à comprendre et à prédire les comportements d'adsorption et de désorption à différentes températures est essentielle pour prédire l'évolution des paramètres physico-chimiques et étudier la durabilité et la dégradation potentielle des structures à base des matériaux cimentaires. Un grand nombre de modèles, développés sur des bases physiques ou empiriques, ont été proposés par la littérature pour décrire les isothermes de sorption dans les

matériaux poreux d'une manière rapide et complète à partir de l'évaluation d'un petit nombre des paramètres liés à la nature du matériau (cf chapitre 3).

Le comportement de l'eau dans les matériaux cimentaires est décrit comme une combinaison de deux mécanismes, l'adsorption et la condensation capillaire (cf chapitre 1). L'adsorption est le principal mécanisme pour les humidités relatives faibles et la condensation capillaire pour les humidités relatives élevées. Pour prendre en compte ces deux mécanismes, l'épaisseur de la couche adsorbée est d'abord fixée, cette couche est ensuite utilisée comme la surface à partir de laquelle commence la condensation capillaire.

Dans ce travail, on présente un nouveau modèle basé sur la combinaison de deux modèles choisis de la littérature (cf chapitre 3) pour prédire les isothermes de sorption de vapeur d'eau des matériaux cimentaires à différentes températures : le modèle de BSB, qui décrit l'adsorption d'une couche d'eau d'épaisseur t sur la surface de la matrice solide des matériaux poreux, sera combiné avec le modèle de Kosugi, décrivant le phénomène de condensation capillaire qui se produit à partir de la surface de la couche adsorbée jusqu'au remplissage complet des pores. Par la suite, chacun des mécanismes est considéré comme étant indépendant les uns des autres et, par conséquent, l'eau dans les pores est formellement séparée en deux parties, dont l'une est adsorbée et l'autre condensée par capillarité.

Dans ce chapitre, on détaille en premier lieu le modèle de Kosugi ([67], [68], [69] et [70]) basé sur une distribution lognormale du réseau poreux et son extension, développée par SEKI [55], pour un réseau poreux multimodal. On fixe ensuite l'épaisseur de la couche adsorbée sur les parois des pores et par conséquent le domaine d'application de la condensation capillaire, de diamètre supérieur à t , qu'on considère divisé en deux modes de pores qui suivent chacun une distribution lognormale, les paramètres de chaque mode sont déterminés à partir de la porosité par intrusion de mercure. L'évolution des différents paramètres en fonction de la température est étudiée pour les pâtes de ciment de DROUET. On considère un troisième mode de pores, de diamètre inférieur à t où l'eau est uniquement adsorbée sur les parois. On suppose une distribution lognormale similaire de ce mode poreux dont les paramètres sont déterminés de deux manières différentes : soit par ajustement du modèle de Kosugi trimodal avec les courbes d'isotherme expérimentales à différentes températures, soit à partir de la porosité expérimentale des matériaux (la porosité à l'eau et la distribution des pores par intrusion de mercure). Finalement, les isothermes basés sur le modèle de Kosugi trimodal sont comparés avec les isothermes expérimentales à 20, 50 et 80°C.

5.2 La loi de Kelvin Laplace

Représentation du réseau poreux La description de la microstructure complexe d'un milieu poreux peut s'effectuer par différentes techniques parmi lesquelles la morphologie mathématique qui permet d'en donner une représentation quantifiée à partir de l'analyse de l'image d'un échantillon, au moyen d'outils statistiques, notamment la

fonction d'autocorrélation. Ce procédé de caractérisation a l'avantage de se tenir au plus près de la morphologie directement observée de l'espace poreux, mais il est confronté à la lourdeur de l'acquisition des données et du calcul de reconstitution. Ce procédé trouve ses limites lorsque la morphologie est trop complexe et la distribution porométrique très étalée comme c'est le cas dans les matériaux cimentaires, ayant une porosité répartie sur toute la gamme de diamètres de pores, allant de quelques angströms pour la porosité interne aux feuillets de $C - S - H$ à plusieurs dizaines de microns pour les pores capillaires ainsi que les bulles d'air.

D'autres procédés d'investigation indirects, fondés sur l'intrusion d'un fluide sous pression contrôlée dans l'espace poreux, permet de caractériser la microstructure par la « distribution des tailles de pores » : le plus courant de ces procédés est la porométrie par injection de mercure, permettant l'accès aux pores de taille supérieure à $3nm$. Ce procédé, fondé sur la capillarité, donne accès au rayon de courbure des interfaces capillaires du fluide, assimilé au rayon du pore, ce qui est abusif pour un pore de forme quelconque. Cependant, malgré la lointaine ressemblance entre ce type de constructions et les structures spatiales des matériaux cimentaires, le moyen le plus simple de représenter quantitativement l'espace poreux, en dehors des outils mathématiques sophistiqués, c'est d'en proposer un schéma construit à partir d'éléments cylindriques (figure 5.1), défini par la distribution des diamètres.

La loi de Laplace Dans le milieu poreux des matériaux cimentaires coexistent l'eau, fluide mouillant, plus ou moins pure et l'air atmosphérique, fluide non mouillant, contenant de la vapeur d'eau sous pression partielle plus ou moins élevée. L'interface entre les deux fluides fait avec la surface solide un angle déterminé appelé angle de mouillage. Cet angle, aigu du côté du fluide mouillant, traduit l'affinité de chacun des deux fluides pour le solide et dépend de la nature chimique de chacune des phases en présence. Dans le cas du mouillage parfait, l'angle de mouillage est nul, et le raccordement des interfaces est tangent.

Cette interface est quant à elle soumise au phénomène de tension interfaciale et se comporte comme une membrane sous tension. La tension interfaciale γ en (N/m) dépend essentiellement de la nature des deux fluides.

Pour un réseau poreux représenté par des pores cylindrique, l'interface est hémisphérique s'appuyant tangentiellement sur les parois des pores (figure 5.1). L'équilibre mécanique régnant à cette interface soumise aux forces de tension interfaciale s'exerçant sur son périmètre et aux forces de pression agissant de part et d'autre de sa surface se traduit par la loi de Laplace [71] :

$$P_c = -\psi = P_n - P_m = \frac{\gamma}{R_c} \quad (5.1)$$

La pression capillaire $P_c = P_n - P_m$ est la différence de pression qui règne entre les deux côtés de l'interface (figure 5.1) : La pression dans le fluide non mouillant (indice n)

qui est supérieure à celle qui règne dans le fluide mouillant (indice m), $\psi < 0$, représentant la dépression dans le milieu poreux, est appelée potentiel capillaire ou succion capillaire.

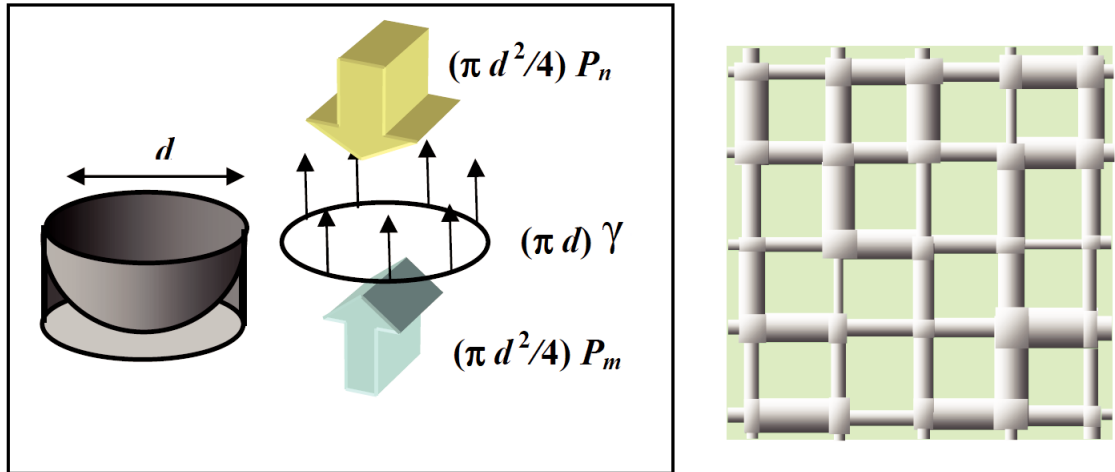


FIGURE 5.1 – Interfaces capillaires sphérique dans le milieu poreux représenté par un réseau de pores cylindriques [71]

La courbure $1/R_c$ est définie comme la somme algébrique des courbures des intersections de l'interface avec deux plans orthogonaux contenant la normale. Lorsqu'on modélise les pores par des cylindres de rayon r et de diamètre d , la courbure est $4/d$ et le rayon de courbure $R_c = d/4$. La loi de Laplace s'écrit alors :

$$P_c = \frac{\gamma}{R_c} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{4\gamma}{d} \quad (5.2)$$

La loi de Laplace montre qu'à mesure que la pression capillaire augmente, l'interface capillaire trouve son équilibre dans des pores de plus en plus fins et l'eau se trouve chassée et confinée dans une partie de plus en plus réduite du volume de l'espace poreux constituée des pores les plus fins.

La loi de Kelvin En milieu poreux partiellement saturé du liquide, la courbure des interfaces capillaires et l'abaissement de pression qu'elle entraîne dans la phase liquide modifie les conditions de l'équilibre thermodynamique avec la vapeur. En présence d'une interface fortement courbée à concavité tournée vers le gaz, la pression partielle de la vapeur P_v est inférieure à la pression de la vapeur saturante à la température considérée, P_{vs} . On définit le taux de saturation de la vapeur appelé humidité relative HR en ce qui concerne la vapeur d'eau, comme le rapport entre la pression de vapeur d'eau actuelle et la pression de vapeur saturante à la même température.

L'équilibre de l'eau, considéré chimiquement pur, avec sa vapeur correspond à une égalité des potentiels chimiques de l'eau et de sa vapeur et de leurs variations (voir équation 6.6).

Si on passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre voisin, à température constante, alors la variation de potentiel chimique donnée par l'équation (2.1.4.3) et l'équation de Laplace (5.2) seront [72] :

$$\bar{V}^{eau} dP_{eau} = \bar{V}^{vap} dP_{vap} \quad (5.3)$$

$$dP_{vap} - dP_{eau} = d\left(\frac{\gamma}{R_c}\right) = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (5.4)$$

En remplaçant P_{eau} , déduite en fonction de la pression de vapeur à partir de l'équation 5.3, dans l'équation 5.4, on obtient :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{\bar{V}^{eau} - \bar{V}^{vap}}{\bar{V}^{eau}} dP_{vap} \quad (5.5)$$

Si on néglige le volume molaire de l'eau \bar{V}^{eau} par rapport au volume molaire de la vapeur \bar{V}^{vap} et on suppose que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, l'équation 5.5 devient :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = -\frac{RT}{\bar{V}^{eau}} \frac{dP_{vap}}{P_{vap}} \quad (5.6)$$

Si on intègre cette équation à partir d'une courbure nul ($1/R_c = 0, P_{vap} = P_{vs}$) jusqu'à un autre état ($1/R_c, P_v$) et qu'on suppose que \bar{V}^{eau} est presque constant et égal à M_{eau}/ρ_{eau} , on obtient l'équation de Kelvin donnée par :

$$P_c = -\frac{RT\rho_{eau}}{M_{eau}} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{RT\rho_{eau}}{M_{eau}} \ln(HR) \quad (5.7)$$

Avec $R = 8.314J/mol.k$ la constante des gaz parfait, T la température en *kelvin*, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau à la température T en kg/m^3 et $M_{eau} = 0.018Kg/mol$ la masse molaire de l'eau.

5.3 Modèle de Kosugi

Le modèle de Kosugi [68] est un modèle de rétention d'eau pour les sols caractérisés par deux types de porosité, la macroporosité de diamètre dépassant en général les 6 à 10 μm où l'eau circule par gravité et la microporosité de diamètre supérieur à 0.02 μm où l'eau circule par capillarité.

5.3.1 Modèle de distribution log-normale à trois paramètres

Ce modèle a été développé par Kosugi [70] en appliquant une loi de distribution log-normale, à trois paramètres, à la fonction de distribution des rayons des pores $g(r)$ et à la fonction de distribution de la pression capillaire des pores $f(P_c)$. Les trois paramètres du modèle sont étroitement liés à $f(p_c)$: la pression $P_{r_{max}}$ qui correspond au rayon maximal des pores, la pression capillaire P_{pic} au pic de la distribution de la pression capillaire et l'écart-type σ de $f(P_c)$.

La fonction de distribution $g(r)$ est définie par :

$$g(r) = \frac{d\theta}{dr} \quad (5.8)$$

$g(r)dr = d\theta$ représente le volume de pore saturé de rayon $[r, r + dr]$ par unité de volume du matériau. r est relié à la pression capillaire par la loi de Laplace (5.2).

Kosugi a proposé une fonction de distribution $g(r)$ dérivée en appliquant une loi de distribution normale d'espérance μ et de variance σ^2 à la distribution de $\ln(r/(r_{max}-r))$:

$$g(r) = \frac{(\theta_s - \theta_r)r_{max}}{\sigma\sqrt{2\pi}r(r_{max} - r)} \times \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{r}{r_{max}-r}\right) - \mu\right)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.9)$$

r_{max} représente le rayon maximal des pores dans le matériau, θ_s est la teneur en eau à la saturation et θ_r est la teneur en eau résiduelle. Les deux paramètres $\sigma > 0$ et $\mu > 0$ sont des paramètres dimensionnels.

En se basant sur la correspondance directe entre P_c et r (équation 5.2), la fonction de distribution $g(r)$ est transformée en une fonction de distribution $f(P_c)$:

$$\begin{aligned} f(P_c) &= g(r) \frac{dr}{dP_c} = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma\sqrt{2\pi}(P_c - P_{r_{max}})} \times \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{P_c}{P_{r_{max}} - P_c}\right) - \mu\right)^2}{2\sigma^2}\right] & P_c > P_{r_{max}} \\ f(P_c) &= 0 & P_c \leq P_{r_{max}} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Avec $P_{r_{max}}$ la pression capillaire correspondante au rayon maximal des pores. La pression capillaire au pic de $f(P_c)$ est exprimée en fonction de $P_{r_{max}}$, σ et μ en dérivant la fonction $f(P_c)$:

$$P_{pic} = P_{r_{max}}(1 + \exp(-\mu - \sigma^2)) \quad (5.11)$$

En inversant l'équation 5.11 pour obtenir μ en fonction de P_{pic} , $P_{r_{max}}$ et σ et en remplaçant μ dans l'équation 5.10, la fonction de distribution $f(P_c)$ sera :

$$\begin{aligned}
f(P_c) &= \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma\sqrt{2\pi}(P_c - P_{rmax})} \times \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{P_{rmax} - P_c}{P_{rmax} - P_{pic}}\right) - \sigma^2\right)^2}{2\sigma^2}\right] & P_c > P_{rmax} \\
f(P_c) &= 0 & P_c \leq P_{rmax}
\end{aligned} \tag{5.12}$$

$f(P_c)dP_c = d\theta$ représente le volume des pores saturés dans lesquels l'eau est retenue par une pression capillaire $[P_c, P_c + dP_c]$ par unité de volume du matériau. En sachant que $\theta = \theta_r$ lorsque la pression capillaire dans les pores tend vers l'infini, $\theta(P_c)$ est donné par :

$$\theta(P_c) = \int_{P_c}^{+\infty} f(P_c)dP_c + \theta_r \tag{5.13}$$

La saturation $S(P_c)$ est alors donnée par :

$$S(P_c) = \frac{\theta(P_c) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{\theta_s - \theta_r} \int_{P_c}^{+\infty} f(P_c)dP_c \tag{5.14}$$

En substituant (5.12) dans (5.14) et en intégrant sur l'intervalle $[P_{rmax}, +\infty]$, l'expression de la rétention d'eau est donnée par :

$$\begin{aligned}
S(P_c) &= \frac{1}{2} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\ln\left(\frac{P_{rmax} - P_c}{P_{rmax} - P_{pic}}\right) - \sigma^2}{\sigma\sqrt{2}}\right) & P_c > P_{rmax} \\
S(P_c) &= 1 & P_c \leq P_{rmax}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

erfc est la fonction d'erreur complémentaire, P_{rmax} est la pression pour laquelle le matériau est saturé, la pression P_{pic} au pic de la courbe $f(P_c)$ correspond à la pression au point d'inflexion de la courbe d'isotherme d'adsorption et σ est un paramètre dimensionnel relié à la distribution des rayons des pores dans le milieu poreux [70].

5.3.2 Modèle de distribution log-normale à deux paramètres

Kosugi [69] considère que l'application de la restriction de $P_{rmax} = 0$ produit quand même des ajustements acceptables avec les courbes de rétention des sols étudiés qui n'ont pas une pression P_{rmax} bien précise. Par conséquent, les équations 5.12 et 5.15 sont données par :

$$f(P_c) = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma\sqrt{2\pi}P_c} \times \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{P_c}{P_{pic}}\right) - \sigma^2\right)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{5.16}$$

$$S(P_c) = \frac{1}{2} \times \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln\left(\frac{P_c}{P_{pic}}\right) - \sigma^2}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (5.17)$$

La saturation à la pression capillaire P_{r_m} , correspondant au rayon médian de la courbe de distribution des rayons des pores, est $S(P_{r_m}) = 0,5$. À partir de cette équation, P_{r_m} est déterminée en fonction de P_{pic} et σ :

$$P_{r_m} = P_{pic} \times \exp(\sigma^2) \quad (5.18)$$

En inversant (5.18), la pression au pic de la fonction de distribution des pores est exprimée en fonction de P_{r_m} et σ , en la remplaçant dans les équations 5.16 et 5.17, les modèles de Kosugi de distribution log-normale de la pression et de rétention d'eau à deux paramètres sont donnés par :

$$f(P_c) = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma\sqrt{2\pi}P_c} \times \exp \left(- \frac{(\ln(P_c) - \ln(P_{r_m}))^2}{2\sigma^2} \right) \quad (5.19)$$

$$S(P_c) = \frac{1}{2} \times \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln\left(\frac{P_c}{P_{r_m}}\right)}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (5.20)$$

La fonction de distribution des rayons de pore $g(r)$ correspondante au modèle de Kosugi (5.20) est :

$$g(r) = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma\sqrt{2\pi}r} \times \exp \left(- \frac{(\ln(r) - \ln(r_m))^2}{2\sigma^2} \right) \quad (5.21)$$

L'équation 5.21 représente une distribution log-normale de $\ln(r)$ qui suit la loi normale $N[\ln(r_m), \sigma^2]$, $r_m = 2\gamma/P_{r_m}$ est la médiane et la moyenne géométrique de $g(r)$, le paramètre σ représente l'écart-type de $\ln(r)$.

5.4 Modèle de Kosugi bimodal

5.4.1 Modèle de SEKI

Le modèle de SEKI [55] propose une extension du modèle de Kosugi (équation 5.19, 5.20 et 5.21) en considérant une distribution des rayons des pores multimodale.

La fonction de distribution des rayons des pores peut être étendue à une fonction de distribution log-normale multimodale par une régression linéaire :

$$g(r) = \sum_{i=1}^k W_i \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma_i \sqrt{2\pi r}} \times \exp\left(-\frac{(\ln(r) - \ln(r_{mi}))^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (5.22)$$

Avec $0 < W_i < 1$ et $\sum W_i = 1$. Le rayon de pore r obéit à une distribution log-normale multimodale c'est à dire que $\ln(r)$ obéit à une distribution normale multimodale, chaque distribution normale étant exprimée par $N[\ln(r_{mi}), \sigma^2]$ avec $r_{mi} = 2\gamma/P_{r_{mi}}$ la moyenne géométrique de la fonction de distribution des rayons ds pores de mode i .

Les équations 5.23 et 6.18 représentent la fonction de distribution de la pression capillaire et la rétention d'eau du modèle de distribution log-normale multimodal respectivement :

$$f(P_c) = \sum_{i=1}^k W_i \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\sigma_i \sqrt{2\pi P_c}} \times \exp\left(-\frac{(\ln(P_c) - \ln(P_{r_{mi}}))^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (5.23)$$

$$S(P_c) = \sum_{i=1}^k \frac{W_i}{2} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\ln\left(\frac{P_c}{P_{r_{mi}}}\right)}{\sigma_i \sqrt{2}}\right) \quad (5.24)$$

Les deux cas spéciaux de $k = 2$ et $k = 3$ correspondent à une distribution log-normale bimodale (modèle BL) et trimodale (modèle TL) respectivement.

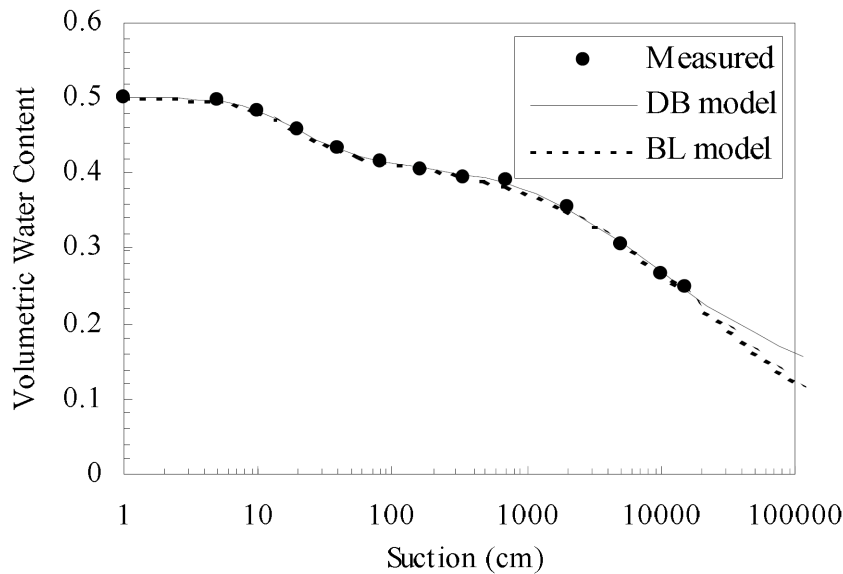


FIGURE 5.2 – Ajustement d'un limon silteux avec les modèles BL et DB [55]

La figure 5.2 montre l'ajustement du modèle BL et du modèle de Dürner Bimodal

DB (cf chapitre 3) sur un échantillon de limon silteux, avec la contrainte de $\theta_r = 0$: les deux modèles à 6 paramètres peuvent très bien s'ajuster à la courbe de rétention d'eau du sol [55].

5.4.2 Distribution bimodale des pores capillaires

Les pores capillaires dans les matériaux cimentaires sont divisés en deux modes poreux (cf paragraphe 1.5) : les grands pores capillaires pour un diamètre de pore supérieur à $0.05\mu m$ et les petits pores capillaires pour un diamètre des pores compris entre $0.01\mu m$ et $0.05\mu m$. La porométrie par injection de mercure MIP permet l'accès à une large gamme de mesure allant de $0.003nm$ jusqu'à quelques microns, d'où on utilise les courbes expérimentaux des MIP (cf chapitre 4) pour caractériser la porosité capillaires des matériaux étudiés.

En milieu poreux, le liquide capillaire coexiste avec une phase adsorbée en film mince sur les parois ou dans le volume des micropores sous l'effet des forces intermoléculaires. Pour les poreux finement divisés, méso et micro poreux, le fluide adsorbé peut apporter une contribution non négligeable à la saturation [71]. Dans ce qui suit, on fixe l'épaisseur de ce film adsorbé et on interprète séparément les deux phénomènes de condensation et d'adsorption représentés par des modèles différents. Le modèle de Kosugi bimodal donné par l'équation 5.25 est utilisé pour représenter le phénomène de la condensation capillaire qui se produit dans les deux modes des pores capillaires de diamètres supérieur à $0.01\mu m$ après la réduction de la phase absorbée.

$$S(P_c) = \frac{1}{2} \left[\phi_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m1}})}{\sqrt{2}\sigma_1} \right) + \phi_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m2}})}{\sqrt{2}\sigma_2} \right) \right] \quad (5.25)$$

Les paramètres ϕ_i , $P_{d_{mi}}$ et σ_i représentent respectivement la porosité, la pression au diamètre médian de la courbe de distribution des diamètres des pores et l'écart-type de $\ln(d_i)$ des deux modes poreux : petits et grands capillaires. Ces paramètres sont déterminés à partir des courbes expérimentales et ajustés de la porosité par intrusion de mercure après réduction.

Le phénomène d'adsorption dans les pores capillaires et dans la microporosité de diamètre de pore inférieur à $0.01\mu m$ sera modélisé par le modèle de Kosugi trimodal dans la suite de ce chapitre (voir paragraphe 5.5.2) et par le modèle de BSB dans le chapitre suivant.

5.4.3 Réduction de la porosité par intrusion de mercure

Cohan [73] est le premier qui a considéré les phénomènes combinés d'adsorption et de condensation de surface dans un seul pore cylindrique, créant le concept de rayon Kelvin, inférieur à la dimension géométrique du pore. Pour un mouillage parfait, le rayon d'un

pore à la transition entre l'adsorption de surface seulement et le remplissage complet, r_p , peut être décrit comme suit :

$$r_p = r_k + t \quad (5.26)$$

Où r_k est le rayon de Kelvin, et t est l'épaisseur du film adsorbé dans le pore. Cette expression suppose que la condensation se produit à l'intérieur d'un anneau d'eau adsorbée comme le montre la figure 5.3.

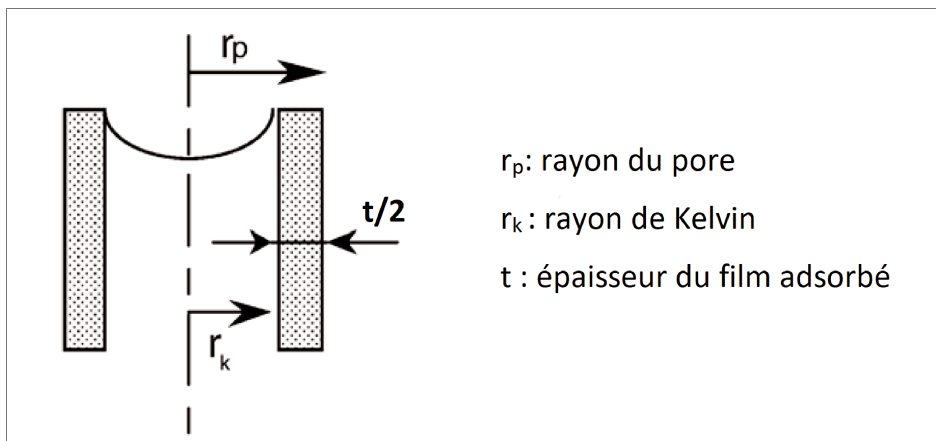


FIGURE 5.3 – Coexistence de phases " capillaires " et " adsorbées " dans les pores cylindriques [74]

5.4.3.1 Épaisseur de la couche d'eau adsorbée t

Comme une première approximation, la valeur de l'épaisseur t est fixée à la valeur limite entre la porosité capillaire où prédomine la condensation capillaire et les gels pores où on considère uniquement le phénomène d'adsorption. La valeur de t est donc égale à un diamètre de pore de $0.01\mu m$, ce qui correspond à une couche adsorbée sur les parois des pores composées environ de 17 molécules d'eau si on considère que la taille d'une molécules d'eau est de 36\AA [75].

Pour tracer les courbes de porosité réduite, on prend une suite de n valeurs ($d_i, dV/d\log d_i$). Les valeurs des d_i doit être très rapprochées pour une meilleur représentation.

Dans le pore cylindrique de diamètre d_i et de hauteur h_i le volume d'intrusion obtenu à partir des essais de MIP est $V_i = \pi h_i d_i / 4$. Pour un diamètre réduit $d_{i_{red}} = d_i - t$, de même hauteur h_i , le volume réduit est calculé comme suit :

$$V_{i_{red}} = V_i \frac{d_{i_{red}}^2}{d_i^2} \quad (5.27)$$

Les figures 5.4, 5.5, 5.6 et 5.7 montrent la distribution du volume des pores capillaires expérimentale et réduite ainsi que leur différence représentant le volume d'eau adsorbé capillaire donné par $V_{adscap} = V_i - V_{ired} = V_i(1 - (d_i - t)^2/d_i^2)$ pour le béton BI après un séchage à 60°C et pour les ciments CEMI et CEMV après un séchage à 20, 50 et 80°C respectivement.

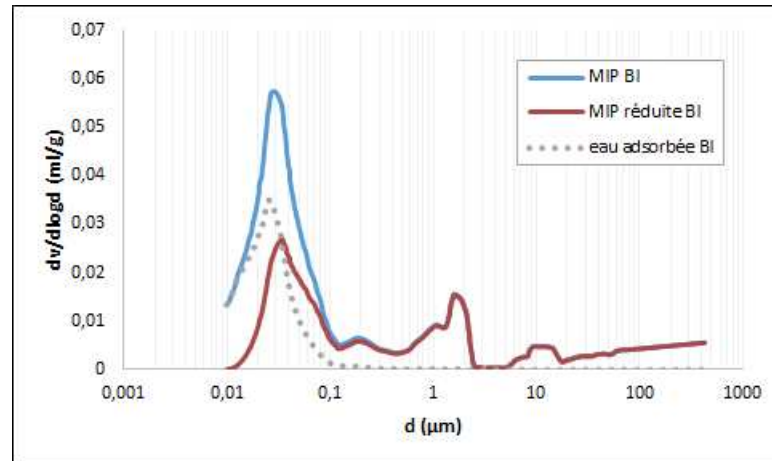


FIGURE 5.4 – Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du BI à 50°C

Un effet de réduction très important est observé pour les petits pores de diamètre compris entre 0,01 et 0,05 μm où la couche d'eau adsorbée sur les paroi occupe un grand volume de la porosité. Cet effet diminue rapidement avec l'augmentation du diamètre pour devenir complètement négligeable pour les grands pores de diamètre d_i supérieur à 0,2 μm où le volume du film adsorbé, d'épaisseur t négligeable par rapport à d_i , est presque nul comme le montre la figure 5.4 et les figures suivantes.

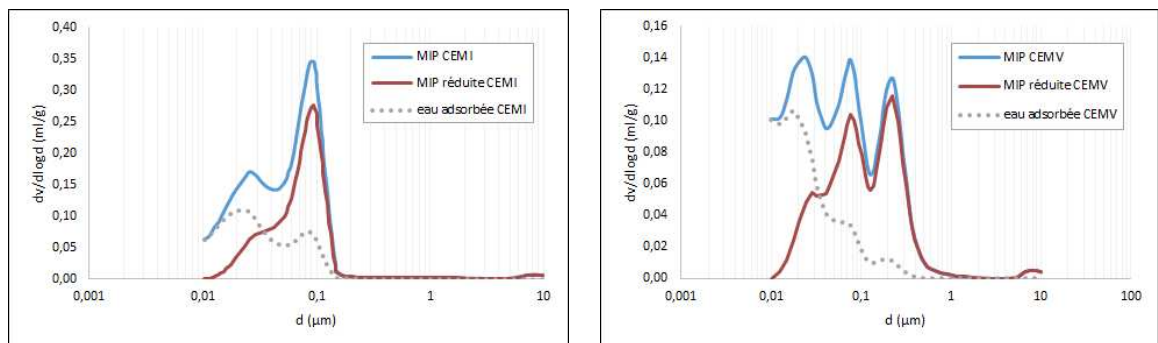


FIGURE 5.5 – Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 20°C

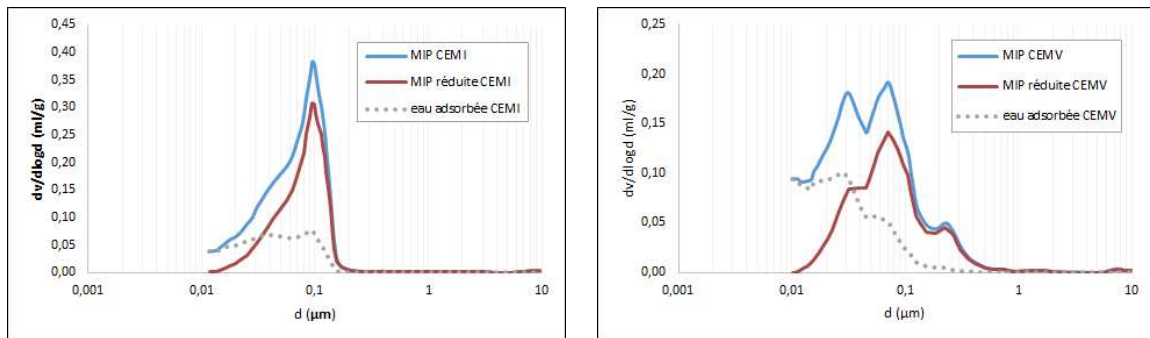


FIGURE 5.6 – Réduction de la porosité d’une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 50°C

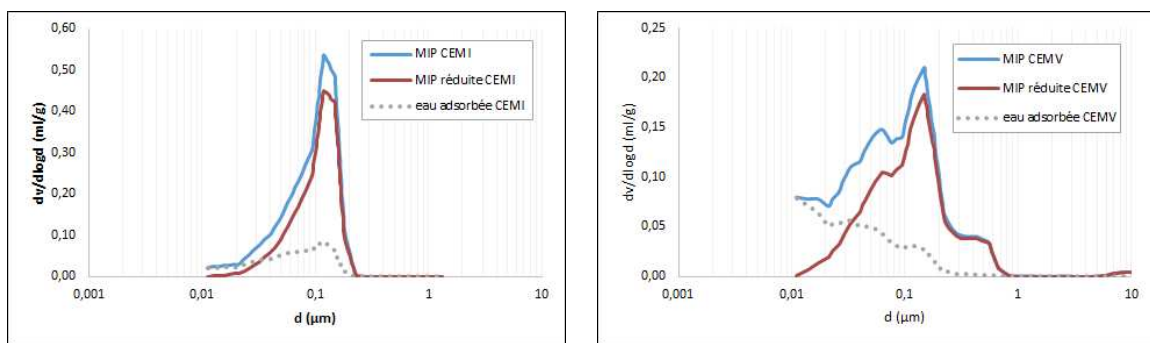


FIGURE 5.7 – Réduction de la porosité d’une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 80°C

Les figures 5.5, 5.6 et 5.7 montrent que l’effet de la réduction diminue avec l’augmentation de la température sous l’effet de la fissuration des petits pore capillaires et l’augmentation de leurs diamètres (cf paragraphe 5.4.5).

5.4.3.2 Porosité capillaire après réduction

La porosité capillaire ϕ_{MIP} est calculée à partir des essais de MIP par intégration des courbes le long du domaine de la porosité capillaire :

$$\phi_{MIP} = \int_{d_{min}}^{d_{max}} \rho_{matériau} \times \frac{dV}{d\log d} dd \quad (5.28)$$

Où $\rho_{matériau}$ est la masse volumique du matériau en g/ml et $dV/d\log d$ est le volume d’intrusion en ml par $1g$ du matériau, d_{min} et d_{max} représentent les limites inférieures et supérieures du domaine de la porosité calculé : pour les petits pores capillaires, ce

domaine est compris entre 0,01 et 0,05 μm et pour les grands pore capillaires, il est supérieur à 0,05 μm .

Vu que les courbes MIP ne décrivent pas une fonction bien déterminée, l'intégrale est résolue numériquement par la méthode des trapèzes pour n points rapprochées, l'équation 5.28 s'écrit alors :

$$\phi_{MIP} = \rho_{matériau} \times \sum_{i=1}^{n-1} \frac{dV/d\log d_{i+1} + dV/d\log d_i}{2} \times (\log d_{i+1} - \log d_i) \quad (5.29)$$

La porosité capillaire réduite ϕ est calculée de la même manière en utilisant les courbes MIP après la réduction de l'épaisseur t de 0,01 μm .

Le tableau 5.1 montre la porosité expérimentale, avant et après la réduction, des différents matériaux étudiés après un séchage à température intermédiaire (50°C-60°C). On remarque une légère diminution de la grande porosité capillaire expérimentale sous l'effet de la réduction du diamètre d'une épaisseur t : en effet, le volume d'eau adsorbée occupe une porosité qui varie entre 0,0056 et 0,0381 pour les pâtes de ciment de DROUET à porosité initiale compris entre 0,0323 et 0,1849, cette porosité est de 0,002 pour le Béton BI et 0,0016 pour le Béton BV de porosité initiale de 0,0221 et 0,0171 respectivement. Par contre, cette diminution est beaucoup plus importante pour la petite porosité capillaire avec un volume d'eau adsorbée plus important qui occupe une porosité de 0,0355 à 0,0752 pour les pâtes de ciment de DROUET à porosité initiale compris entre 0,0590 et 0,1118, cette porosité est de 0,0165 pour le Béton BI et 0,0231 pour le Béton BV de porosité initiale de 0,0257 et 0,0353 respectivement.

TABLE 5.1 – La porosité capillaire par intrusion de mercure des pâtes de ciment séchés à 50°C et des bétons séchés à 60°C avant et après réduction

Paramètres	Matériaux	Avant réduction de la Porosité	Après réduction de la Porosité
Porosité expérimentale des grands pores capillaires	CEMI	0,1261	0,0992
	CEMII	0,1849	0,1468
	CEMV	0,0847	0,0673
	PBP	0,0323	0,0267
	BI	0,0221	0,0201
	BV	0,0171	0,0155
Porosité expérimentale des petits pores capillaires	CEMI	0,0615	0,0258
	CEMII	0,0590	0,0235
	CEMV	0,0927	0,0324
	PBP	0,1118	0,0365
	BI	0,0257	0,0092
	BV	0,0353	0,0122

Le taux de réduction de la capillarité pour les différents matériaux dans les grands et les petits pores à différentes températures pour les échantillons de Drouet, et à 60°C pour ceux de Brue est détaillé dans le tableau 5.2. Pour les petits pores des pâtes de ciment de DROUET, ce taux diminue avec l'augmentation de la température qui provoque la fissuration des pores et l'augmentation de leurs diamètres (cf paragraphe 5.4.5). En moyenne, le taux de réduction est de 18% pour les grands pores contre un taux de 65%, plus que trois fois plus grand pour les petits pores ce qui montre alors qu'à mesure que le diamètre du pore augmente, l'effet de la réduction diminue et le volume du film adsorbé d'épaisseur t devient de plus en plus négligeable par rapport au volume total du pore.

TABLE 5.2 – Le taux de réduction de la porosité capillaire par intrusion de mercure

Matériaux	Porosité expérimentale des grands pores capillaires				Porosité expérimentale des petits pores capillaires			
	20°	50°	60°C	80°C	20°C	50°C	60°	80°C
CEMI	22,3 %	21,3 %	-	18,5 %	66,1 %	58,1 %	-	55,2 %
CEMII	22,1 %	20,6 %	-	18,8 %	66,2 %	60,2%	-	59,4%
CEMV	16,5 %	20,5 %	-	16,4 %	71,3 %	65,1 %	-	65,1 %
PBP	15,0 %	17,2 %	-	-	76,9	67,3 %	-	-
BI	-	-	9,0 %	-	-	-	64,2 %	-
BV	-	-	9,4 %	-	-	-	65,4 %	-

5.4.3.3 Surface spécifique capillaire après réduction

Dans un pore cylindrique de diamètre d_i , de hauteur h_i et de volume d'intrusion expérimentales V_i , la surface spécifique est donnée par $S_i = 4V_i/d_i$. Pour un diamètre réduit $d_{i_{red}} = d_i - t$, de même hauteur h_i et de volume réduite calculé selon l'équation 5.27, la surface spécifique est alors $S_{i_{red}} = 4V_{i_{red}}/d_{i_{red}}$. La surface spécifique globale des petits et des grands capillaires, avant et après la réduction de la porosité, est la somme des n surfaces élémentaires, S_i et $S_{i_{red}}$ respectivement, définies le long du domaine de chacun des deux modes poreux.

Le tableau 5.3 montre les valeurs de la surface spécifique expérimentale, non réduite et réduite et son taux de réduction pour les petits et les grands pores capillaires des matériaux étudiés à températures de séchage intermédiaire (50°C pour les pâtes de ciment et 60°C pour les bétons). Les valeurs totales des surfaces spécifiques des pores capillaires varient de $5m^2/g$ pour le béton BI jusqu'à $22m^2/g$ pour la pâte de ciment PBP avant la réduction de la porosité et de $2,5m^2/g$ pour le béton BI jusqu'à $12m^2/g$ pour la pâte de ciment CEMII après la réduction. Ces faibles valeurs n'ont pas un grand effet sur la surface spécifique totale d'un matériaux cimentaire qui est déterminée essentiellement par la surface spécifique de la microporosité constituée des gels pores du $C-S-H$ ayant

une surface très variable mais avec une valeur de référence de $200m^2$ par $1g$ de matériau [76]. Après la réduction de la porosité, la surface spécifique des petits pores capillaires est réduite à moitié avec une moyenne du taux de réduction de 53% ce qui est dû à la grande réduction de leur porosité détaillée dans le paragraphe précédent, contre une moyenne de 13% pour la surface des grands pores capillaires légèrement affectés par le film d'eau adsorbée.

TABLE 5.3 – La surface spécifique expérimentale des pores capillaires avant et après la réduction

Paramètres	Matériaux	Avant réduction de la Porosité	Après réduction de la Porosité	Taux de réduction
Surface spécifique des grands pores capillaires S_{sp1}	CEMI	5,735	5,019	12,5 %
	CEMII	8,132	7,113	12,5 %
	CEMV	3,727	3,237	13,1 %
	PBP	1,189	1,035	13,0 %
	BI	0,426	0,369	13,5 %
	BV	0,350	0,294	16,0 %
Surface spécifique des petits pores capillaires S_{sp2}	CEMI	9,325	4,980	46,6 %
	CEMII	9,373	4,836	48,4 %
	CEMV	16,783	7,338	56,3 %
	PBP	21,125	8,972	57,5 %
	BI	4,465	2,131	52,3 %
	BV	6,400	2,834	55,7 %

La surface spécifique réduite dans les pores capillaires de diamètres supérieur à $0,01\mu m$ représente la surface à partir de laquelle l'eau est condensée dans la partie réduite de ces pores. Cette condensation est modélisée dans ce chapitre par le modèle de Kosugi multimodal dont les paramètres, les porosités W_i , les pressions capillaires moyennes $P_{d_{mi}}$ et les distributions des pores autour de la moyenne σ_i , sont indépendants de cette surface spécifique. Le phénomène d'adsorption dans le réseau poreux est modélisé dans le chapitre suivant en utilisant le modèle de BSB, cette adsorption se fait à partir des parois des micropores et des pores capillaire avant la réduction. La surface spécifique initiale ajustée (cf tableau 5.10) est alors utilisée dans ce qui suit pour la modélisation du film d'eau adsorbé dans les pores capillaires.

5.4.4 Paramètres du modèle

Les paramètres $P_{d_{mi}}$, σ_i et W_i du modèle de Kosugi bimodal (équation 5.25) représentent respectivement la pression au diamètre médian de la courbe de la distribution des diamètres des pores, l'écart-type de $\ln(d_i)$ et la porosité de chacun des deux modes poreux : petits et grands capillaires. Ces paramètres sont déterminés à partir des courbes de

la porosité par intrusion de mercure, expérimentales et ajustés par une loi de distribution normale, après la réduction de la couche d'eau adsorbée.

Les courbes expérimentales avant la réduction de la porosité sont également ajustées par la loi normale dans le but de fixer le volume adsorbé sur les parois des pores de diamètre supérieur à $0,01\mu m$ et la surface spécifique capillaire utilisée pour déterminer le paramètre W_m du modèle de BSB dans le chapitre suivant.

5.4.4.1 Pression capillaire moyenne

Les pressions capillaires $P_{d_{m1}}$ et $P_{d_{m2}}$ avant et après la réduction de la porosité sont calculées à 20, 50 et 80°C à partir de l'équation de Laplace (5.2), pour les diamètres moyens d_{m1} et d_{m2} calculés à partir des données expérimentales d'intrusion au mercure pour les grands et les petits pores capillaires respectivement après un séchage à 20, 50 et 80°C pour les pâtes de ciment et à 60°C pour les bétons, ces diamètres médians divisent chacun des deux modes poreux en deux partie de porosités égales. Les valeurs de la tension interfaciale de l'eau en contact avec l'air atmosphérique aux températures considérées sont données dans le tableau suivant :

TABLE 5.4 – La tension interfaciale de l'eau en contact avec l'air à différentes températures

Température	20°C	50°C	80°C
Tension interfaciale γ N/m	0,07275	0,06791	0,06252

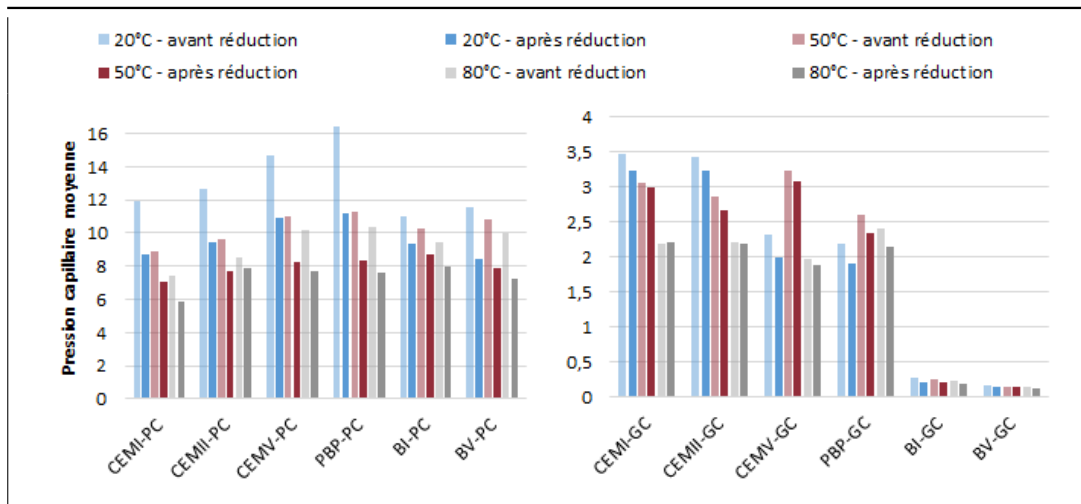


FIGURE 5.8 – Comparaison des pressions capillaires moyennes expérimentales des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires, avant et après réduction, des matériaux étudiés à différentes températures

La figure 5.8 et le tableau 5.5 montrent que, à différentes températures, la réduction de la porosité provoque une diminution des pressions capillaires moyennes : légère pour les petits capillaires dont la porosité est fortement réduite de 65% et presque négligeable pour les grands capillaires à porosité légèrement réduite de 18% (voir la paragraphe 5.4.3.2).

Les pressions capillaires moyennes varient entre 11,22MPa et 5,88MPa pour les petits pores réduits des ciments PBP à 20°C et CEMI à 80°C et entre 3,24MPa et 0,13MPa pour les grands pores réduits du ciment CEMI à 20°C et du béton BV à 80°C respectivement. La condensation capillaire dans les pores réduits de diamètres moyens d_{m1} et d_{m2} aura lieu alors aux fortes humidités relatives supérieures à 90% et allant jusqu'au 100% selon l'équation de Kelvin (5.7).

TABLE 5.5 – Les pressions capillaires moyennes des petits et des grands pores des matériaux étudiés à différentes température avant et après la réduction de la porosité

T° de calcul	T° de séchage des essais MIP	Matériaux	Pression capillaire moyenne des Petits pores en MPa		Pression capillaire moyenne des Grands pores en MPa		
			Avant la réduction	Après la réduction	Avant la réduction	Après la réduction	
20°C	20°C	CEMI	11,97	8,71	3,46	3,24	
		CEMII	12,64	9,41	3,43	3,23	
		CEMV	14,70	10,89	2,33	2,01	
		PBP	16,46	11,22	2,19	1,92	
	60°C	BI	11,03	9,32	0,27	0,22	
		BV	11,59	8,46	0,17	0,16	
	50°C	50°C	CEMI	8,91	7,06	3,07	2,99
			CEMII	9,62	7,68	2,86	2,66
CEMV			11,02	8,29	3,24	3,08	
PBP			11,29	8,32	2,60	2,33	
60°C		BI	10,30	8,70	0,26	0,20	
		BV	10,81	7,90	0,16	0,15	
80°C		80°C	CEMI	7,42	5,88	2,20	2,21
			CEMII	8,54	7,89	2,20	2,19
	CEMV		10,15	7,66	1,98	1,88	
	50°C	PBP	10,39	7,66	2,40	2,15	
	60°C	BI	9,48	8,01	0,24	0,19	
		BV	9,96	7,27	0,15	0,13	

5.4.4.2 Distribution des pores autour de la moyenne

Après la fixation des diamètres moyens d_{mi} de chaque mode poreux capillaire, les répartitions σ_i autour de ces moyennes sont fixées à partir de l'ajustement de chacun des deux modes des courbes expérimentales donné par l'équation 5.30 par une loi de distribution normale en utilisant l'algorithme d'optimisation linéaire "simplexe".

$$f(d_i) = \rho_{\text{matériau}} \times \frac{dV}{d \log d_i} \times \frac{1}{\phi_i} \quad (5.30)$$

Avec ϕ_i la porosité du mode poreux i calculée à partir des données expérimentales.

Cette équation est ajustée avec la densité de la loi de distribution normale $g(d_i)$ donné par :

$$g(d_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(\ln(d_i) - \ln(d_{mi}))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.31)$$

Les porosités réduites ajustées Φ_1 et Φ_2 des grands et des petits pores capillaires (GPC et PPC respectivement) sont calculées à partir de la fonction de répartition $G(d_i)$ de la loi normale comme suit :

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \phi_1 \times (1 - G(0,05)) = \frac{\phi_1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(0,05) - \ln(d_{m1})}{\sigma_1\sqrt{2}}\right) \right) && \text{pour les GPC} \\ \Phi_2 &= \phi_2 \times (G(0,05) - G(0,01)) \\ &= \frac{\phi_2}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\ln(0,05) - \ln(d_{m2})}{\sigma_2\sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(0,01) - \ln(d_{m2})}{\sigma_2\sqrt{2}}\right) \right) && \text{pour les PPC} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Le tableau 5.6 montre le pourcentage d'erreur entre les porosités réduites expérimentales ϕ_i et ajustées Φ_i des matériaux étudiés à différentes températures de séchage ainsi que l'erreur quadratique moyenne RMSE de l'ajustement de la loi normale avec les courbes MIP expérimentales réduites, calculées respectivement par les équations 5.33 et 5.34 :

$$\%_{\text{erreur}} = \frac{\phi_i - \Phi_i}{\phi_i} \times 100 \quad (5.33)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} SSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_j^{\text{exp}} - y_j^{\text{ajus}}(p))^2} \quad (5.34)$$

Avec N le nombre de points expérimentaux $(d_j, f(d_j))$ à ajuster, p est le paramètre unique estimé σ_i pour chaque mode poreux et SSE est la somme des erreurs quadratiques entre les valeurs expérimentales $f(d_j)$ et ajustées $g(d_j)$.

Le meilleur ajustement des points expérimentaux obtenu par l'algorithme, dans certains des cas étudiés, donne une grande marge d'erreur entre la porosité ajustée et celle expérimentale qui atteint 31% pour les pâtes de ciment CEMI avec une erreur RMSE moyenne de 0,594 pour tous les matériaux.

TABLE 5.6 – La performance de l'ajustement de σ_i des courbes MIP des différents matériaux à différentes températures de séchage

Paramètres	Matériaux	Grands pores capillaires				Petits pores capillaires			
		20°C	50°C	60°C	80°C	20°C	50°C	60°C	80°C
Pourcentage d'erreur	CEMI	2%	2 %	-	1%	25 %	26 %	-	31 %
	CEMII	3%	2 %	-	2%	24 %	18 %	-	15 %
	CEMV	9%	14 %	-	5%	20 %	22 %	-	26 %
	PBP	14%	20 %	-	-	26 %	23 %	-	-
	BI	-	-	18%	-	-	-	15%	-
	BV	-	-	17%	-	-	-	24%	-
RMSE de l'ajustement	CEMI	0,235	0,207	-	0,374	0,630	0,810	-	0,886
	CEMII	0,160	0,280	-	1,428	0,774	1,005	-	0,372
	CEMV	0,246	0,268	-	0,209	0,719	0,617	-	1,088
	PBP	0,132	0,368	-	-	0,837	0,845	-	-
	BI	-	-	0,284	-	-	-	0,525	-
	BV	-	-	0,772	-	-	-	1,084	-

On propose alors de faire les ajustement en fixant le pourcentage d'erreur maximale à 10%, en imposant que les rapports Φ_i/ϕ_i des petits et des grands capillaires calculés à partir de l'équation 5.32 soient compris entre 0,9 et 1. Le tableau 5.7 montre les erreurs obtenues après imposition de cette contrainte : Le pourcentage d'erreur moyen entre la porosité ajusté et celle expérimentale des matériaux étudiés passe de 15% à 3% tandis que l'erreur RMSE moyenne reste presque similaire de 0,573. On obtient alors un ajustement qui représente mieux le réseau poreux capillaire et sa porosité.

La somme des erreurs quadratiques RMSE de l'ajustement des différents matériaux varie entre des très bons ajustements, comme c'est le cas pour la pâte de ciment PBP à 20°C avec un RMSE de 0,154 et 0,135 pour les grands et les petits pores capillaires respectivement (figure 5.9), et des ajustements moins efficaces avec un RMSE des petits pores capillaires des ciments de DROUET qui augmente avec la température pour dépass-

ser 1 à 80°C comme le montre le tableau 5.7 : en effet, l'augmentation de la température provoque la fissuration des pores et la modification de leur distribution, on n'observe plus un pic pour les petits pores de diamètres compris entre 0.01 et 0.05 μm (figure 5.10).

TABLE 5.7 – La performance de l'ajustement de σ_i des différents matériaux à différentes températures en fixant un pourcentage d'erreur maximal de 10%

Paramètres	Matériaux	Grands pores capillaires				Petits pores capillaires			
		20°	50°C	50°C	80°C	20°C	50°C	50°C	80°C
Pourcentage d'erreur	CEMI	2%	2 %	-	0 %	10 %	10 %	-	10 %
	CEMII	3%	1 %	-	1 %	6 %	7 %	-	4 %
	CEMV	2%	10 %	-	3 %	5 %	9 %	-	6 %
	PBP	10%	10 %	-	-	3 %	7 %	-	-
	BI	-	-	5 %	-	-	-	5 %	-
	BV	-	-	0 %	-	-	-	8 %	-
RMSE de l'ajustement	CEMI	0,235	0,207	-	0,459	0,472	0,822	-	1,421
	CEMII	0,160	0,304	-	0,441	0,770	0,835	-	1,410
	CEMV	0,425	0,310	-	0,244	0,595	0,460	-	1,102
	PBP	0,154	0,383	-	-	0,135	0,380	-	-
	BI	-	-	0,303	-	-	-	0,357	-
	BV	-	-	0,825	-	-	-	0,884	-

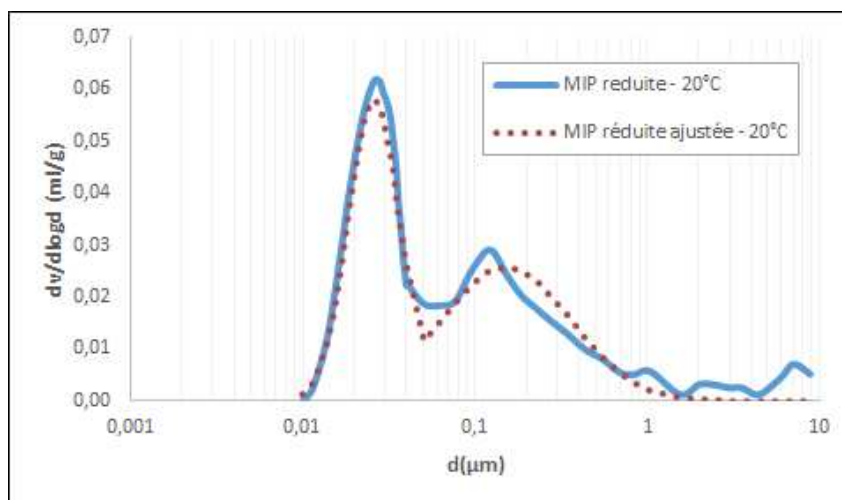


FIGURE 5.9 – Ajustement du courbes MIP réduite de PBP à 20°C

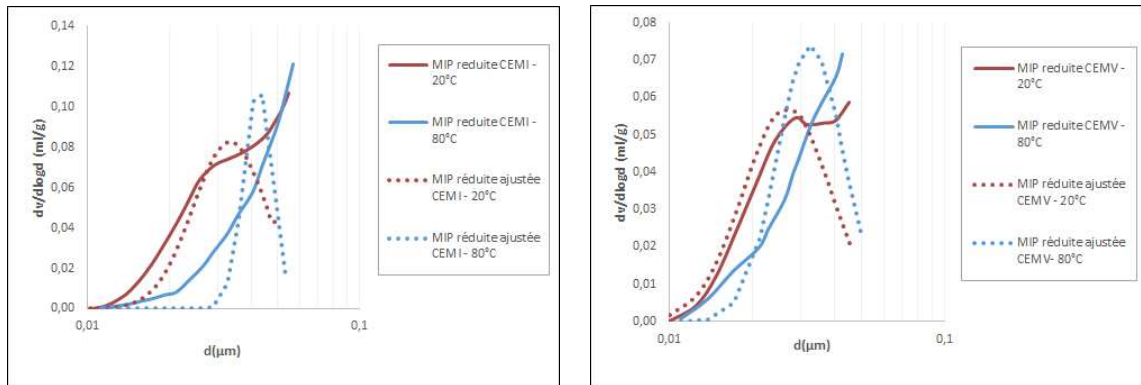


FIGURE 5.10 – Ajustement des courbes MIP réduites des petits pores capillaires des ciments CEMI et CEMV à 20 et à 80°C

D'autres grandes erreurs RMSEs de 0,425 et de 0,825 pour les grands pores capillaires de la pâte de ciment CEMV à 20°C et le béton BV à 60°C respectivement sont dues à la distribution des pores qui ne se caractérise pas par un seul pic comme supposé par l'ajustement par la loi normale utilisé : La figure 5.11 montre deux grands pics rapprochés pour les GPC du CEMV alors que la figure 5.13 montre un grand pic très serré de diamètre compris entre 1 et 4 μm et un autre pic très étalé pour les diamètres supérieurs à 4 μm pour les GPC du BV. Cette complexité du réseau poreux des matériaux cimentaires affecte alors l'efficacité de l'ajustement proposé.

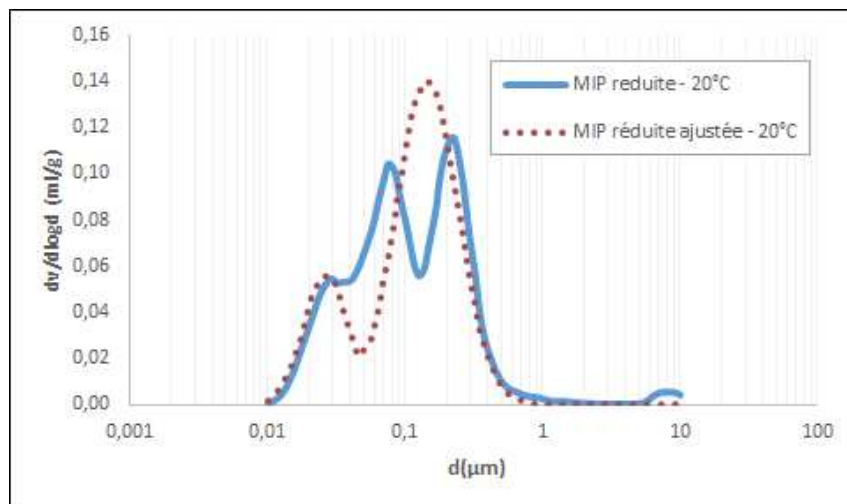


FIGURE 5.11 – Ajustement du courbes MIP réduite du ciment CEMV à 20°C

Le tableau 5.8 montre les valeurs de la répartition autour de la moyenne des petits et des grands pores capillaires des matériaux étudiés à différentes températures de séchage,

allant de 20°C jusqu'au 80°C, avant et après la réduction de la porosité. Les courbes de porosité non réduites sont ajustées dans le but de déterminer la surface spécifique sur laquelle se fixe la première couche d'eau adsorbée capillaire (paragraphe 5.4.4.4).

TABLE 5.8 – La répartition autour de la moyenne des petits et des grands pores capillaires des matériaux étudiés à différentes température de séchage avant et après la réduction de la porosité

Température de séchage	Matériaux	La répartition autour de la moyenne des Petits pores		La répartition autour de la moyenne des Grands pores	
		Avant la réduction	Après la réduction	Avant la réduction	Après la réduction
20°C	CEMI	0,215	0,136	0,125	0,129
	CEMII	0,223	0,135	0,139	0,134
	CEMV	0,190	0,160	0,250	0,225
	PBP	0,185	0,150	0,331	0,375
50°C	CEMI	0,150	0,089	0,130	0,131
	CEMII	0,130	0,100	0,145	0,130
	CEMV	0,195	0,140	0,175	0,190
	PBP	0,185	0,123	0,220	0,286
60°C	BI	0,175	0,124	0,750	0,850
	BV	0,185	0,115	0,350	0,450
80°C	CEMI	0,110	0,055	0,125	0,125
	CEMII	0,125	0,115	0,150	0,140
	CEMV	0,205	0,120	0,230	0,220

La dispersion autour de la moyenne varie entre 0,055 et 0,223 pour les petits pores capillaires réduits, elle est plus étalée pour les grands pores et atteint 0,85 pour le béton BI. Les figures 5.12 et 5.13 montrent l'ajustement des courbes MIP réduits de ciments et des bétons étudiés après un séchage à température intermédiaire de 50°C et 60°C respectivement. Pour les pâtes de ciment, un bon ajustement est obtenu à l'exception des petits pores des CEMI et CEMII qui ne se caractérisent pas par un pic bien clair. Pour les bétons BI et BV, l'ajustement reproduit bien la distribution des petits pores capillaires caractérisée par un pic bien prononcé, alors qu'il représente mal celle des grands pores se caractérisant par un pic bien prononcé pour les pores de diamètre compris entre 0,5 μm et 5 μm mais d'une distribution non précise de part et d'autre du pic pour BI et pour les pores de diamètre supérieur à 5 μm pour BV.

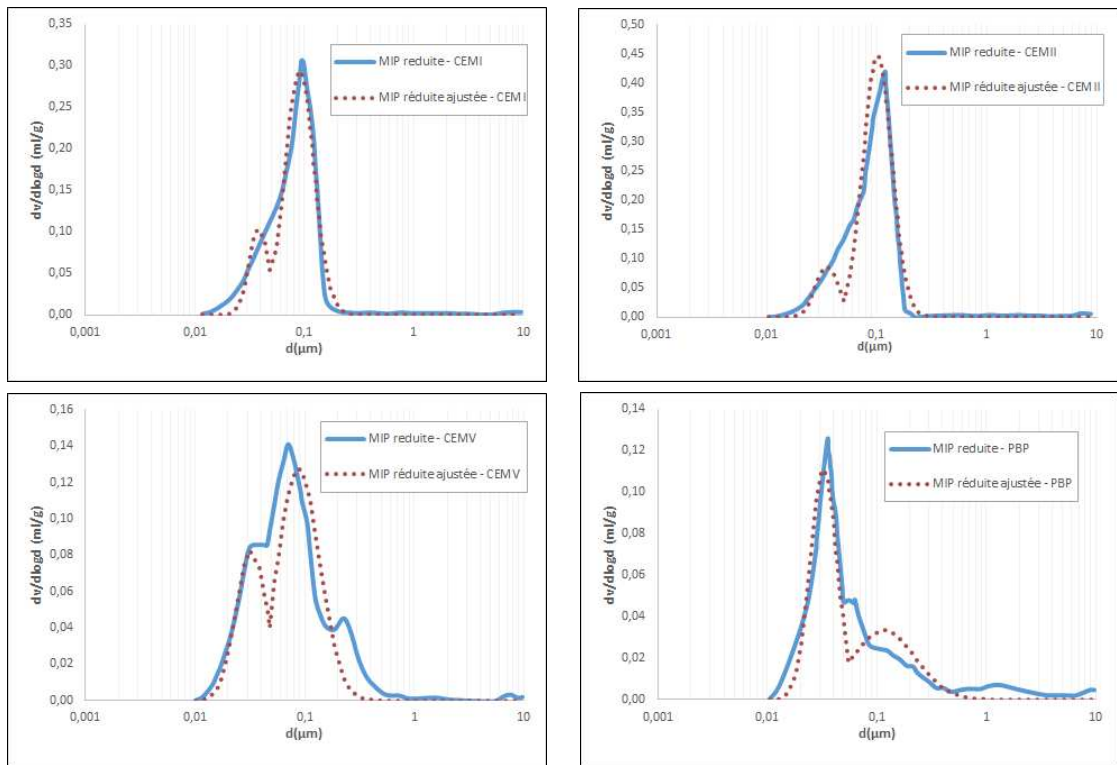


FIGURE 5.12 – Ajustement des courbes MIP réduites des ciments étudiés après un séchage à 50°C

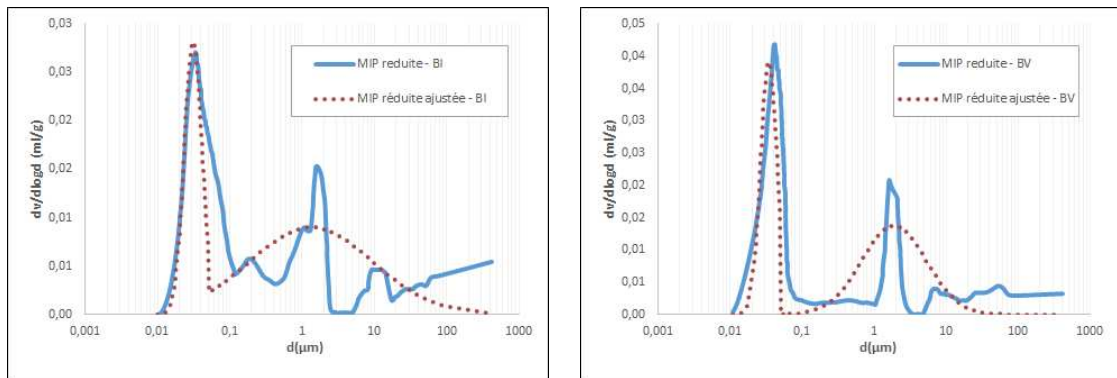


FIGURE 5.13 – Ajustement des courbes MIP réduites des bétons après un séchage à 60°C

Le mauvais ajustement à grande erreur RMSE dans certains des cas étudiés n'a pas une grande influence sur les courbes d'isothermes vue que, d'une part, il représente bien la porosité expérimentale avec une erreur moyenne de 3% et que, d'autre part, un bon

ajustement observé qualitativement sur les courbes peut se traduire par une erreur RMSE importante due à un grand écart quantitative entre les nombreux points expérimentaux et ajustées comme c'est le cas des petits pores du béton BV : la figure 5.13 montre un bon ajustement de la petite porosité expérimentale comprise entre $0,01\mu m$ et $0,05\mu m$ malgré une RMSE importante de 0,884 (voir le tableau 5.7).

5.4.4.3 La porosité ajustée

Le tableau 5.9 montre les valeurs des porosités capillaires réduites ajustées Φ_1 et Φ_2 des matériaux étudiés à partir des courbes de la distribution de la porosité (MIP) à différentes température de séchage calculées à partir de l'équation 5.32.

La grande porosité capillaire varie entre 0,0155 et 0,1633 pour le béton BV à $60^\circ C$ et la pâte de ciment CEMII à $80^\circ C$ et la petite porosité varie entre 0,0088 et 0,0341 pour le béton BI à $60^\circ C$ et la pâte de ciment PBP à $50^\circ C$ respectivement. L'augmentation de la température provoque dans la majorité des cas une réduction des porosités Φ_2 et une augmentation des Φ_1 (voir l'évolution de la porosité capillaire en fonction de la température en détaille dans la paragraphe 5.4.5).

TABLE 5.9 – La porosité ajustée après la réduction des pores capillaires des matériaux étudiés à différentes températures de séchage

Paramètres	Matériaux	Température de séchage			
		20°C	50°C	60°C	80°C
Porosité réduite ajustée des grands pores capillaires Φ_1	CEMI	0,0833	0,0968	-	0,1495
	CEMII	0,0934	0,1455	-	0,1633
	CEMV	0,0791	0,0608	-	0,0965
	PBP	0,0242	0,0241	-	-
	BI	-	-	0,0192	-
	BV	-	-	0,0155	-
Porosité réduite ajustée des petits pores capillaires Φ_2	CEMI	0,0281	0,0232	-	0,0151
	CEMII	0,0278	0,0219	-	0,0191
	CEMV	0,0229	0,0293	-	0,0222
	PBP	0,0218	0,0341	-	-
	BI	-	-	0,0088	-
	BV	-	-	0,0113	-

5.4.4.4 La surface spécifique ajustée

La surface spécifique capillaire, utilisé pour la fixation du paramètre w_m du modèle BSB dans le chapitre suivant, est calculée à partir des courbes de la distribution de la

porosité expérimentale ajustée avant la réduction de la couche d'eau adsorbée d'épaisseur t . Les surfaces S_{sp1} et S_{sp2} des grands et des petits pores capillaires respectivement sont données par la somme des n surfaces élémentaires définies le long du domaine de chacun des deux modes poreux, chaque surface élémentaire est donnée par :

$$S_{spj} = 4 \times \frac{V_j}{d_j} = 4 \times \frac{\Phi_{MIPj} \times (G(d_j) - G(d_{j-1}))}{d_j} \quad (5.35)$$

Avec v_j le volume élémentaire entre les deux diamètres d_{j-1} et d_j calculé à partir de la fonction de répartition $G(d)$ de la loi normale et Φ_{MIPi} la porosité ajustée des courbes MIP expérimentales non réduits du modes poreux i .

TABLE 5.10 – La surface spécifique des pores capillaires non réduits ajustés des matériaux étudiés à différentes températures de séchage

Paramètres	Matériaux	Température de séchage			
		20°C	50°C	60°C	80°C
Surface non réduite des grands pores capillaires S_{sp1}	CEMI	4,888	5,439	-	6,649
	CEMII	5,246	7,718	-	7,297
	CEMV	2,899	3,179	-	3,668
	PBP	0,795	1,073	-	-
	BI	-	-	0,182	-
	BV	-	-	0,053	-
Surface non réduite des petits pores capillaires S_{sp2}	CEMI	13,332	7,586	-	4,168
	CEMII	12,900	8,355	-	6,660
	CEMV	14,833	14,029	-	9,991
	PBP	17,762	17,745	-	-
	BI	-	-	3,763	-
	BV	-	-	5,369	-

Le tableau 5.10 montre les valeurs des surfaces spécifiques des pores capillaires non réduits ajustés à partir des courbes de distribution MIP des matériaux étudiés à différentes températures de séchage : une valeur moyenne de $3,8m^2/g$ et de $10,5m^2/g$ pour les grands et les petits capillaires est obtenue respectivement. Pour les pâtes de ciments étudiées, S_{sp1} des GPC augmente avec l'augmentation de la température alors que S_{sp2} des PPC diminue ce qui est dû à la fissuration des pores provoquant l'augmentation de leurs diamètres et par la suite la diminution de leur surface spécifique d'une part, et l'augmentation du volume des grands pores capillaires et par la suite de leur surface spécifique d'autre part.

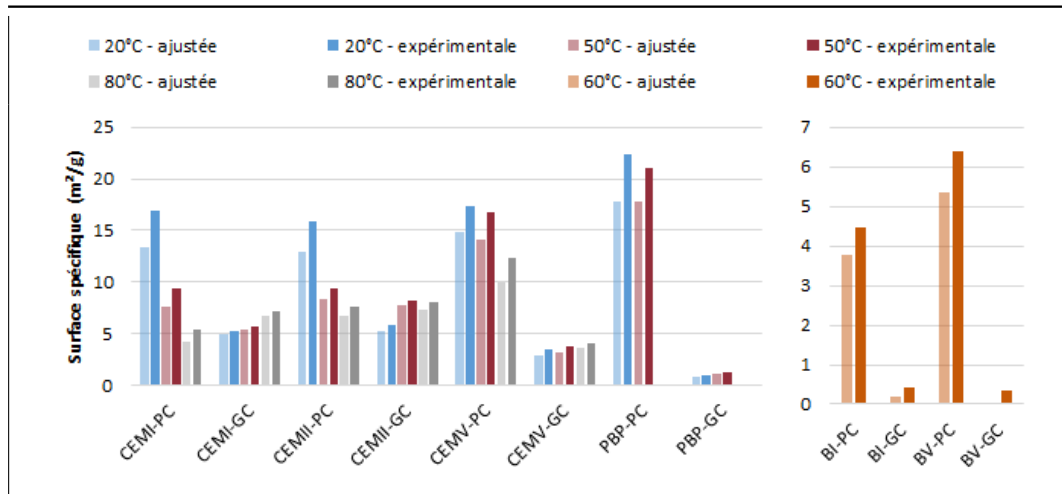


FIGURE 5.14 – Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et ajustées des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires des matériaux étudiés à différentes température

La figure 5.14 compare les surfaces spécifiques expérimentales et ajustées des petits et des grands pores capillaires des matériaux étudiés à différentes températures de séchage. Un grand écart est observé entre les surfaces mesurées et ajustées des petits pores des pâtes de ciment avec une erreur moyenne de 20%. Par contre, cet écart n'a pas d'effet significatif sur la surface spécifique totale des matériaux déterminée essentiellement par celle de la microporosité qui sera fixée dans le paragraphe 5.5.3.1.

5.4.5 Influence de la température sur les paramètres

La distribution de la taille des pores des pâtes de ciment de Drouet a été caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure après un séchage à 20, 50 et 80 °C (voir la paragraphe 4.3). Dans cette paragraphe, l'effet de la température de séchage sur les courbes de la distribution de la porosité et sur les paramètres déterminés et fixés à partir de ces courbes est étudié.

La figure 5.15 montre la distribution expérimentale et ajustée des pores capillaires réduits des pâtes de ciment après un séchage à 20, 50 et 80 °C. Premièrement, on remarque que les courbe de distribution ajustées reproduisent bien la même évolution de la porosité expérimentale des différents pâtes de ciment en fonction de la température de séchage. D'autre part, l'augmentation de la température de séchage provoque un grossissement de la structure des pores, qui se traduit par l'augmentation de la porosité capillaire totale détaillé dans le tableau 5.11 : en passant d'une température de séchage de 20°C à 80°C, une grande augmentation de la porosité d'un taux de 45% environ pour les CEMI et CEMII est observé, beaucoup plus importante que celle des CEMV, caractérisé par une plus fine porosité, avec un taux de 17%. Comme le suggèrent Brue et al [43], la dissolution

de l'ettringite ainsi que l'altération des $C-S-H$ [65, 66] peuvent être considérées comme les principales causes des modifications de la structure des pores.

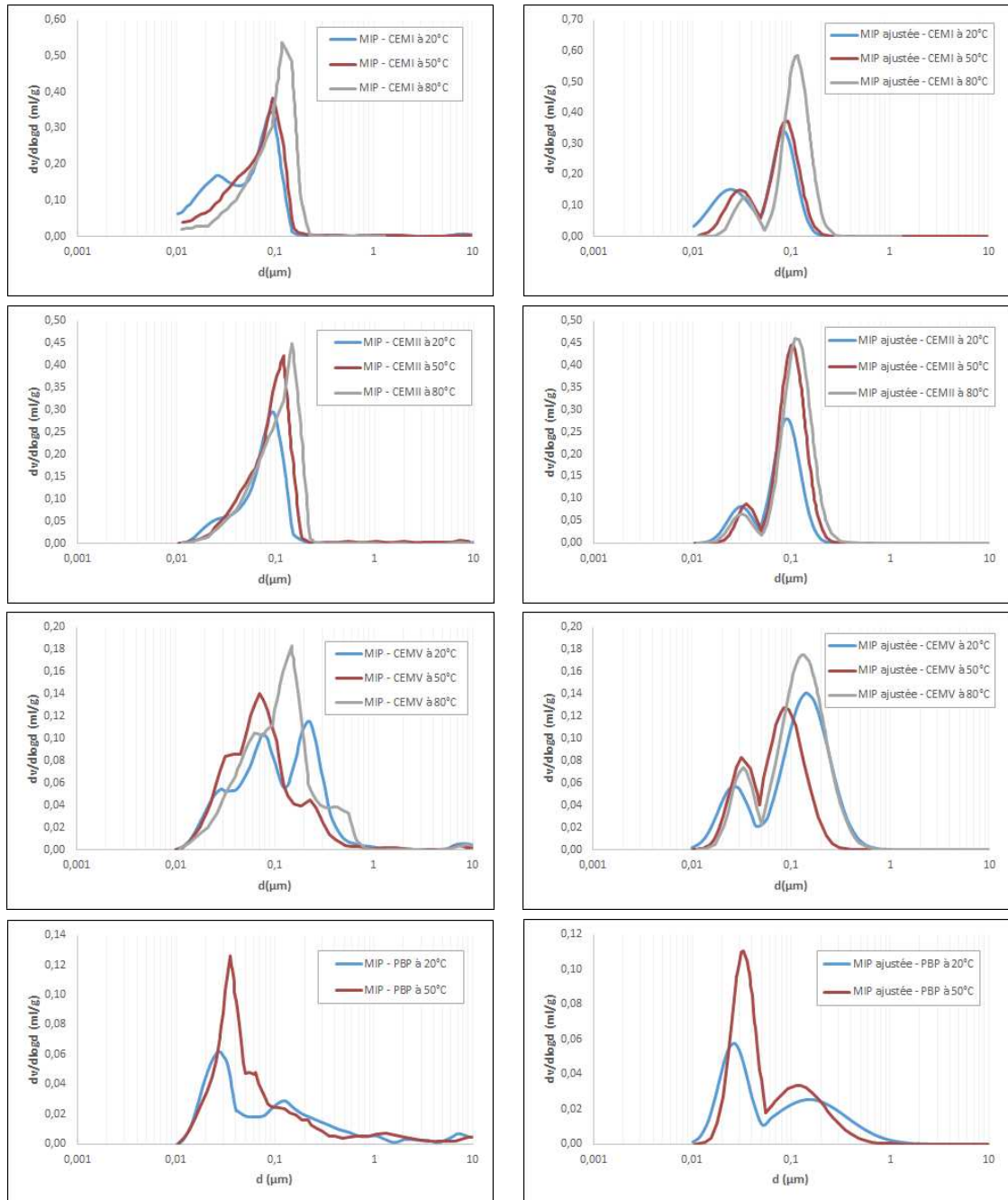
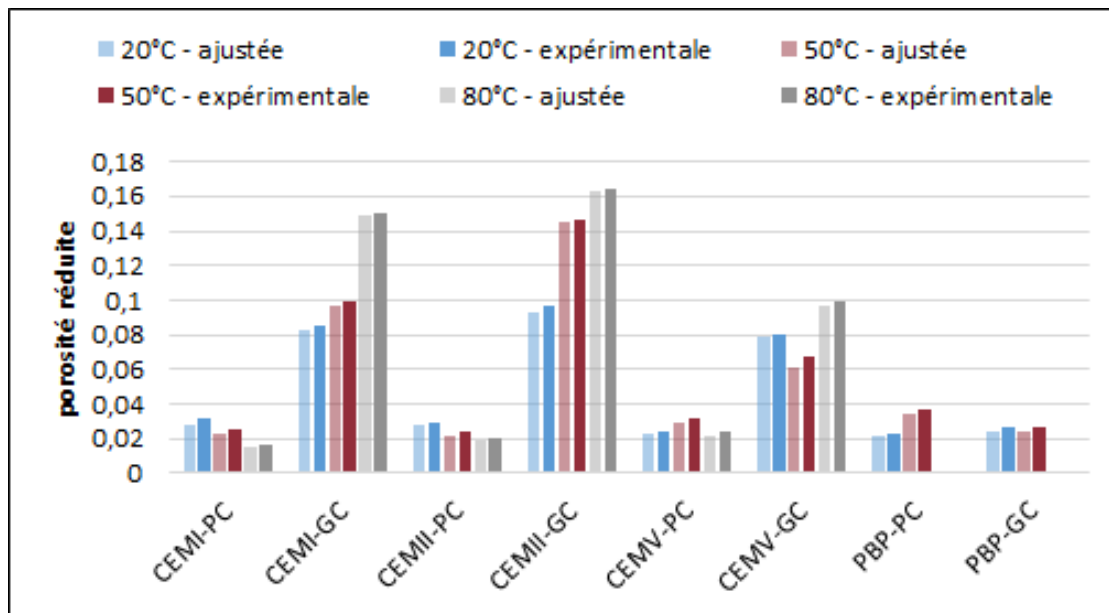


FIGURE 5.15 – Distribution expérimentale et ajustée des pores capillaires réduits des pâtes de ciment à différentes températures de séchage

TABLE 5.11 – Influence de la température de séchage sur la porosité capillaire expérimentale réduites des matériaux cimentaires de Drouet

Température de séchage	Type de matériau			
	CEMI	CEMII	CEMV	PBP
20°C	0,1166	0,1257	0,1048	0,0494
50°C	0,1250	0,1703	0,0997	0,0633
80°C	0,1667	0,1842	0,1228	-

Malgré le grossissement global du réseau poreux des deux pâtes de ciment CEMI et CEMII, l'augmentation de la température de séchage de 20°C à 80°C provoque une réduction d'un taux d'environ 39% de la petite porosité capillaire suite à l'élargissement des diamètres des petits pores compris entre 0,01 μ m et 0,05 μ m et des micropores inférieurs à 0,05 μ m, en faible quantité du fait de la teneur en $C - S - H$ relativement faible, ce qui se traduit alors par une augmentation très importante de 73% environ de la grande porosité capillaire comme le montre le tableau 5.12.

**FIGURE 5.16 – Comparaison des porosités réduites expérimentales et ajustées des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires des pâtes de ciment à différentes températures de séchage**

Pour les ciments composés, caractérisés par une plus fine distribution de la porosité due à leur teneur élevée en $C - S - H$, le passage de la température de séchage de 20°C à 50°C provoque un grossissement important de la petite porosité capillaire d'un taux

de 35% pour les CEMV et de 62% pour les PBP ce qui est du à l'élargissement des micropores constituant plus que 50% de leurs porosités totales. Cette augmentation de température n'affecte pas la grande porosité des PBP qui reste presque constante, par contre, une diminution d'un taux de 17% est observée pour les CEMV ce qui peut être du à une hydratation incomplète. Le passage à une température de séchage de 80°C pour les pâtes CEMV provoque une réduction de la petite porosité capillaire d'un taux de 27% par rapport au séchage à 50°C et par la suite, une augmentation de la grande porosité d'un taux de 23% par rapport au séchage à 20°C.

Le tableau 5.12 montre que les diamètres moyens des petits et des grands pores capillaires augmente généralement avec la température de séchage du fait du grossissement global des pores, à l'exception de ceux des grands capillaires des ciments composés qui diminuent du fait de la grande quantité des petits pores qui s'élargissent sous l'effet de la température et dépassent légèrement le seuil de $0,05\mu m$ séparant les deux types des pores capillaires.

TABLE 5.12 – Influence de la température de séchage sur la porosité expérimentale réduites et son diamètre médian des matériaux cimentaires de Drouet

Paramètres	Matériaux	Température de séchage		
		20°C	50°C	80°C
Porosité expérimentale des grands pores capillaires ϕ_1	CEMI	0,0854	0,0992	0,1499
	CEMII	0,0961	0,1468	0,1642
	CEMV	0,0807	0,0673	0,0991
	PBP	0,0269	0,0267	
Diamètre moyen des grands pores capillaires d_{m1} en μm	CEMI	0,090	0,091	0,113
	CEMII	0,090	0,102	0,114
	CEMV	0,145	0,088	0,133
	PBP	0,152	0,116	
Porosité expérimentale des petits pores capillaires ϕ_2	CEMI	0,0312	0,0258	0,0168
	CEMII	0,0296	0,0235	0,0200
	CEMV	0,0240	0,0324	0,0236
	PBP	0,0225	0,0365	
Diamètre moyen des petits pores capillaires d_{m2} en μm	CEMI	0,033	0,039	0,043
	CEMII	0,031	0,035	0,032
	CEMV	0,027	0,033	0,033
	PBP	0,026	0,033	

La répartition autour de la moyenne des grands pores capillaires est légèrement affectée par l'augmentation de la température de séchage avec un faible taux de variation de 8,5% comme le montre le tableau 5.13. Par contre, une diminution de la répartition σ_2 des petits pores capillaires est observée avec un taux moyen de variation de 19% pour les ciments CEMII, CEMV et PBP, et un taux plus important de 60% pour les CEMI ce qui est dû au grossissement des petits pores qui se traduit par une distribution de porosité plus serrée avec des diamètres de pores de plus en plus larges et proches de $0,05\mu m$.

TABLE 5.13 – Influence de la température sur les écarts-types autour du diamètre médian des matériaux cimentaires réduites de Drouet

Paramètres	Matériaux	Température de séchage		
		20°C	50°C	80°C
Dispersion des grands pores capillaires σ_1	CEMI	0,129	0,131	0,125
	CEMII	0,134	0,130	0,140
	CEMV	0,225	0,190	0,220
	PBP	0,375	0,286	
Dispersion des petits pores capillaires σ_2	CEMI	0,136	0,089	0,055
	CEMII	0,135	0,100	0,115
	CEMV	0,160	0,140	0,120
	PBP	0,150	0,123	

Le tableau 5.14 montre l'évolution de la quantité d'eau adsorbée ϕ_{ads1} et ϕ_{ads2} sur les parois des grands et des petits pores capillaires des pâtes de ciment étudiées respectivement en fonction de la température. Pour les CEMI et CEMII, l'augmentation de la température de séchage de 20 à 80°C provoque une légère augmentation de 39% de la quantité adsorbée ϕ_{ads1} par comparaison avec l'augmentation importante de 73% de la grande porosité ϕ_1 . Par contre, une diminution de 39% de la petite porosité ϕ_2 avec la température provoque une forte réduction de 58% de la quantité adsorbée ϕ_{ads2} .

Pour les ciments composés CEMV et PBP, l'augmentation de la température de séchage de 20 à 50°C provoque une légère augmentation de 13% de la quantité adsorbée ϕ_{ads1} malgré la légère diminution de la grande porosité capillaire des CEMV et sa valeur non affectée pour les PBP. D'autre part, cette augmentation n'affecte pas ϕ_{ads2} malgré le grossissement important de la petite porosité capillaire d'un taux moyen de 49%. Le passage à une température de séchage de 80°C pour les pâtes CEMV provoque une augmentation de ϕ_{ads1} d'un taux de 22% et une réduction de ϕ_{ads2} d'un taux de 26% par rapport au séchage à 20°C ce qui correspond bien à l'évolution des grands et des petits pores capillaires.

TABLE 5.14 – Influence de la température sur la quantité adsorbée sur les parois des pores capillaires des matériaux cimentaires de Drouet

Paramètres	Matériaux	Température de séchage		
		20°C	50°C	80°C
Quantité adsorbée dans les grands pores capillaires ϕ_{ads1}	CEMI	0,0245	0,0269	0,0339
	CEMII	0,0272	0,0381	0,0380
	CEMV	0,0160	0,0174	0,0195
	PBP	0,0047	0,0056	
Quantité adsorbée dans les petits pores capillaires ϕ_{ads2}	CEMI	0,0607	0,0358	0,0207
	CEMII	0,0579	0,0355	0,0292
	CEMV	0,0598	0,0603	0,0441
	PBP	0,0751	0,0752	

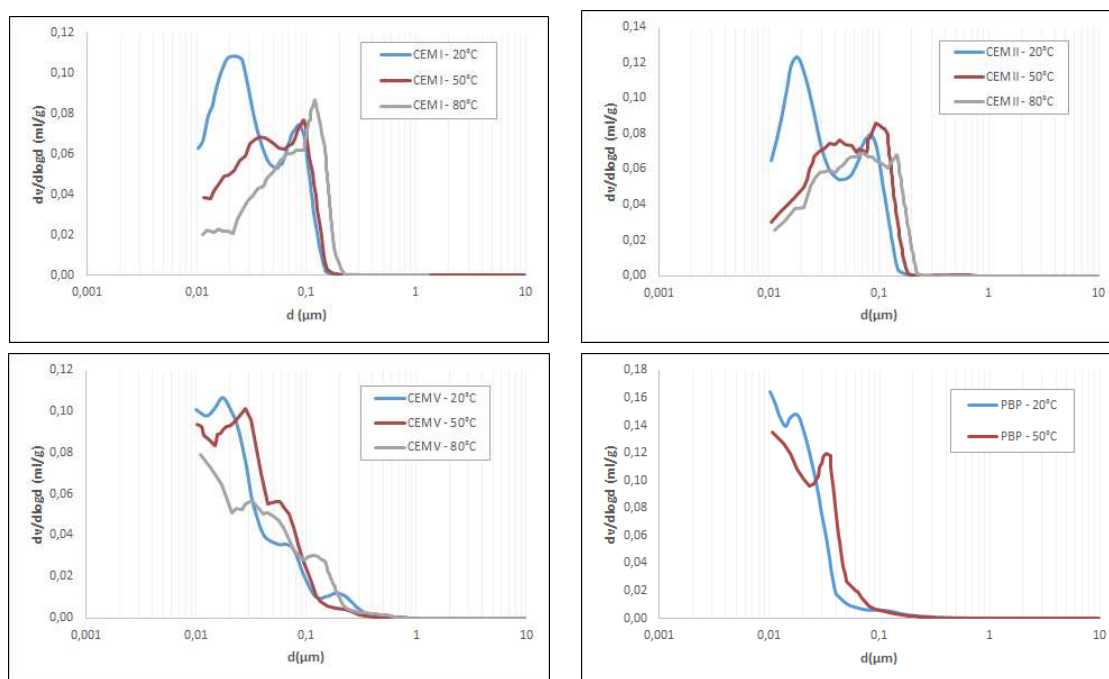


FIGURE 5.17 – Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des pâtes de ciment en fonction de la température

De ce qui précède, on peut constater que la quantité adsorbée sur les parois du réseau poreux ne dépend pas uniquement de l'évolution de la quantité des pores avec la tem-

pérature de séchage mais aussi de la distribution de leurs diamètres : Comme le montre la figure 5.18, l'augmentation de la température provoque une croissance importante de la hauteur du pic de la petite porosité capillaire des PBP toujours réparti sur le même intervalle de pores alors qu'elle provoque une déviation de la petite porosité vers des rayons d'accès aux pores plus larges dépassant $0,1\mu m$ pour les ciment CEMV. La forte réduction de la quantité adsorbé des CEMV est due alors à cette déviation de porosité du fait que l'épaisseur t du film adsorbé devient de plus en plus négligeable par rapport aux pores de plus gros diamètres, ce qui explique d'autre part la quantité adsorbé des PBP non affectée par la température.

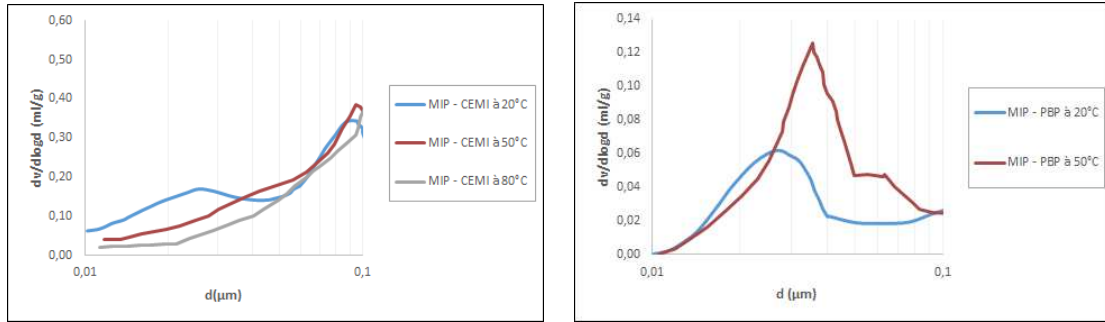


FIGURE 5.18 – Distribution des petits pores capillaires à différente température de séchage pour les pâtes de ciment CEMI et PBP

5.4.6 Comparaison avec les isothermes expérimentales

Les courbes d'isothermes à faibles pressions capillaires sont tracées en appliquant le modèle de Kosugi bimodal donné par l'équation 5.25 dans les pores capillaire où on considère uniquement le phénomène de condensation à partir d'une couche d'eau adsorbée d'épaisseur $t = 0,01\mu m$ sur les parois du réseau poreux, les micropores sont donc considérés saturés. Les isothermes sont tracées à partir de l'équation suivante :

$$S(P_c) = \phi_{ads} + \frac{1}{2} \left[\Phi_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m1}})}{\sqrt{2}\sigma_1} \right) + \Phi_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m2}})}{\sqrt{2}\sigma_2} \right) \right] \quad (5.36)$$

Les paramètres Φ_i , $P_{d_{mi}}$ et σ_i représentent respectivement la porosité, la pression au diamètre médian de la courbe de distribution des diamètres des pores et l'écart-type de $\ln(d_i)$ des deux modes poreux, petits et grands capillaires, déterminés précédemment à partir des courbes de la porosité par intrusion de mercure MIP ajustées réduites (voir les tableaux 5.9, 5.5 et 5.8). Le paramètre $\phi_{ads} = \phi_t - \sum_{i=1}^2 \Phi_i$ représente la porosité d'adsorption expérimentale composée des micropores et de la quantité adsorbée sur les parois des pores capillaires, $\phi_t = PAE$ est la porosité totale des matériaux (tableau 4.2). Le tableau 5.15 résume les différentes conditions de séchage (T_s) des ciments et des bétons

pour la détermination des paramètres du modèle utilisés dans le calcul des courbes des isothermes à différentes températures de 20, 50 et 80°C (T_{iso}).

TABLE 5.15 – Les conditions de séchage fixées pour la détermination des différents paramètres

Paramètres	T_{iso} (Pâte de ciment)			T_{iso} (Béton)		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
Porosité à l'eau ϕ_t	$T_s = 80^\circ C$			$T_s = 105^\circ C$		
Paramètres MIP (σ_i, d_{mi}, Φ_i)	$T_s = 20^\circ C$	$T_s = 50^\circ C$	$T_s = 80^\circ C$	$T_s = 60^\circ C$		
Pression médiane $P_{d_{mi}} = 4\gamma/d_{mi}$	γ à 20°C	γ à 50°C	γ à 80°C	γ à 20°C	γ à 50°C	γ à 80°C

Les figures 5.19 et 5.20 montrent les courbes de désorption des matériaux étudiés à faibles pressions capillaires. Les courbes sont presque confondues pour les bétons à 20, 50 et 80°C puisque la porosité par intrusion de mercure est déterminée pour une seule température intermédiaire de 60°C avec une légère diminution de la tension interfaciale de l'eau en contact avec l'air causée par l'augmentation de la température (tableau 5.4) ce qui n'affecte pas les courbes d'isothermes.

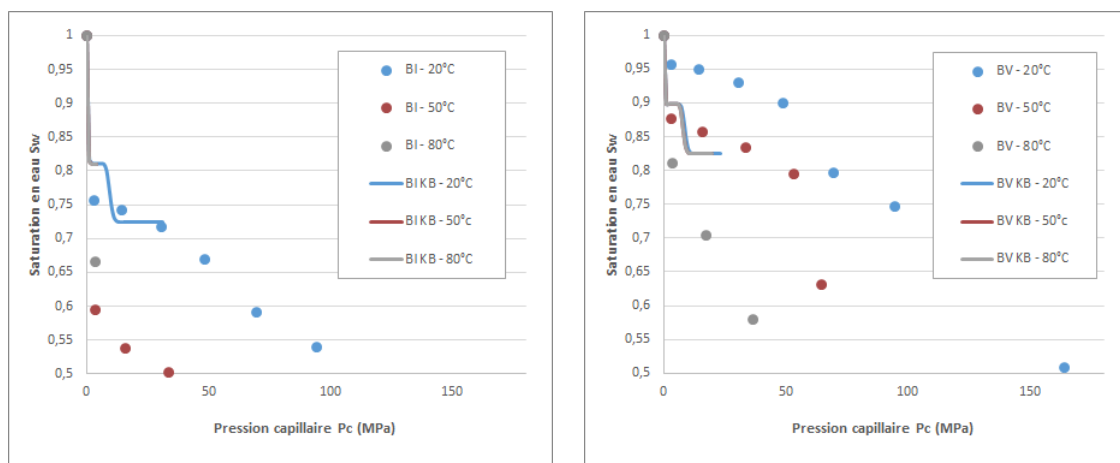


FIGURE 5.19 – Isotherme de désorption des bétons de Brue en fonction de la température à partir du modèle de Kosugi Bimodale KB

Pour le béton BI, se caractérisant par sa grande porosité de diamètre supérieur à 1 μm détectée par MIP, l'isotherme obtenu reproduit bien la chute de la saturation de 25% des isothermes expérimentales à une température ambiante à faibles pressions capillaires

correspondantes aux forte humidité relative compris entre 90 et 100%, cette chute est beaucoup plus importante à 50°C et atteint plus que 40% à 80°C. Par contre, l'isotherme obtenu surestime la faible chute de la saturation de 5% à 20°C pour les bétons BV à porosité plus fine, il reproduit mieux les isothermes expérimentales à 50 et 80°C avec une chute de la saturation de 13% et 19% respectivement en passant de 100% à 98% d'humidité relative.

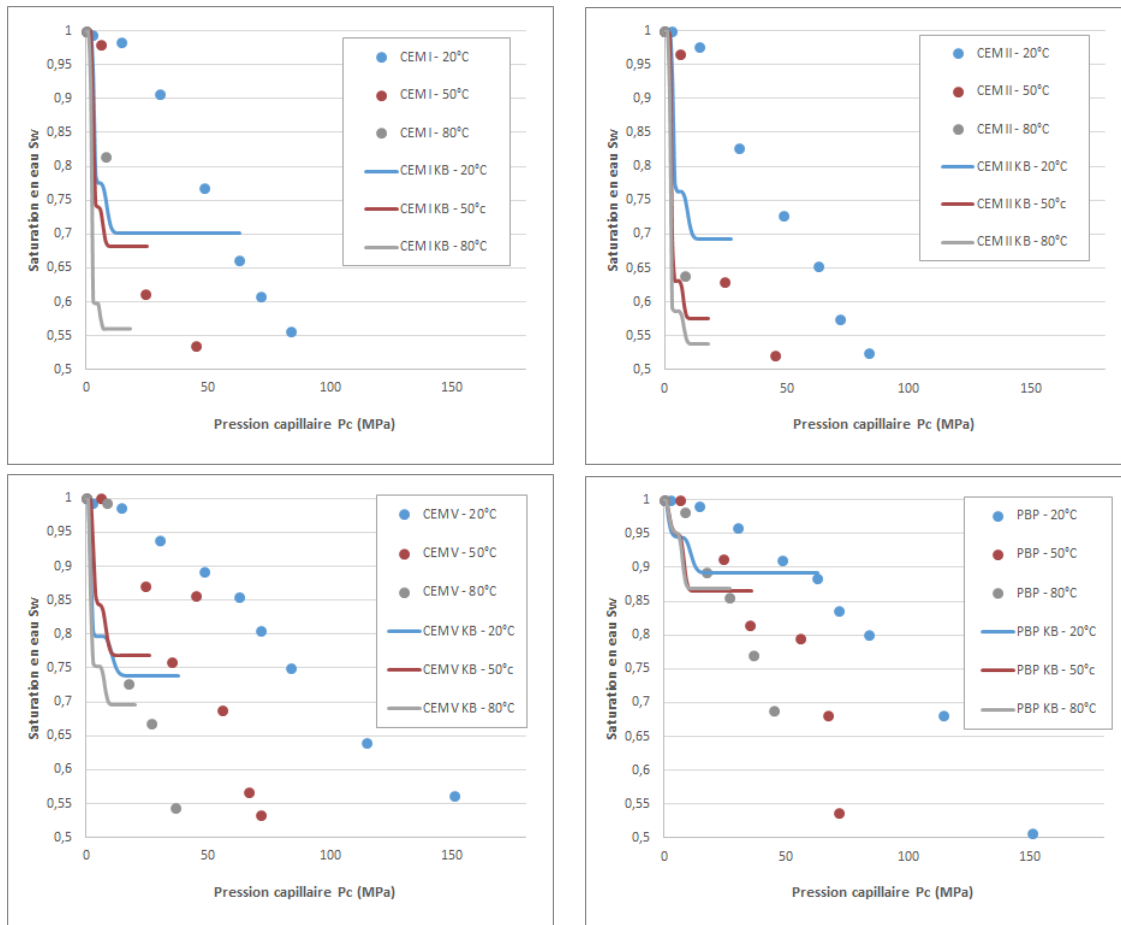


FIGURE 5.20 – Isotherme de désorption des ciments de Drouet en fonction de la température à partir du modèle de Kosugi Bimodale KB

Pour les pâtes de ciment de DROUET, les isothermes aux fortes HR obtenues à partir du modèle KB à différentes températures présentent une pente négative verticale correspondante à une forte perte de teneur en eau dépassant 25% pour les CEMI, CEMII et CEMV et une perte moins importante de 10% pour les PBP à température ambiante de 20°C. Cette perte devient plus importante avec l'augmentation de la température et atteint 45% environ pour les ciments CEMI et CEMII, 30% pour les CEMV et moins que

15% pour les PBP à 80°C. La plus faible chute de la saturation des ciments composés, CEMV et PBP, est due à une plus fine distribution de la porosité due à leur teneur élevée en $C - S - H$ et identifiée par porosimétrie au mercure. Les courbes obtenues se caractérisent par deux chutes consécutives séparées par un petit palier : la première, entre 100% et 98% d'HR, correspond à la désaturation des grands pores capillaires de diamètre supérieur à $0,05\mu m$ et la deuxième, entre 95% et 90% d'HR, correspond à la désaturation des petits pores capillaires de diamètre compris entre $0,01\mu m$ et $0,05\mu m$. Au-delà de 80% d'HR, les courbes se stabilisent du fait de la désaturation complète des pores capillaires, l'eau dans le réseau poreux existe uniquement sous forme adsorbée sur les parois du réseau poreux.

Les isothermes obtenues à partir du modèle KB ne reproduisent pas alors l'aplatissement des courbes expérimentales des différents matériaux aux fortes HR à température ambiante, ils surestiment la perte de la teneur en eau avec un grand écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues à 80% d'HR qui correspond à la désaturation complète des pores de diamètre supérieur $0,01\mu m$ selon l'équation de Kelvin-Laplace (équations 5.2 et 5.7). Le palier de saturation expérimental existe toujours à 50°C pour tous les matériaux et à 80°C pour les ciments composés mais il est beaucoup moins étendu avec une pente plus inclinée, les valeurs expérimentales de ces courbes sont légèrement sous estimées à 80% d'HR pour les CEMII à 50°C et les CEMV et PBP à 50°C et à 80°C. Pour les isothermes des ciments simples CEMI et CEMII à 80°C, le palier de saturation expérimentale n'existe pas, les courbes d'isothermes KB représentent mieux l'allure des courbes expérimentales aux fortes HR. ils se stabilisent à 80% d'HR pour une saturation d'environ 55%, beaucoup plus importante que les valeurs expérimentales de 25% pour les CEMI et 20% pour les CEMII.

5.5 Modèle de Kosugi trimodal

5.5.1 Le réseau poreux dans les matériaux cimentaires

5.5.1.1 Trois modes de pores

Le réseau poreux dans les matériaux cimentaires est constitué de deux types principaux de pores : les pores capillaires de diamètre supérieur à $0,01\mu m$ où l'eau se trouve sous forme condensée à partir d'une couche d'eau adsorbée sur leurs parois et les micropores de diamètre inférieur à $0,01\mu m$ où l'eau se trouve uniquement sous forme adsorbée sous l'effet des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de l'eau (voir paragraphe 1.5). Dans cette thèse, on se base sur l'état de l'eau, condensée ou adsorbée, pour considérer trois différents modes de pores dans les matériaux cimentaires :

1. **Grande porosité capillaire** : ce mode représente les pores de diamètre supérieur à $0,05\mu m$, réduits d'une épaisseur $t = 0,01\mu m$

2. **Petite porosité capillaire** : ce mode représente les pores de diamètre compris entre $0,01\mu m$ et $0,05\mu m$, réduits d'une épaisseur $t = 0,01\mu m$
3. **Porosité d'adsorption** : ce mode représente les micropores de diamètre compris entre $0,0005\mu m$ correspondant à l'adsorption d'une seule molécule d'eau et $0,01\mu m$, ainsi que la couche adsorbée d'épaisseur t réduite des deux premiers modes capillaires

Les deux premiers modes capillaires sont déterminés à partir de la distribution des pores par intrusion de mercure : dans ces deux modes poreux, l'eau existe uniquement sous forme condensée. Le troisième mode comprend le volume poreux où l'eau existe uniquement sous forme adsorbée sur les parois du réseau poreux, ce mode sera déterminé dans ce qui suit par deux différentes méthodes : par un simple ajustement avec les courbes d'isothermes expérimentales en premier lieu, puis en se basant sur la porosité accessible à l'eau avec différentes contraintes de précision.

5.5.1.2 Distribution de la porosité d'adsorption

Les courbes de la distribution de la porosité par intrusion de mercure expérimentales des différents matériaux montrent deux pics : un premier pour les pores de diamètre supérieur à $0,05\mu m$ représentant les grands pores capillaires et un deuxième pour ceux de diamètre compris entre $0,01\mu m$ et $0,05\mu m$ représentant les petits pores capillaires (voir les figures 4.1 et 4.2). Par la suite, on a considéré deux modes poreux capillaires dont la distribution de chacun suit une loi normale $N [\ln(d_{mi}), \sigma_i^2]$ à deux paramètres d_{mi} et σ_i déterminés à partir des courbes MIP expérimentales et ajustées respectivement, après la réduction de la couche d'eau adsorbée sur les parois des pores (voir paragraphe 5.4.4).

D'autre part, les essais MIP mesurent la porosité jusqu'au diamètre de $0,003\mu m$, on peut remarquer le début d'un troisième pic pour la micro porosité de diamètre inférieur à $0,01\mu m$ d'où on considère également que la porosité d'adsorption suit une loi normale $N [\ln(d_{m3}), \sigma_3^2]$ à deux paramètres, d_{m3} et σ_3 , qui seront déterminés dans ce chapitre par deux différentes méthodes détaillées ci-dessous.

En première approche, les courbes d'isothermes seront tracées dans ce chapitre à partir du modèle de Kosugi trimodal (KT) donné par l'équation 5.37 après la détermination des différents paramètres des trois modes poreux :

$$S_{KT}(P_c) = \frac{1}{2} \left[\Phi_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{d_{m1}}} \right)}{\sqrt{2}\sigma_1} \right) + \Phi_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{d_{m2}}} \right)}{\sqrt{2}\sigma_2} \right) + \Phi_{ads_{KT}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_{d_{m3}}} \right)}{\sqrt{2}\sigma_3} \right) \right] \quad (5.37)$$

Les paramètres Φ_i , $P_{d_{mi}}$ et σ_i représentent respectivement la porosité, la pression au diamètre médian de la courbe de distribution des diamètres des pores et l'écart-type de

$\ln(d_i)$ des trois modes poreux considérés.

5.5.2 Ajustement du modèle de Kosugi trimodal KT avec les isothermes expérimentales

5.5.2.1 Paramètres du modèle

La première méthode pour la détermination des deux paramètres d_{m3} et σ_3 consiste à ajuster le modèle de Kosugi trimodal KT donné par l'équation 5.37 avec les points d'isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C en utilisant l'algorithme d'optimisation linéaire "simplexe", sans imposer aucune contrainte sur les paramètres. Les figures 5.21 et 5.22 montrent les courbes de la distribution de la porosité d'adsorption ajustées des matériaux étudiés à différentes températures tracées pour des diamètres supérieurs à $0,0005\mu m$: une distribution plus serrée répartie en majorité sur des petits diamètres inférieurs à $0,01\mu m$ est obtenue à 20 et à 50°C, cette distribution devient plus étalée à 80°C et couvre une gamme plus grande de diamètres qui dépasse $10\mu m$ pour le béton BI.

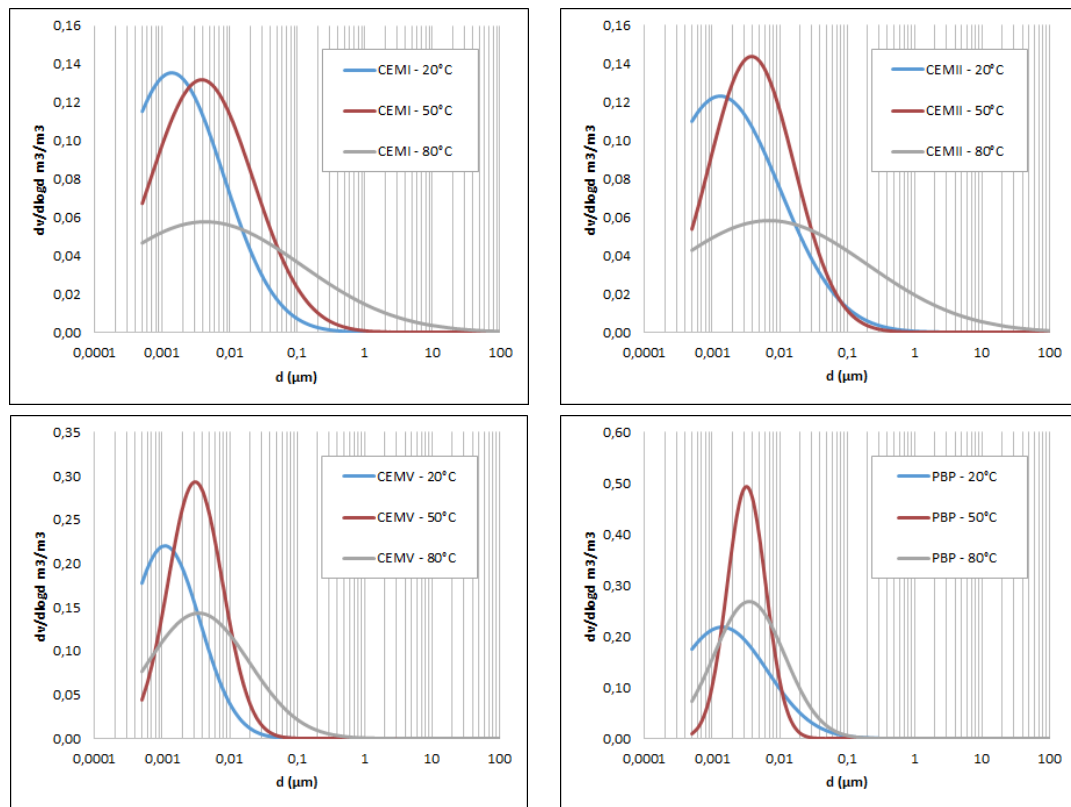


FIGURE 5.21 – Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des pâtes de ciment de Drouet ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal en fonction de la température

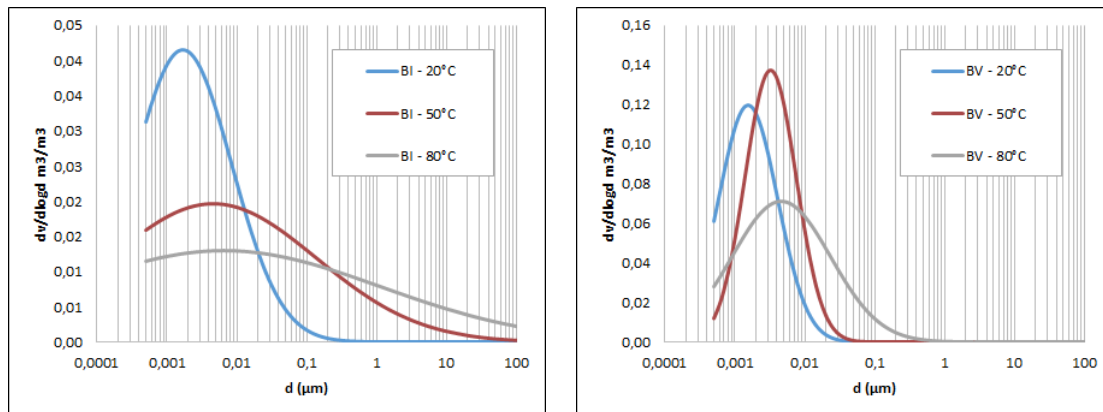


FIGURE 5.22 – Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des bétons de BRUE ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal en fonction de la température

TABLE 5.16 – Les paramètres ajustés σ_3 et d_{m3} à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Matériaux	Diamètre moyen de la porosité d'adsorption d_{m3} en μm			Répartition σ_3 autour de la moyenne de la porosité d'adsorption		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
CEMI	0,0014	0,0038	0,0043	0,7684	0,7609	1,4338
CEMII	0,0013	0,0038	0,0070	0,8852	0,6310	1,4596
CEMV	0,0011	0,0031	0,0035	0,5205	0,4057	0,7526
PBP	0,0014	0,0032	0,0035	0,6728	0,2869	0,5270
BI	0,0017	0,0046	0,0065	0,7010	1,4794	2,2461
BV	0,0015	0,0032	0,0046	0,4215	0,3667	0,7053

Le tableau 5.16 détaille les valeurs des paramètres obtenues à différentes températures : le diamètre moyen d_{m3} du troisième mode poreux obtenu varie entre $0,0011\mu m$ pour les CEMV à 20°C et $0,007\mu m$ pour les CEMII à 80°C, il reste bien compris entre le diamètre minimal de la microporosité fixé à $0,0005\mu m$ qui correspond à l'adsorption d'une seule molécule d'eau et le diamètre limite de $0,01\mu m$ entre la microporosité et les pores capillaires. La répartition σ_3 autour de ce diamètre moyen varie entre un minimum de 0,2869 pour la pâte PBP à 50°C et un maximum de 2,2461 pour le béton BI à 80°C, elle est largement plus étalée que σ_1 et σ_2 des deux modes capillaires qui atteint un maximum de 0,85 et 0,16 respectivement (voir le tableau 5.8).

D'autre part, les deux paramètres ajustés des différents matériaux étudiés augmentent avec la température des isothermes : le diamètre d_{m3} passe d'une moyenne de 0,0014 à 20°C jusqu'à 0,0049 à 80°C avec une répartition moyenne des différents matériaux de 0,66 et 1,19 respectivement. Par conséquent, les courbes de distribution de la porosité d'adsorption ajustées deviennent plus étalées avec l'augmentation de la température ce qui montre un grossissement très important des micropores qui peut être lié à la dissolution de l'ettringite ainsi que l'altération des $C - S - H$ [65, 66].

La figure 5.23 compare les courbes de distribution de la porosité d'adsorption des différents matériaux à 20°C. Les pâtes de ciments CEMV et PBP de DROUET sont caractérisées par une porosité d'adsorption plus importante et moins étalée que celle des CEMI et CEMII ayant une distribution de taille de pores presque confondue. De même, la distribution du béton BV de BRUE est plus importante et moins étalée que celle du BI. Ceci est dû à la quantité importante des additions minérales (calcaires, laitier de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice) dans les CEMV, les PBP et les BV qui se caractérisent par conséquent par une teneur élevée en $C - S - H$ et une plus fine distribution de la porosité.

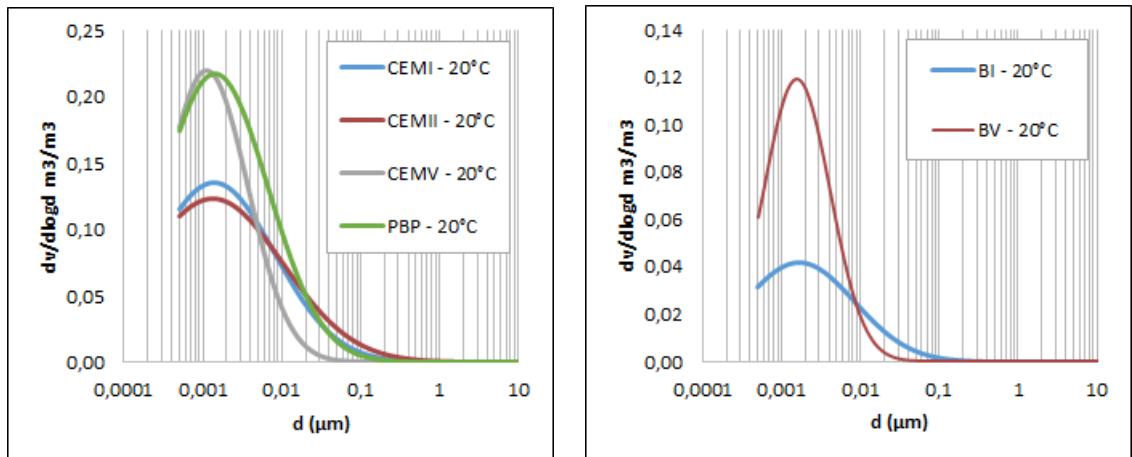


FIGURE 5.23 – Comparaison de la distribution de la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des différents matériaux à 20°C

La détermination des paramètres par ajustement du modèle KT avec les courbes d'isothermes n'est soumise à aucune contrainte concernant les limites de la porosité d'adsorption, les courbes de distribution obtenues dépassent alors la limite de diamètre minimal de la microporosité. On doit donc calculer la porosité d'adsorption $\Phi_{ads_{KT}}$, composée des micropores de diamètre inférieur à $0,01\mu m$ et de la couche d'eau adsorbée sur les parois des pores capillaires, en considérant uniquement la partie de la courbe de diamètre supérieur à $0,0005\mu m$. La porosité $\Phi_{ads_{KT}}$ des matériaux étudiés augmente en passant d'une température de 20 à 50°C puis diminue pour une forte température de 80°C comme

le montre le tableau 5.17, cette diminution peut être attribuer à un grossissement important de la structure poreuse qui se traduit par l'augmentation de la porosité capillaire détaillée dans le paragraphe 5.4.5 et la réduction de celle adsorbée.

TABLE 5.17 – la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Température	Porosité d'adsorption ajustée $\Phi_{ads_{KT}}$					
	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	0,186	0,187	0,214	0,274	0,057	0,111
50°C	0,221	0,209	0,291	0,354	0,054	0,125
80°C	0,154	0,167	0,235	0,337	0,050	0,115

5.5.2.2 Comparaison avec les isothermes expérimentales

Les figures 5.24 et 5.25 montrent les courbes des isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet et des béton de Brue ajustées par le modèle de Kosugi trimodal à 20, 50 et 80°C. Les courbes obtenues se caractérisent par trois parties séparées par des petits paliers : les deux premiers représentent les deux chutes consécutives de la saturation à fortes humidités relatives séparées par un petit palier compris entre 98% et 95% d'HR, ils correspondent à la désaturation des grands et des petits pores capillaires respectivement du modèle de Kosugi Bimodal détaillées dans la paragraphe 5.4.6, la troisième partie des courbes correspond à la désaturation de la porosité d'adsorption à partir de 80% d'HR.

Le tableau 5.18 montre l'erreur quadratique moyenne RMSE de l'ajustement du modèle KT avec les points d'isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C des matériaux calculée à partir de l'équation 5.34, ainsi que les coefficients de détermination R^2 et R^2_{adj} ajusté donnés par les équation 5.38 et 5.39. Pour une meilleure performance du modèle, l'erreur RMSE, indicateur de la différence globale entre les données observées et évaluées, devrait être proche de zéro alors que les valeurs R^2 et R^2_{adj} , indicateurs de la qualité de la régression, devraient être proches de 1.

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (5.38)$$

$$R^2_{adj} = \frac{(N - 1)R^2 - (N_P - 1)}{N - N_P} \quad (5.39)$$

Avec SST la somme quadratiques des différences entre les valeurs expérimentales $S(Pc_j)$ et la moyenne des mesures $\bar{S}(Pc_j)$, SSE la somme des erreurs quadratiques entre les valeurs expérimentales $S(Pc_j)$ et ajustées $S_{KT}(Pc_j)$, N le nombre de points expérimentaux $(Pc_j, S(Pc_j))$, N_P le nombre des paramètres ajustés et P dans l'équation 5.34 est le vecteur contenant les deux paramètres d_{m3} et σ_3 à déterminer.

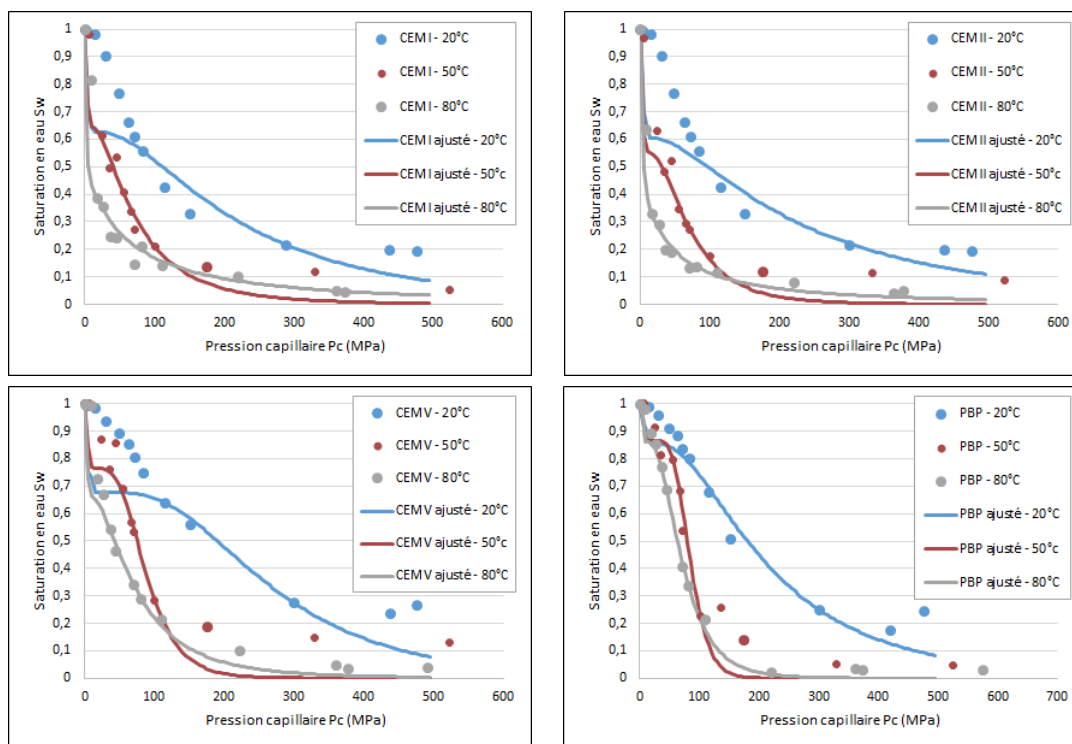


FIGURE 5.24 – Isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet ajustés par le modèle de Kosugi trimodal à différentes températures

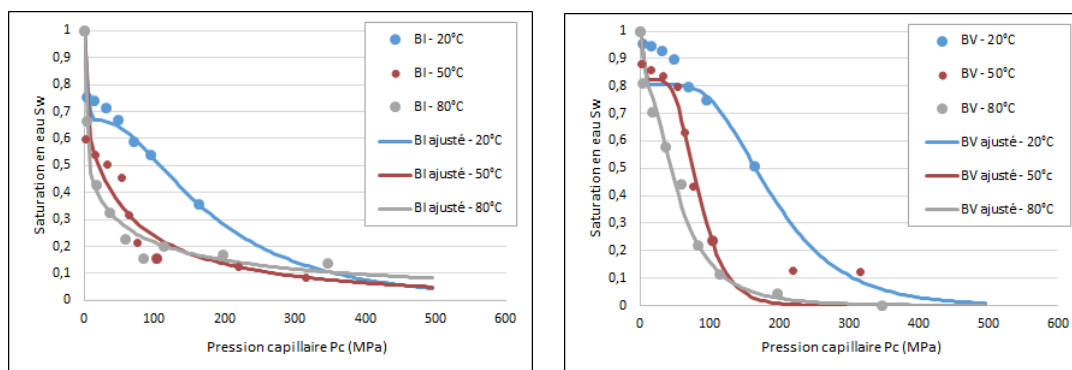


FIGURE 5.25 – Isothermes de désorption des bétons de Brue ajustés par le modèle de Kosugi trimodal à différentes températures

À 20°C, les courbes ajustées des matériaux étudiés montrent un palier compris entre 90% et 70% d'HR environ suivi d'une désaturation de la porosité d'adsorption étalée sur une large gamme d'HR jusqu'à désaturation complète des bétons BI et BV à 3% d'HR, et des matériaux cimentaires pour des très faibles HR inférieures à 1%. Un ajustement

acceptable est observé pour tous les matériaux avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R_{adj}^2 de 0,1063, 0,7998 et 0,7775 respectivement.

À 50°C, un petit palier compris entre 90% et 80% d'HR environ suivi d'une désaturation rapide est observé. À 80°C, ce palier n'existe pas avec une chute plus importante de saturation à partir des fortes HR de 90%. La désaturation complète à 50 et 80°C est atteinte à 10% d'HR environ pour les CEMI, CEMII et BI et plus rapidement, à 25% d'HR, pour les CEMV, PBP et BV. Un très bon ajustement est observé pour tous les matériaux avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R_{adj}^2 de 0,0877, 0,9148 et 0,9058 respectivement à 50°C et de 0,0647, 0,9442 et 0,9385 à 80°C.

TABLE 5.18 – Erreur d'ajustement des isothermes de désorption ajustés par le modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Paramètres	Matériaux	20°C	50°C	80°C
Erreur quadratique moyenne $RMSE$	CEMI	0,1435	0,0910	0,1112
	CEMII	0,1395	0,1190	0,0659
	CEMV	0,1673	0,0985	0,0970
	PBP	0,0737	0,0827	0,0387
	BI	0,0337	0,0724	0,0335
	BV	0,0799	0,0628	0,0420
Coefficient de détermination R^2	CEMI	0,7699	0,9084	0,8502
	CEMII	0,7739	0,8440	0,9406
	CEMV	0,6338	0,9023	0,9149
	PBP	0,9388	0,9469	0,9895
	BI	0,9629	0,9258	0,9851
	BV	0,7192	0,9611	0,9847
Coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2	CEMI	0,7490	0,8993	0,8352
	CEMII	0,7534	0,8283	0,9347
	CEMV	0,6005	0,8925	0,9071
	PBP	0,9332	0,9416	0,9886
	BI	0,9567	0,9166	0,9830
	BV	0,6723	0,9562	0,9825

D'autre part, le pourcentage d'erreur entre les porosités d'adsorption expérimentales $\phi_{ads} = PAE - \Phi_1 - \Phi_2$ et ajustées à partir du modèle KT $\Phi_{ads_{KT}}$ (tableau 5.17) est calculés pour les différents matériaux à 20, 50 et 80°C à partir de l'équation 5.40. Le tableau 5.19 montre un grand pourcentage d'erreur pour les différents matériaux qui

atteint 31,7% pour le CEMII à 20°C avec une valeur moyenne de 24,3% à 20°C, 8,4% à 50°C et 17,6% à 80°C.

$$\%_{erreur} = \frac{\phi_{ads} - \Phi_{ads_{KT}}}{\phi_{ads}} \times 100 \quad (5.40)$$

TABLE 5.19 – Le pourcentage d’erreur entre les porosités d’adsorption expérimentales et ajustées à partir du modèle KT pour les différents matériaux à différentes températures

Température d’isotherme	Type de matériau					
	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	28,5 %	31,7 %	25,6 %	25,3 %	22,6 %	12,3 %
50°C	12,3 %	8,0 %	2,6 %	0,2 %	25,8 %	1,4 %
80°C	25,7 %	21,6 %	13,2 %	5,3 %	31,0 %	8,6 %

Malgré le bon ajustement avec les isothermes expérimentaux pour les différents matériaux à différentes températures, un grand écart est observé entre la porosité d’adsorption calculée à partir des données expérimentales et celle ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal.

On propose donc dans ce qui suit d’imposer des contraintes de précision dans le but de minimiser cet écart, afin que les ajustements reposent sur des paramètres conformes aux propriétés physiques mesurées.

5.5.3 Détermination des paramètres de la porosité d’adsorption à partir de la porosité expérimentale

5.5.3.1 Paramètres du modèle

Dans ce paragraphe, la détermination des deux paramètres d_{m3} et σ_3 consiste à ajuster le modèle de Kosugi trimodal KT donné par l’équation 5.37 avec les points d’isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C en utilisant l’algorithme d’optimisation linéaire "simplexe" mais en imposant trois contraintes de précision sur la distribution de la porosité d’adsorption. Ces impositions limitent le choix de la solution optimale par l’algorithme et peuvent provoquer ainsi une grande erreur entre les courbes ajustées et expérimentales. Le but est alors d’étudier la capacité du modèle KT, basé sur la loi de Laplace (voir paragraphe 5.3), à reproduire les isothermes dans les matériaux cimentaires en respectant leurs porosités expérimentales.

La figure 5.26 détaille la distribution de la porosité d’adsorption qui suit une loi normale $N[\ln(d_{m3}), \sigma_3^2]$ comme proposé ci-dessous, elle est composée de la porosité adsorbée

sur les parois capillaire $\Phi_{adscap_{KT}}$ calculée en considérant la partie de la courbe de diamètre supérieur à $0,01\mu m$ (équation 5.42) et de la microporosité $\Phi_{micro_{KT}}$ calculée en considérant la partie de la courbe de diamètre compris entre $0,0005\mu m$ et $0,01\mu m$ (équation 5.43). La porosité d'adsorption totale $\Phi_{ads_{KT}}$ est calculée en considérant uniquement la partie de la courbe de diamètre supérieur à $0,0005\mu m$:

$$\begin{aligned}\Phi_{ads_{KT}} &= \Phi_{adscap_{KT}} + \Phi_{micro_{KT}} \\ &= \phi_{ads} \times (1 - G(0,0005)) = \frac{\phi_{ads}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(0,0005) - \ln(d_{m3})}{\sigma_3 \sqrt{2}} \right) \right)\end{aligned}\quad (5.41)$$

$$\Phi_{adscap_{KT}} = \phi_{adscap} \times (1 - G(0,01)) = \frac{\phi_{adscap}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(0,01) - \ln(d_{m3})}{\sigma_3 \sqrt{2}} \right) \right)\quad (5.42)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{micro_{KT}} &= \phi_{micro} \times (G(0,01) - G(0,0005)) \\ &= \frac{\phi_{micro}}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{\ln(0,01) - \ln(d_{m3})}{\sigma_3 \sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(0,0005) - \ln(d_{m3})}{\sigma_3 \sqrt{2}} \right) \right)\end{aligned}\quad (5.43)$$

Avec ϕ_{ads} , ϕ_{adscap} et ϕ_{micro} représentent respectivement la porosité d'adsorption totale, la porosité d'adsorption capillaire et la microporosité calculées à partir des données expérimentales et $G(d_i)$ la fonction de répartition de la loi normale $N[\ln(d_{m3}), \sigma_3^2]$.

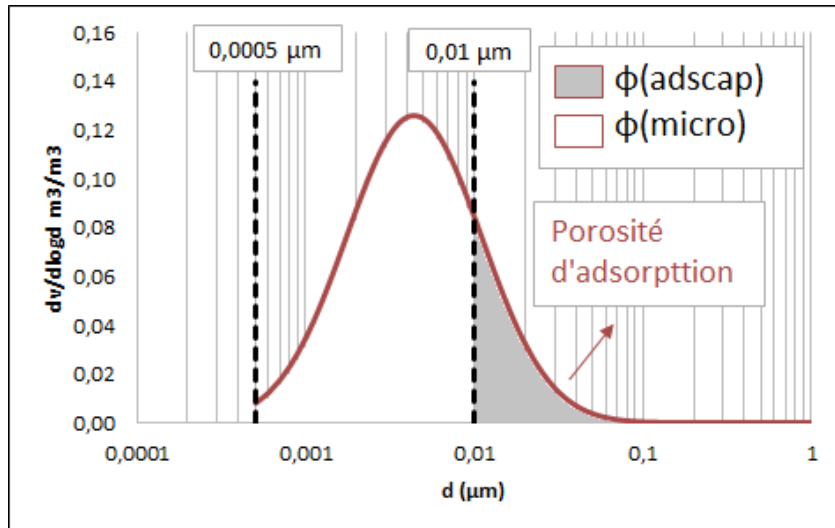


FIGURE 5.26 – Distribution de la porosité d'adsorption

Les trois contraintes de précision imposent un ajustement des courbes d'isotherme expérimentales qui respecte une marge d'erreur acceptable sur les valeurs de la porosité d'adsorption totale, la porosité adsorbée dans les pores capillaires et la microporosité expérimentales :

Porosité d'adsorption totale La première contrainte est d'imposer une erreur maximale de 1% entre la porosité d'adsorption totale calculée à partir des données expérimentales $\phi_{ads} = PAE - \Phi_1 - \Phi_2$ et celle ajustée à partir du modèle KT $\Phi_{ads_{KT}}$:

$$\%_{erreur}(E_1) = \frac{\phi_{ads} - \Phi_{ads_{KT}}}{\phi_{ads}} \times 100 \leq 1\% \quad (5.44)$$

Eau adsorbée dans les pores capillaires La deuxième contrainte est d'imposer une erreur maximale de 1% entre l'eau adsorbée dans les pores capillaires calculée à partir de la porosité par intrusion de mercure ajustée avant et après réduction de la couche adsorbée $\phi_{adscap} = (\Phi_{MIP1} - \Phi_1) + (\Phi_{MIP2} - \Phi_2)$ et celle ajustée à partir du modèle KT $\Phi_{adscap_{KT}}$:

$$\%_{erreur}(E_2) = \frac{\phi_{adscap} - \Phi_{adscap_{KT}}}{\phi_{adscap}} \times 100 \leq 1\% \quad (5.45)$$

Microporosité La troisième contrainte est d'imposer une erreur maximale de 1% entre la microporosité expérimentales $\phi_{micro} = \phi_{ads} - \phi_{adscap}$ et celle ajustée à partir du modèle KT $\Phi_{micro_{KT}}$:

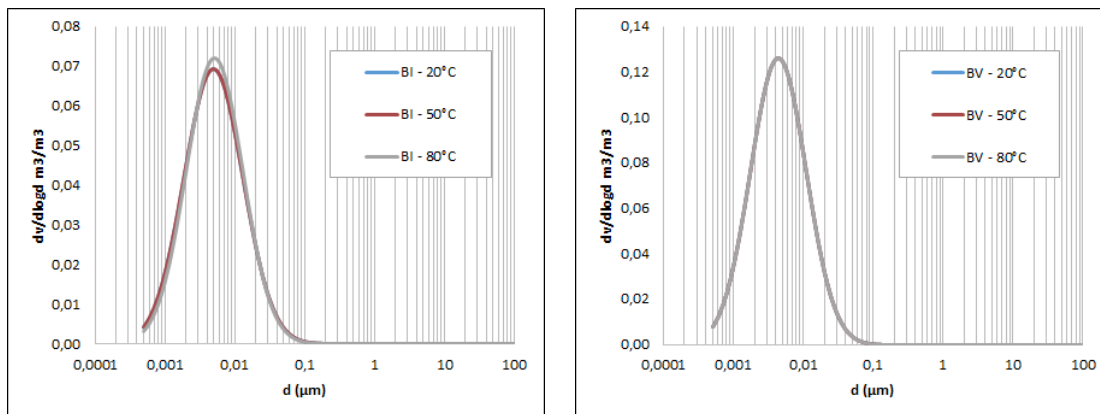
$$\%_{erreur}(E_3) = \frac{\phi_{micro} - \Phi_{micro_{KT}}}{\phi_{micro}} \times 100 \leq 1\% \quad (5.46)$$

Le tableau 5.20 détaille les valeurs des paramètres obtenues à différentes températures : le diamètre moyen d_{m3} du troisième mode poreux obtenu varie entre $0,0043\mu m$ pour les bétons BV à différentes températures et $0,0061\mu m$ pour les CEMII à $80^\circ C$, la répartition σ_3 autour de ce diamètre moyen varie légèrement entre 0,40 pour les bétons BV à différentes températures et 0,44 pour le CEMI à $20^\circ C$ et le CEMII à $50^\circ C$. d_{m3} est réparti dans une marge plus serrée et σ_3 est beaucoup moins étalée par comparaison avec l'ajustement précédent sans imposition des contraintes de précision (voir paragraphe 5.5.2.1).

TABLE 5.20 – Les paramètres ajustés d_{m3} et σ_3 à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Matériaux	Diamètre moyen de la porosité d'adsorption d_{m3} en μm			Répartition σ_3 autour de la moyenne de la porosité d'adsorption		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
	CEMI	0,0057	0,0049	0,0053	0,44	0,42
CEMII	0,0054	0,0059	0,0061	0,43	0,44	0,43
CEMV	0,0049	0,0050	0,0046	0,42	0,42	0,41
PBP	0,0044	0,0047	0,0047	0,40	0,41	0,41
BI	0,0050	0,0050	0,0051	0,42	0,42	0,41
BV	0,0043	0,0043	0,0043	0,40	0,40	0,40

Les figures 5.27 et 5.28 montrent les courbes de la distribution de la porosité d'adsorption ajustée des matériaux étudiés à 20, 50 et 80°C tracées pour des diamètres supérieurs à $0,0005\mu m$ après imposition des trois contraintes de précision. Une légère différence est observée entre les distributions à différentes températures pour les CEMI et les CEMII alors qu'une distribution presque identique est obtenue pour les CEMV, les PBP et les bétons BI avec une légère variation des paramètres avec la température. Une distribution complètement identique est obtenue pour les bétons BV avec un diamètre moyen de 0,0043 et une distribution autour de la moyenne de 0,04.

**FIGURE 5.27** – Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des bétons de Brue ajustée en fonction de la température

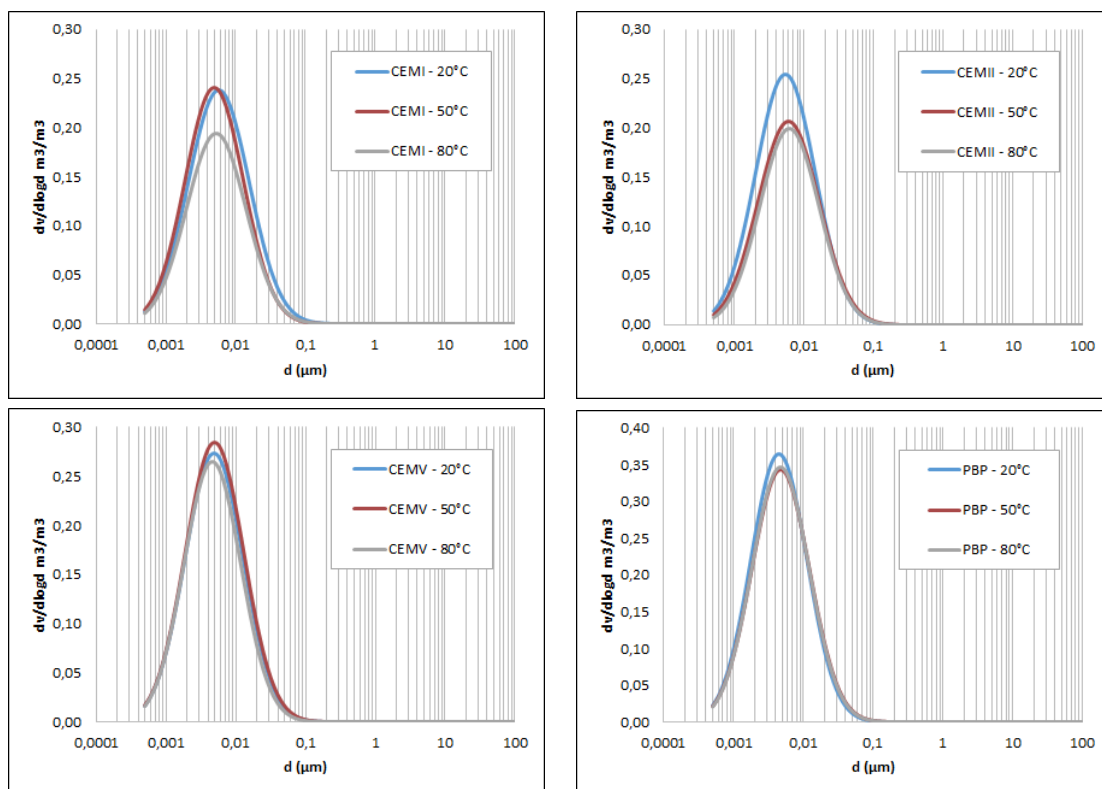


FIGURE 5.28 – Évolution de la distribution de la porosité d’adsorption des pâtes de ciment de Drouet ajustée en fonction de la température

TABLE 5.21 – Les porosités d’adsorption totale, capillaire et la microporosité ajustées à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Paramètre	Température	Type de matériau					
		CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
$\Phi_{\text{ads}_{KT}}$	20°C	0,258	0,271	0,284	0,364	0,072	0,125
	50°C	0,250	0,225	0,296	0,351	0,072	0,125
	80°C	0,205	0,211	0,268	0,352	0,073	0,125
$\Phi_{\text{adscap}_{KT}}$	20°C	0,076	0,072	0,066	0,070	0,017	0,023
	50°C	0,059	0,069	0,071	0,076	0,017	0,023
	80°C	0,054	0,065	0,056	0,075	0,017	0,023
$\Phi_{\text{micro}_{KT}}$	20°C	0,182	0,199	0,218	0,294	0,055	0,102
	50°C	0,191	0,156	0,225	0,276	0,055	0,102
	80°C	0,152	0,146	0,212	0,278	0,055	0,102

Ces distributions presque identiques sont obtenues à cause de la méthode d'ajustement utilisée basée en principe sur une erreur négligeable de 1% avec les porosités ϕ_{ads} , ϕ_{adscap} et ϕ_{micro} calculées à partir des données expérimentales, PAE et MIP. Les valeurs ajustées de ces porosités sont détaillées dans le tableau 5.21. Il montre une légère variation de porosité avec la température pour les matériaux de Drouet avec un taux moyen de 13% pour $\Phi_{ads_{KT}}$ et $\Phi_{micro_{KT}}$ et de 15% pour $\Phi_{adscap_{KT}}$, aucune variation avec la température est obtenue pour les bétons de BRUE, ce qui est dû à la porosité par intrusion de mercure déterminée expérimentalement à 60°C uniquement.

La figure 5.29 compare les courbes de distribution de la porosité d'adsorption des différents matériaux à 80°C. Les pâtes de ciments CEMV et PBP de DROUET sont caractérisés par une porosité d'adsorption plus importante que celle des CEMI et CEMII ayant une distribution de taille de pores presque confondue. De même, la distribution du béton BV de BRUE est plus importante que celle du BI. Ceci est dû à la quantité importante des additions minérales dans les CEMV, les PBP et les BV qui se caractérisent par conséquent par une teneur élevée en $C - S - H$ et une plus fine distribution de la porosité.

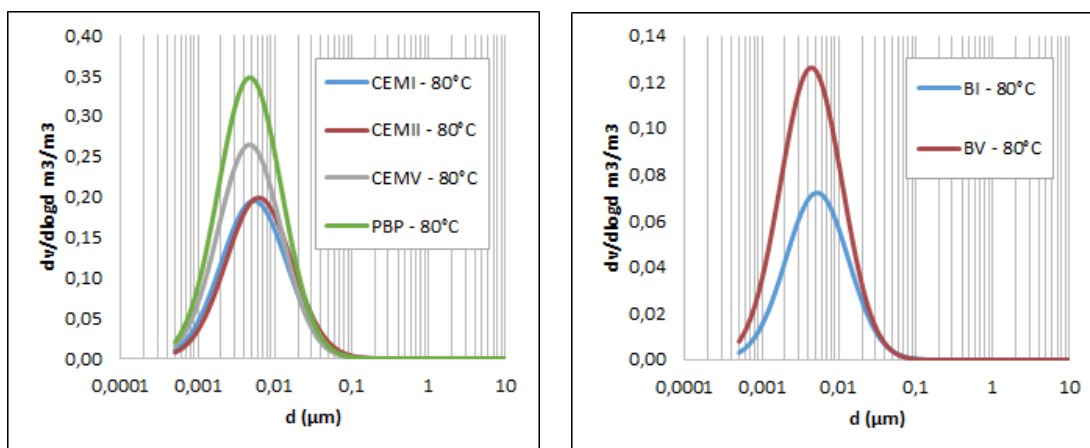


FIGURE 5.29 – Comparaison de la distribution de la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des différents matériaux à 80°C

La figure 5.30 compare la distribution de la porosité d'adsorption capillaire obtenue à partir de la différence entre les courbes de la porosité par intrusion de mercure ajustées avant et après la réduction de la couche adsorbée et celle ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des pâtes PBP et des bétons BI à 20°C : les courbes ajustées ne reproduisent pas l'allure des courbes "MIP", par contre, elles reproduisent bien la porosité d'adsorption capillaire avec une erreur moyenne de 0,85% pour tous les matériaux à différentes températures. Les surfaces spécifiques capillaires obtenues seront comparées dans le chapitre suivant.

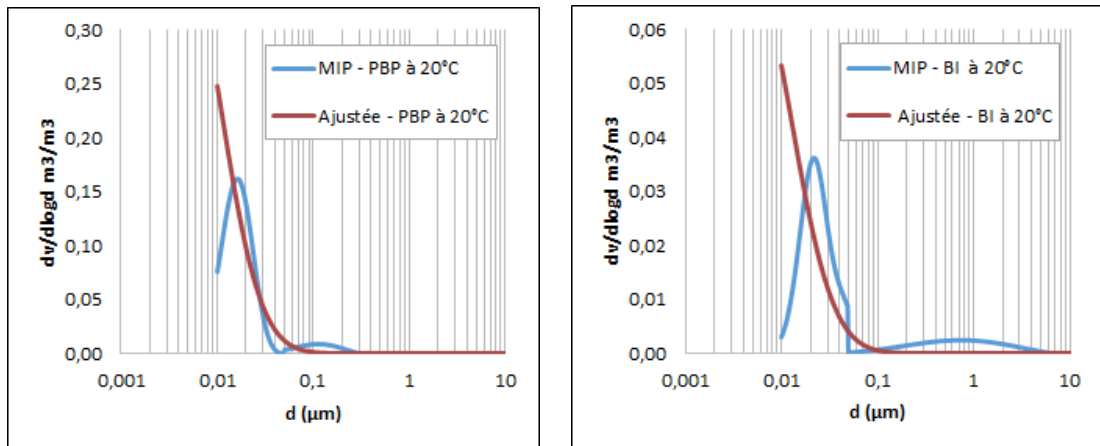


FIGURE 5.30 – Comparaison de la distribution de la porosité d’adsorption capillaire obtenue à partir des courbes MIP expérimentales et celle ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des pâtes PBP et des bétons BI à 20°C

5.5.3.2 Comparaison avec les isothermes expérimentales

Les figures 5.31 et 5.32 montrent les courbes des isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet et des béton de Brue ajustées par le modèle de Kosugi trimodal à 20, 50 et 80°C. Les courbes obtenues sont presque confondues à cause des valeurs rapprochées des paramètres d_{m3} et σ_3 à différentes températures, elles se caractérisent par deux chutes consécutives de la saturation à fortes humidités relatives correspondant à la désaturation des grands et des petits pores capillaires détaillées dans la paragraphe 5.4.6, suivi d’une chute rapide à partir des fortes HR de 90% correspondant à la désaturation de la porosité d’adsorption : les différents matériaux sont complètement désaturé à 45% d’HR environ.

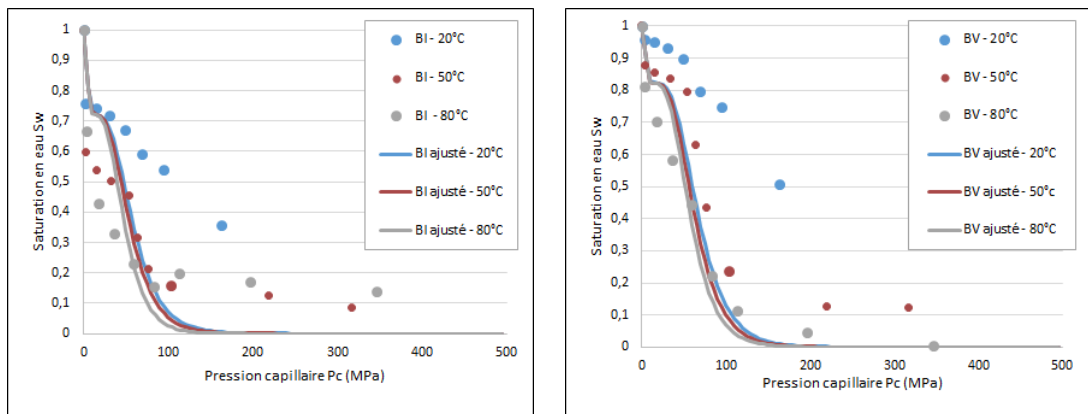


FIGURE 5.31 – Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température ajustés par le modèle de Kosugi trimodal

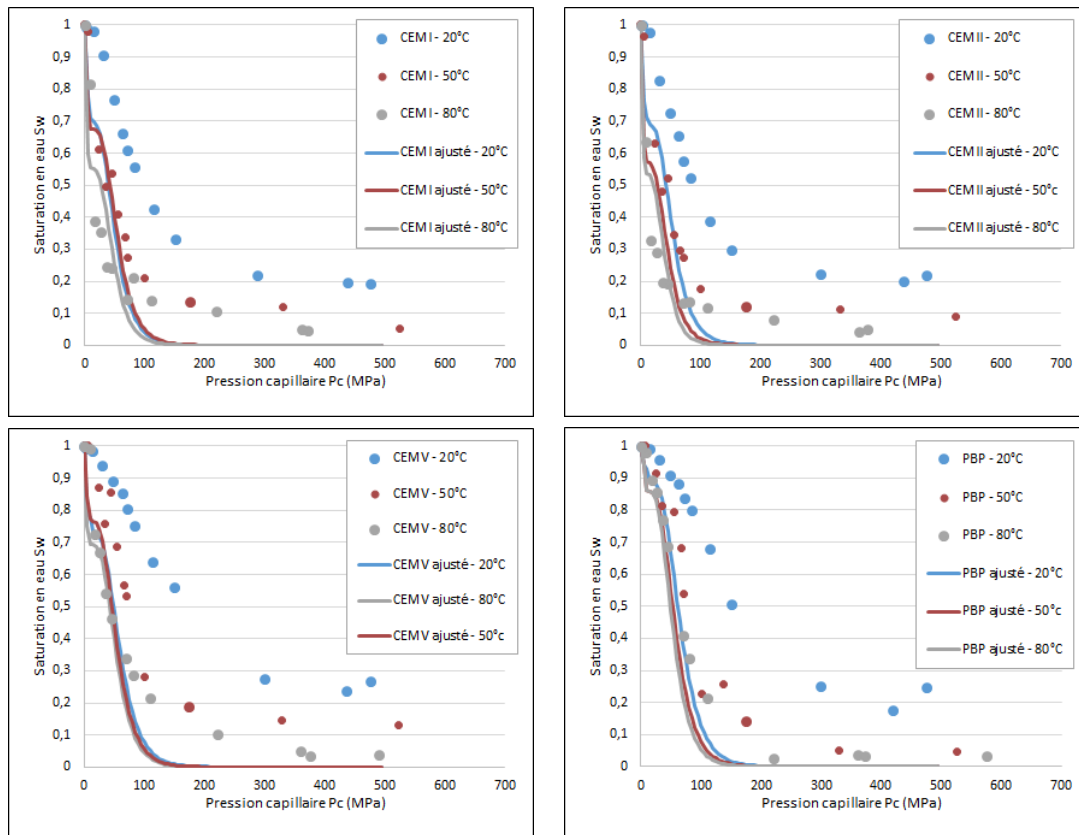


FIGURE 5.32 – Isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet en fonction de la température ajustés par le modèle de Kosugi trimodal

Le tableau 5.22 montre l'erreur quadratique moyenne $RMSE$ de l'ajustement du modèle KT avec les points d'isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C des matériaux ainsi que les coefficients de détermination R^2 et R^2_{adj} ajusté. Un très mauvais ajustement est observé pour tous les matériaux à 20°C avec une grandes erreurs moyennes $RMSE$ de 0,3212, et des erreurs R^2 et R^2_{adj} à valeurs négatives. Un ajustement acceptable est obtenue à 50°C avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R^2_{adj} de 0,1616, 0,7202 et 0,6905 respectivement. Le meilleure ajustement est observé à 80°C pour tous les matériaux avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R^2_{adj} de 0,1181, 0,8358 et 0,8167 respectivement.

Les trois contraintes de précision imposées sur l'ajustement des courbes d'isothermes à partir du modèle de Kosugi trimodal dans le but de reproduire la porosité d'adsorption totale et ses deux parties, porosité d'adsorption capillaire et micropores, avec des erreurs maximales de 1% provoquent alors une grande erreur entre les courbes ajustées et celles expérimentales. L'ajustement avec ces contraintes ne peut pas reproduire les courbes d'isothermes expérimentales à 20°C et à 50°C, il est acceptable uniquement pour ceux à 80°C.

TABLE 5.22 – Erreur d’ajustement des isothermes de désorption ajustés par le modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures

Paramètres	Matériaux	20°C	50°C	80°C
Erreur quadratique moyenne <i>RMSE</i>	CEMI	0,3214	0,1173	0,1303
	CEMII	0,2857	0,1664	0,1039
	CEMV	0,4053	0,2270	0,1230
	PBP	0,3430	0,1928	0,1076
	BI	0,2440	0,1202	0,1648
	BV	0,3279	0,1457	0,0788
Coefficient de détermination R^2	CEMI	-0,1539	0,8478	0,7943
	CEMII	0,0514	0,6952	0,8524
	CEMV	-1,1491	0,4813	0,8632
	PBP	-0,3248	0,7111	0,9191
	BI	-0,9435	0,7958	0,6392
	BV	-3,7323	0,7900	0,9463
Coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2	CEMI	-0,2588	0,8325	0,7738
	CEMII	-0,0348	0,6647	0,8377
	CEMV	-1,3445	0,4295	0,8508
	PBP	-0,4452	0,6822	0,9118
	BI	-1,2674	0,7703	0,5877
	BV	-4,5210	0,7638	0,9386

5.5.4 Analyse des résultats

La figure 5.33 compare la distribution de la porosité d’adsorption obtenue par l’algorithme "simplexe" à partir de l’ajustement du modèle KT avec les courbes d’isothermes expérimentales sans et avec imposition des contraintes détaillées ci-dessus (voir les paragraphes 5.5.2.1 et 5.5.3.1 respectivement) : les courbes de distribution obtenues avec imposition de contraintes sont presque confondues, serrées et incluses en majorité dans la gamme de la microporosité avec une répartition moyenne de 0,42 alors que celles obtenues sans imposition de contraintes sont réparties sur une plus grande gamme de diamètres avec une distribution normale incomplète dépassant largement le diamètre minimal de $0,0005\mu\text{m}$ d’un micropore, elles deviennent de plus en plus étalées avec l’augmentation de la température avec une répartition moyenne des matériaux étudiés qui augmente de 0,66 à 20°C et à 50°C jusqu’à 1,19 à 80°C.

Une grande différence est alors observée entre les distributions de la porosité d'adsorption prédites uniquement à partir de l'ajustement des courbes d'isothermes expérimentales et celles prédites en prenant en compte les valeurs de la porosité obtenues expérimentalement. La première méthode montre une grande influence des températures modérées ne dépassant pas 80°C sur les courbes alors que la deuxième méthode nous donne des distributions presque confondues qui n'évoluent pas avec la température.

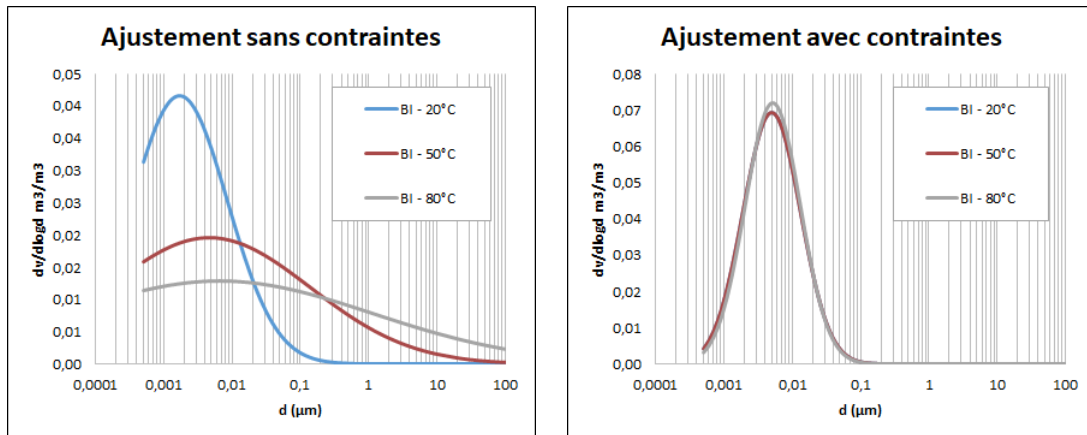


FIGURE 5.33 – Comparaison des distributions de la porosité d'adsorption du béton BI ajustées par le modèle KT sans et avec imposition des contraintes à différentes températures

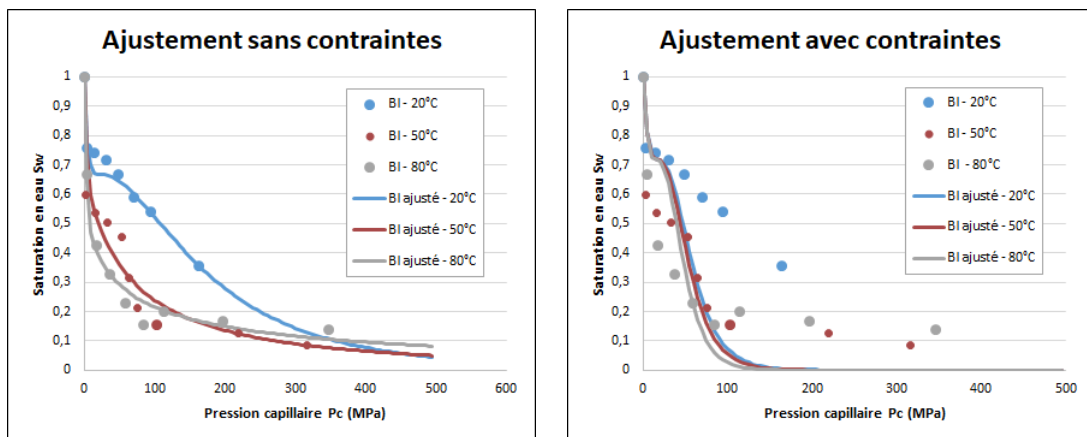


FIGURE 5.34 – Comparaison des isothermes de désorption du béton BI ajustés par le modèle KT sans et avec imposition des contraintes à différentes températures

Les courbes d'isothermes correspondant à chaque distribution sont comparées dans

la figure 5.34 : celles obtenues avec imposition de contraintes sont presque confondues et n'ajustent pas les courbes expérimentales, notamment à 20°C, avec une grande erreur quadratique moyenne de 0,2003 pour les matériaux étudiés à différentes températures alors que celles obtenues sans imposition de contraintes les ajustent bien avec des plus petites erreur quadratique moyenne de 0,1063 à 20°C, 0,0877 à 50°C et 0,0647 à 80°C.

5.5.5 Conclusion

Le Modèle de Kosugi est basé sur la proposition d'une distribution de la porosité qui suit une loi normale $N [\ln(d_m), \sigma^2]$. Le développement du modèle a permis de prédire les courbes d'isotherme en reliant la teneur en eau, et par la suite la saturation dans le milieu poreux, à la pression capillaire liée au rayon du pore et à la tension interfaciale par l'équation de Laplace (5.1), cette équation décrit l'équilibre mécanique régnant à l'interface eau-vapeur soumise aux forces de tension interfaciale s'exerçant sur son périmètre et aux forces de pression P_{eau} et P_{vapeur} agissant de part et d'autre de sa surface [68].

Dans ce chapitre, on a considéré que le réseau poreux des matériaux cimentaires est constitué de trois modes qui suit chacun une loi normale $N [\ln(d_{m_i}), \sigma_i^2]$, les courbes d'isothermes sont tracées à partir du modèle de Kosugi trimodal donné par la somme du modèle de Kosugi appliqué séparément sur chaque mode.

Les deux modes grands et petits capillaires sont déduites à partir des courbes de la porosité par intrusion de mercure (MIP), l'application du modèle de Kosugi bimodal sur ces deux modes poreux peut reproduire les isothermes obtenues expérimentalement à faibles humidités relatives à 50 et à 80°C, par contre il surestime largement la chute de saturation à 20°C.

Le mode de la porosité d'adsorption est déterminé en premier lieu par ajustement du modèle KT avec les courbes d'isothermes expérimentales puis en respectant les porosités MIP et PAE avec une erreur qui ne dépasse pas 1%. La première méthode donne des distributions qui évoluent avec la température et qui permettent d'obtenir des courbes d'isothermes qui ajustent bien celles expérimentales, alors que la deuxième méthode donne des distribution qui ne dépendent pas de la température et qui ne permettent pas d'obtenir des courbes d'isothermes qui ajustent celles expérimentales.

La porosité d'adsorption représente la partie du réseau poreux où l'eau se trouve uniquement sous forme adsorbée sur les parois. Dans ce type des pores, la pression capillaire perd sa signification mécanique liée à la tension interfaciale et s'interprète comme un potentiel thermodynamique de la phase adsorbée [71]. L'application du modèle de Kosugi sur le troisième mode poreux pour la détermination de la distribution de ce mode et pour la prédiction des courbes d'isothermes à grande pression capillaire permet d'obtenir des résultats empiriques n'ayant aucun sens physique, la première méthode ne peut pas être retenue.

Malgré la difficulté d'obtenir des valeurs exactes de la porosité des matériaux cimentaires du fait de la complexité du réseau poreux d'une part et des méthodes de mesure

qui peuvent altérer les matériaux et augmenter leurs porosités d'autre part, les porosités obtenues expérimentalement peuvent décrire approximativement le réseau poreux du matériaux étudié. La deuxième méthode est donc retenue pour la détermination des courbes de distribution de la porosité d'adsorption.

La prédiction des courbes d'isotherme nécessite alors la combinaison du modèle de Kosugi Bimodal appliqué au pores capillaires avec un modèle décrivant le phénomène d'adsorption qui sera appliqué sur la porosité d'adsorption. L'application du modèle de BSB choisi sera détailler dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 6

ADSORPTION MONO-MOLÉCULAIRE ET MULTIMOLÉCULAIRE

6.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, on a modélisé le réseau poreux dans les matériaux cimentaires à partir de la porosité à l'eau et de la distribution des pores par intrusion de mercure en considérant les pores de forme cylindrique de rayon r_p . Une physisorption a lieu sur les parois du réseau poreux, On a supposé que l'épaisseur de la multicouche adsorbée résultante est $t = 0,01\mu m$ à partir de laquelle la condensation capillaire a lieu. On a proposé ensuite d'interpréter séparément les deux phénomènes de condensation et d'adsorption représentés par des modèles différents : Le phénomène de capillarité aux faibles pressions capillaires est modélisé par le modèle de Kosugi bimodal KB dans le chapitre précédent. La modélisation du phénomène de l'adsorption aux faibles humidités relatives en tenant en compte l'effet de la température sera alors l'objectif de ce chapitre.

Dans ce qui suit, on détaille en premier lieu le modèle de BSB à trois paramètres basé sur l'équilibre thermodynamique dans le réseau poreux, on propose ensuite de combiner les deux modèles de Kosugi bimodal et de BSB en appliquant le premier sur la porosité capillaire détaillée dans le chapitre précédent et le deuxième sur la porosité d'adsorption. On fixe le premier paramètre W_m relié à la surface spécifique de la première couche adsorbée à partir de la distribution de la porosité d'adsorption déterminée précédemment en se basant sur les porosités PAE et MIP (voir paragraphe 5.5.3.1), les deux autres paramètres C et K sont déterminés par ajustement du modèle combiné KB-BSB avec les courbes d'isotherme expérimentales. On étudie finalement l'évolution de ces deux paramètres en fonction des propriétés physiques des matériaux et de la température.

6.2 Théorie de l'adsorption

Plusieurs théories traitent l'adsorption moléculaire et les films de mouillage sur les surfaces solides, parmi ces théories citées dans le chapitre 3, le modèle de BSB sera utilisé dans ce qui suit pour représenter le phénomène d'adsorption sur les parois des pores capillaires et dans la microporosité de diamètre de pore inférieur à $0.01\mu m$.

La théorie la plus fondamentale pour décrire le phénomène d'adsorption est la théorie de Langmuir (1918) [56]. Le modèle de BET (Brunauer, Emmet, Teller, 1938) [57] à deux paramètres C et W_m est une extension multicouche de la théorie de Langmuir et le modèle de BSB (Brunauer, Skalny, Bodor, 1969) [58] est une amélioration du modèle de BET, en ajoutant un troisième paramètre k . Les modèles de BET et BSB sont toujours utilisées pour l'évaluation de la surface interne du réseau poreux des différents matériaux.

6.2.1 Isotherme de Langmuir

Langmuir a proposé divers mécanismes d'adsorption basés sur l'idée d'un nombre limité des sites d'adsorption donnant lieu à une «combinaison chimique» de surface [72], un de ces mécanismes est appelé modèle de Langmuir : c'est le cas de l'adsorption sur une surface plane ne comportant qu'un seul type d'espace élémentaire et dans laquelle chaque espace ne peut contenir qu'une seule molécule adsorbée. Malgré que ce modèle ne prend pas en compte ni la porosité ni la physisorption, il fourni un point de départ pour le développement du modèle de BET et d'autres équations plus raffinées des isothermes de physisorption. Il convient donc d'examiner brièvement le mécanisme d'adsorption de gaz initialement proposé par Langmuir [77, 56].

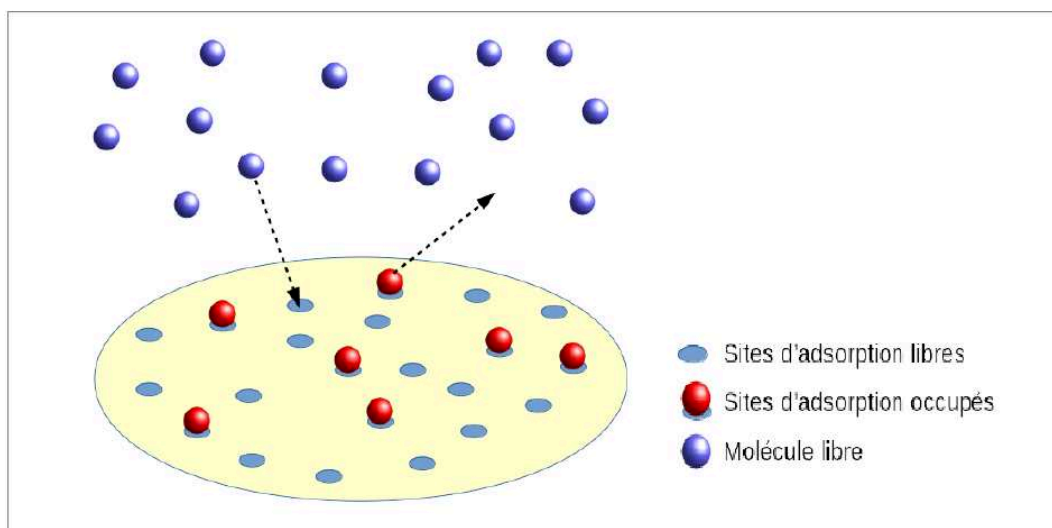


FIGURE 6.1 – Principe d'isotherme de Langmuir

Le développement de la représentation de Langmuir 6.1 pour une couche monomoléculaire, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

1. La surface du solide est homogène
2. L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites
3. L'adsorption sur la surface est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche

La théorie de Langmuir est basée sur un principe cinétique : elle considère que, par la suite d'un processus continu de bombardement de molécules à la surface solide de l'adsorbant, une désorption (évaporation) des molécules a lieu pour maintenir un taux d'accumulation nul à la surface à l'équilibre [78]. La surface de l'adsorbant est représentée sous la forme d'un ensemble de sites équivalents et indépendants de N_s pour une adsorption localisée. La fraction des sites occupés par les molécules de N_a est $\theta = N_a/N_s$.

D'après la théorie cinétique des gaz, le taux d'adsorption T_a , représentant le nombre de moles adsorbées par unité de surface (y compris les zones couvertes et non couvertes) par unité de temps, est relié à la pression P et à la fraction des sites nus $(1 - \theta)$ par l'équation 6.1 :

$$T_a = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi MRT}}(1 - \theta) \quad (6.1)$$

Avec α le coefficient d'adhérence qui tient compte de l'adhérence non parfaite.

Le taux de désorption T_d est relié à la fraction des sites occupés θ et à l'énergie d'activation E par l'équation 6.2 :

$$T_d = K_d\theta = K_{d\infty} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\theta \quad (6.2)$$

Avec K_d le taux qui correspond à la surface entièrement couverte, $K_{d\infty}$ la constante de vitesse pour la désorption à température infinie et E_d l'énergie d'activation de la désorption, égale à la chaleur d'adsorption pour les espèces physiquement adsorbées.

L'équilibre est obtenu pour les valeurs de la pression P et de θ pour lesquelles les taux d'adsorption et de désorption sont égales $T_a = T_d$. Ainsi, l'isotherme de Langmuir (6.3) est obtenu pour un taux net d'adsorption égal à zéro :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (6.3)$$

Avec b le «coefficient d'adsorption» lié de manière exponentielle à la chaleur d'adsorption Q égale à l'énergie d'activation de la désorption E_d . C'est une mesure de la force d'attraction d'une molécule d'adsorbant sur la surface d'adsorbant donnée par :

$$b = \frac{\alpha \exp(Q/RT)}{K_{d\infty} \sqrt{2\pi MRT}} = b_{\infty} \exp(Q/RT) \quad (6.4)$$

Le facteur pré-exponentiel b_{∞} est inversement proportionnel à la racine carrée du poids moléculaire de l'adsorbat :

$$b_{\infty} = \frac{\alpha}{K_{d\infty} \sqrt{2\pi MRT}} \quad (6.5)$$

L'équation de Langmuir (6.3) a une forme mathématique très générale, c'est une fonction hyperbolique qui atteint un plateau $\theta \rightarrow 1$ à grandes pressions, ce qui correspond à l'achèvement de la monocouche adsorbée. L'isotherme obtenu est de type 1 selon la classification de I.U.P.A.C (1.8.2.3). D'autres équations de la même forme mathématique que l'équation 3.8 ont été dérivées d'un point de vue thermodynamique classique [79] et par application des principes de la mécanique statistique [80].

6.2.2 Modèle de BET

Le modèle de BET [57] est développé pour la description des isothermes en considérant une adsorption multimoléculaire. C'est une généralisation de la théorie de Langmuir développée pour une adsorption unimoléculaire, en considérant que les mêmes forces qui produisent la condensation sont principalement responsables de l'énergie de liaison de l'adsorption multimoléculaire.

Le modèle de BET est basé sur la théorie de polarisation de De Boer et Zwicker [81] : à grande pression capillaire, chaque couche adsorbée va induire un moment dipolaire μ_i et une énergie de liaison ϕ_i dans la couche qui suit et ainsi de suite jusqu'à ce que plusieurs couches soient construites. Cette énergie de liaison diminue exponentiellement avec l'augmentation du nombre de couche.

Le moment dipolaire d'une molécule dans la i -ème couche μ_i est donné par :

$$\mu_i = c_1 c^i \quad (6.6)$$

Avec c_1 et c des constantes appropriées. L'énergie de liaison correspondante est proportionnelle au carré du moment dipolaire μ_i d'où :

$$\phi_i = c_2 c^{2i} \quad (6.7)$$

Avec c_2 une autre constante.

Selon la loi de Boltzmann, la pression d'équilibre de la couche supérieure (n -ème couche), P_n , varie d'une façon exponentielle avec l'énergie de liaison de cette couche. Si la seule énergie de liaison est celle due à la polarisation, P_n est donné par :

$$P_n = c_3 \exp\left(-\frac{\phi_n}{RT}\right) \quad (6.8)$$

Avec c_3 une constante de proportionnalité. Le nombre de couche n peut être écrit $n = v/v_m$, où v est le volume de la couche adsorbée à la pression p_n et v_m est le volume adsorbé dans une couche unimoléculaire complète.

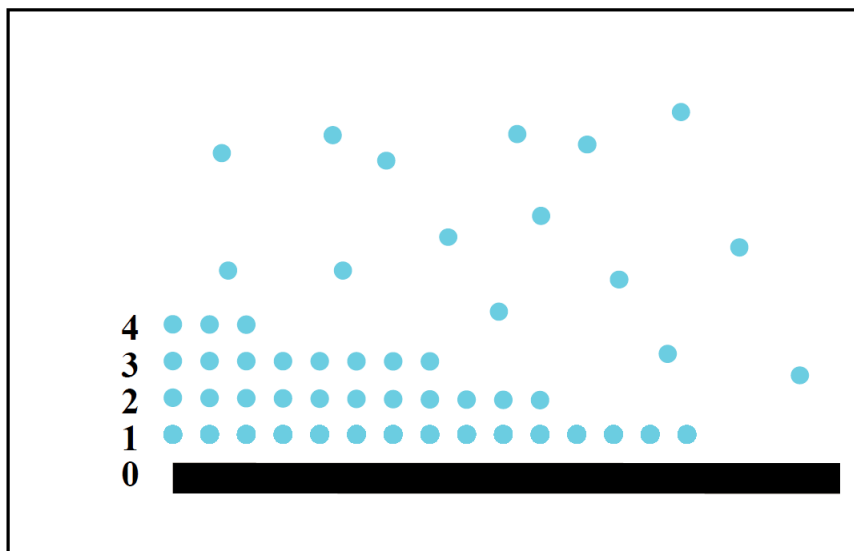


FIGURE 6.2 – Schéma BET de l'adsorption

A l'aide de quelques hypothèses simplificatrices, il est possible de dériver un isotherme pour les couches multimoléculaires, similaire à la dérivation de l'isotherme de Langmuir pour les couches unimoléculaires. L'équation BET obtenue représente la forme générale des isothermes en donnant des valeurs raisonnables de la chaleur d'adsorption moyenne dans la première couche ainsi que du volume du gaz nécessaire pour la formation de la couche unimoléculaire sur l'adsorbant [57].

Les surfaces $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i, \dots$ représentent les surfaces couvertes uniquement par 0, 1, 2, ..., i , ... couches de molécules adsorbées respectivement.

A l'équilibre, la quantité d'évaporation à partir de la première couche $a_1 P S_0$ est égale à la quantité de la condensation sur la surface d'adsorbant $b_1 S_1 \exp(-E_1/RT)$:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (6.9)$$

Avec E_1 la chaleur d'adsorption de la première couche, P la pression, a_1 et b_1 des

constantes, en supposant que a_1 , b_1 et E_1 sont indépendants du nombre des molécules adsorbées déjà présentes dans la première couche.

A l'équilibre, la surface de la première couche adsorbée S_1 doit rester constante, elle peut changer de quatre manières différentes : par condensation sur la surface de l'adsorbant $+b_1S_1\exp(-E_1/RT)$, par évaporation à partir de la première couche $-a_1PS_0$, par condensation sur la première couche $-b_2S_2\exp(-E_2/RT)$ et par évaporation à partir de la seconde couche $+a_2PS_1$. L'équilibre est donc donné par la relation suivante :

$$a_2PS_1 + b_1S_1\exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) = b_2S_2\exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) + a_1PS_0 \quad (6.10)$$

Avec a_2 , b_2 et E_2 des constantes définies comme les constantes a_1 , b_1 et E_1 .

Par comparaison des deux équilibres définis par les équations 6.9 et 6.10, on trouve que la quantité de la condensation sur la première couche est égale à la quantité d'évaporation à partir de la seconde couche :

$$a_2PS_1 = b_2S_2\exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (6.11)$$

Ainsi pour les autres couches, on obtient :

$$\begin{aligned} a_3PS_2 &= b_3S_3\exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \\ \cdot &\quad \cdot \\ \cdot &\quad \cdot \\ \cdot &\quad \cdot \\ a_iPS_{(i-1)} &= b_iS_i\exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \end{aligned} \quad (6.12)$$

La surface totale d'adsorbant A et le volume total adsorbé v sont donnés respectivement par les équations 6.13 et 6.14 :

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (6.13)$$

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} iS_i \quad (6.14)$$

Avec v_0 le volume du gaz adsorbé sur un centimètre carré de surface d'adsorbant lorsqu'il est couvert par une couche unimoléculaire complète.

D'où le nombre de couche n défini par le rapport du volume total v sur le volume adsorbé $v_m = Av_0$ lorsque la surface d'adsorbant est couverte par une couche unimoléculaire complète est donné par :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{v}{Av_0} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (6.15)$$

Dans ce qui suit, trois hypothèses simplifiées sont considérées :

1. $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$ avec E_L la chaleur de liquéfaction
2. $E_1 > E_L$ est la chaleur d'adsorption sur la surface de base de l'adsorbant S_0
3. $b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g$ tel que g est une constante ce qui est équivalent à dire que les propriétés d'évaporation-condensation des molécules à partir de la deuxième couche adsorbée sont identiques aux propriétés à l'état liquide

Les surfaces $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$ peuvent alors être exprimées en fonction de la surface S_0 comme suit :

$$S_1 = \frac{a_1}{b_1} P \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) S_0 = y S_0 \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{P}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) S_1 = x S_1 \\ \cdot & \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot & \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot & \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ S_i &= \frac{P}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) S_{i-1} = x S_{i-1} \end{aligned} \quad (6.17)$$

d'où :

$$S_i = x S_{i-1} = x^2 S_{i-2} = \dots = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = C x^i S_0 \quad (6.18)$$

Avec :

$$x = \frac{P}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \quad (6.19)$$

$$y = \frac{a_1}{b_1} P \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (6.20)$$

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1 g}{b_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (6.21)$$

La différence $E_1 - E_L$ entre la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant et la chaleur de condensation représente la chaleur nette d'adsorption.

D'où en introduisant la relation 6.18 dans l'équation 6.15 et en appliquant la somme des séries géométriques $\sum_{i=1}^{\infty} ix_i$ et $\sum_{i=1}^{\infty} x_i$ en considérant une surface libre avec un nombre infini de couche, on obtient :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix_i}{S_0 \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} x_i \right]} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (6.22)$$

Pour une adsorption sur une surface libre, un nombre infini de couche est atteint à la pression de saturation P_0 , $v \xrightarrow[n \rightarrow +\infty]{} \infty$, d'où $x \xrightarrow[n \rightarrow +\infty]{} 1$:

$$x = \frac{P_0}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) = 1 \quad (6.23)$$

Le rapport entre la valeur de x à une pression P donnée par l'équation 6.19 et celle à la pression de saturation P_0 donnée par l'équation 6.23 permet d'obtenir x en fonction de P et P_0 : $x = P/P_0$. Dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface d'adsorbant, x est équivalent à l'humidité relative RH :

$$x = \frac{P}{P_0} = \frac{P_v}{P_{vs}} = RH \quad (6.24)$$

Le modèle de BET est ainsi donné par l'équation 6.25, il permet d'obtenir l'évolution de la teneur en eau massique W de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative RH :

$$W = \frac{C \times W_m \times RH}{(1 - RH)(1 + (C - 1) \times RH)} \quad (6.25)$$

Avec W_m la teneur en eau de la couche unimoléculaire absorbée.

La généralisation du modèle de BET est obtenue en introduisant la relation 6.18 dans l'équation 6.15 et en appliquant la somme des séries géométriques $\sum_{i=1}^n ix_i$ et $\sum_{i=1}^n x_i$ pour une surface limitée à un nombre fini n de couche :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{CS_0 \sum_{i=1}^n ix_i}{S_0 \left[1 + \sum_{i=1}^n x_i \right]} = \frac{Cx}{(1-x)} \times \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (6.26)$$

L'équation générale 6.26 est réduite à l'isotherme de Langmuir dans le cas où $n = 1$ et à l'isotherme de BET donné par l'équation 6.22 dans le cas où $n \rightarrow \infty$.

6.2.3 Modèle de BSB

Pour des humidités relatives $HR = P_v/P_{vs} > 0.35$, l'équation de BET, basée sur deux paramètres C et W_m , donne une très grande valeur d'adsorption ce qui est dû à la

considération d'un nombre infini de couches adsorbées pour $HR = 1$, l'isotherme BET obtenue tend ainsi vers une asymptote verticale à la pression de saturation $P = P_0$. Cependant, des données expérimentales pour des adsorbants non poreux ont montrées que le nombre de couches adsorbées pour une humidité relative $HR = 1$ est limité à un petit nombre de couches [82, 83]. D'autre part, l'adsorption dans un milieu poreux est limitée par la dimension des pores. Par suite, le nombre de couches adsorbées aux grandes humidités relatives est loin d'être infini ce qui est le cas dans les matériaux cimentaires. Le modèle de BSB est donc une amélioration du modèle de BET dans le but de limiter le nombre de couches adsorbées considéré comme infini dans le modèle de BET. Il introduit un troisième paramètre $K < 1$ défini comme étant la mesure de la force du champ attractif de l'adsorbant.

En effet, le modèle de BET ne distingue pas la couche d'eau liquide de celle adsorbée d'où le nombre infini de couches adsorbées obtenu à la pression de saturation. Le modèle de BSB considère alors que l'isotherme d'adsorption peut tendre vers une asymptote verticale pour une pression P plus grande que P_0 . Dans ce cas, il y aurait un nombre fini de couches adsorbées à la pression P_0 . Il interprète la signification physique de cette asymptote virtuelle comme suit : à P_0 , l'adsorbant se liquéfie dans le milieu contenant l'adsorbant, une adsorption supplémentaire peut avoir lieu vu qu'une partie du liquide sera sous l'influence du champ de force de l'adsorbant. Le nombre de telles couches adsorbées, en plus de celles adsorbées en dessous de P_0 , peut éventuellement être grand [58].

L'amélioration du modèle de BET est alors basée sur la différenciation entre les propriétés de la couche adsorbée de celles de l'adsorbant à l'état liquide d'une part, et la considération d'un nombre infini de couches adsorbées à une pression P plus grande que la pression de saturation P_0 d'autre part. D'où les hypothèses suivantes :

1. Les chaleurs d'adsorption E_i à partir de la première couche adsorbée sont égales et supérieures à la chaleur de liquéfaction E_L : $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E' > E_L$
2. $b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g' \neq b_L/a_L$ ce qui équivaut à dire que les propriétés d'évaporation-condensation des molécules à partir de la deuxième couche adsorbée sont différentes des propriétés à l'état liquide
3. L'équation 6.19 est remplacée par :

$$x' = \frac{P}{g'} \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) \quad (6.27)$$

4. Lorsque la pression P atteint la pression à la saturation P_0 , un nombre fini n de couches sera adsorbé et x' tend vers une valeur $k < 1$ défini par :

$$k = \frac{P_0}{g'} \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) \quad (6.28)$$

En divisant l'équation 6.27 par l'équation 6.35, x' peut être exprimé en fonction de x comme suit :

$$x' = k \frac{P}{P_0} = kx \quad (6.29)$$

La constante C dans le modèle de BSB est donc :

$$C = \frac{y}{x'} = \frac{a_1 g'}{b_1} \exp\left(\frac{E_1 - E'}{RT}\right) \quad (6.30)$$

Avec une sommation toujours basée sur un nombre infini de couches, l'équation de BET modifiée est donnée par :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x'_i}{S_0 \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} x'_i\right]} = \frac{Ckx}{(1 - kx)(1 + (C - 1)kx)} \quad (6.31)$$

La figure 6.3 compare l'évolution du nombre de couches n en fonction de l'humidité relative, calculé à partir des équations de BET (6.22) pour $C = 20$ et de BSB (6.31) pour ($C = 20, k = 0,6$) et ($C = 20, k = 0,8$). À partir du modèle BET, un nombre infini de couches est atteint à la pression d'équilibre P_{vs} , alors qu'à partir du modèle de BSB, un nombre fini de couches est obtenu à P_{vs} , l'adsorption atteint une asymptote verticale à une pression virtuelle P_{vs}/k plus grande que P_{vs} . Il est à noter que l'effet du paramètre k diminue avec la diminution de l'humidité relative, donc pour des petites pressions de vapeur P_v .

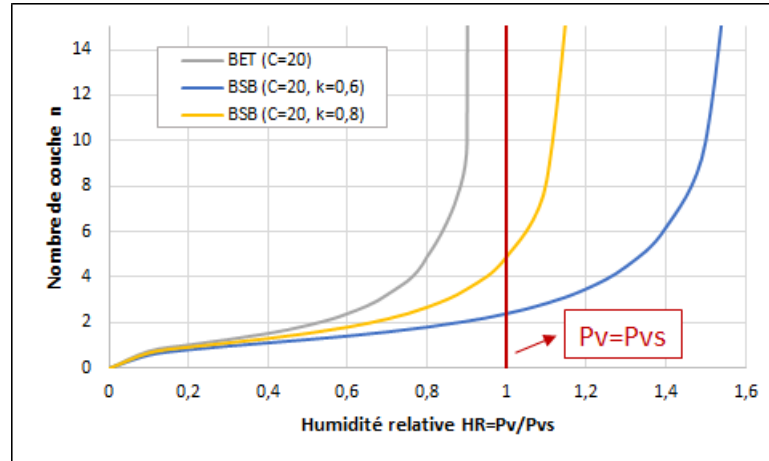


FIGURE 6.3 – Comparaison entre les deux modèles BET pour $C = 20$ et BSB pour $C = 20, k = 0,6$ et $k = 0,8$

Dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur la surface d'adsorbant, le modèle

de BSB à trois paramètres donné par l'équation 6.32 permet d'obtenir l'évolution de la teneur en eau massique W de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative RH :

$$W = \frac{C \times K \times W_m \times RH}{(1 - K \times RH)(1 + (C - 1)K \times RH)} \quad (6.32)$$

Paramètre C Le paramètre C est donné par l'équation 6.33 :

$$C = C_0 \times \exp\left(\frac{E_1 - E'}{RT}\right) \quad (6.33)$$

Avec $C_0 = g'a_1/b_1$ un paramètre relié aux paramètres a_1 , b_1 et g' des couches adsorbées.

C est relié à l'énergie libérée durant l'adsorption, il évolue d'une manière exponentielle avec la température.

Paramètre k Le paramètre k est donné par :

$$k = \frac{P_0}{g'} \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) \quad (6.34)$$

Avec P_0 la pression à l'équilibre donnée par l'équation 2.29 (cf chapitre 2), d'où k peut s'écrire sous la forme :

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{E' - E_L}{RT}\right) \quad (6.35)$$

Avec $k_0 = \exp(\ln(P_{ref}) + E_L/RT_{ref})/g'$ fonction de la pression d'équilibre et de la température de référence, P_{ref} et T_{ref} , de l'énergie de liquéfaction E_L et du paramètre g' .

k est relié à l'énergie nécessaire pour une adsorption multimoléculaire, il évolue d'une manière exponentielle avec la température et sa valeur augmente avec l'augmentation du nombre de couches adsorbées [84].

Paramètre W_m Le paramètre W_m est relié à la surface spécifique S_{spe} de l'adsorbant par la relation suivante [85] :

$$S_{spe}(T) = W_m(T) \frac{A_w}{\rho_w V_w}(T) N_A \quad (6.36)$$

Avec, dans les cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur les parois du réseau poreux des matériaux cimentaires aux températures modérées qui varient entre les températures ambiantes jusqu'à 80°C :

$W_m(T)$ Le paramètre du modèle BSB, est la masse de vapeur d'eau par 1g de matériau sec nécessaire pour remplir la première couche monomoléculaire

A_w L'aire occupée par une molécule d'eau sur la surface de l'adsorbant, il est estimé par :

$$A_W(T) = 1,091 \left[\frac{M_W}{N_A \rho_W(T)} \right]^{2/3} \quad (6.37)$$

Avec $M_W = 18 \times 10^{-3} \text{Kg/mol}$ la masse molaire de l'eau

$\rho_W(T)$ La masse volumique de l'eau en kg/m^3 , elle diminue légèrement avec l'augmentation de la température [22]

$V_W(T) = M_W / \rho_W(T)$ Le volume molaire de l'eau en m^3/mol , l'eau se dilate sous l'effet de la température ce qui entraîne une augmentation légère de $V_W(T)$

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$ Le nombre d'Avogadro, c'est le nombre d'entités qui se trouvent dans une mole $n = N/N_A$ avec N le nombre d'entités

6.3 Modèle combiné

Lorsque le diamètre de pore s'approche de quelques épaisseurs moléculaires, l'adsorption devient le phénomène dominant et la pression capillaire perd sa signification mécanique liée à la tension interfaciale et s'interprète comme un potentiel thermodynamique de la phase adsorbée. Dans le chapitre précédent, on a défini deux types de porosités : la porosité d'adsorption représente la partie du réseau poreux où l'eau se trouve uniquement sous forme adsorbée sur les parois, alors que la porosité capillaire est la partie du réseau poreux où l'eau se trouve condensée à partir de la dernière couche adsorbée. L'application d'un modèle basé uniquement sur la capillarité dans le réseau poreux ne permet pas la prédiction des courbes d'isothermes qui nécessite alors un modèle combiné qui prend en compte les deux phénomènes d'adsorption et de capillarité détaillé ci dessous.

6.3.1 Modèle de Kosugi Bimodal KB aux grandes humidités relatives

Les courbes d'isothermes à faibles pressions capillaires sont tracées en appliquant le modèle de Kosugi bimodal dans les pores capillaires où est considéré uniquement le phénomène de condensation à partir de la couche d'eau adsorbée d'épaisseur $t = 0,01 \mu\text{m}$ sur les parois du réseau poreux, les micropores sont donc considérés saturés. Les isothermes sont tracées à partir de l'équation 5.36 (cf chapitre 5).

Le tableau 6.1 montre l'évolution de l'intervalle d'humidité relative seuil entre l'application du modèle de Kosugi Bimodal KB et l'application du modèle de BSB en fonction de la température. C'est le domaine de la transition entre la condensation capillaire et l'adsorption microporeuse déterminé expérimentalement à partir des courbes d'isotherme,

il correspond à l'intervalle d'humidité relative dans lequel la désaturation complète des petits et des grands pores capillaires se produit.

Pour les ciment CEMI et CEMII, la désaturation complète de la porosité capillaires se produit pour des HR comprises entre 63 et 70%, elle est plus lente pour les ciment CEMV et PBP avec des intervalle de 43 – 54% et 59 – 63% respectivement, ce qui peut être expliqué par la distribution de la porosité plus fine et moins étalée des ciments CEMV et PBP du fait de la quantité importante des additions minérales (cf chapitre 5). C'est aussi le cas pour les bétons de BRUE avec une désaturation plus rapide du BI à base de CEMI que celle du BV à base de CEMV avec des intervalles de 80 – 90% et 60 – 70% respectivement. Pour tous les matériaux, cet intervalle augmente avec la température, il est compris entre 80 et 90% pour les ciments CEMV et PBP et dépasse une humidité relative de 90% pour les autres matériaux lorsque la température atteint 80°C.

TABLE 6.1 – Évolution de l'intervalle d'humidité relative seuil entre l'application du modèle de Kosugi Bimodal KB et l'application du modèle de BSB en fonction de la température

Type de matériau	Température		
	20°C	50°C	80°C
CEM I	63 - 70%	85 - 96%	90 - 95%
CEM II	63 - 70%	79 - 85%	90 - 95%
CEMV	43 - 54%	69 - 74%	85 - 90%
PBP	59 - 63%	80 - 85%	80 - 85%
BI	80 - 90%	98 - 100%	98 - 100%
BV	60 - 70%	70 - 80%	98 - 100%

6.3.2 Modèle de BSB aux faibles humidités relatives

Les courbes d'isothermes à grandes pressions capillaires sont tracées en appliquant le modèle de BSB dans la porosité d'adsorption formée d'une couche adsorbée sur de la surface du réseau poreux, d'épaisseur maximale $t = 0,01\mu m$ au delà de laquelle l'eau se trouve à l'état condensé. Les isothermes sont tracées à partir de l'équation suivante :

$$S_{(BSB)} = \frac{W_{(BSB)}}{W_{sat(BSB)}} \quad (6.38)$$

Avec $W_{(BSB)}$ la teneur en eau adsorbée calculée à partir du modèle de BSB donné par l'équation 6.32 et $W_{sat(BSB)}$ la teneur en eau à la saturation de la porosité d'adsorption déterminée à partir de la teneur en eau à la saturation expérimentale des matériaux W_{sat} par l'équation 6.39.

$$W_{sat(BSB)} = W_{sat} \times \frac{\phi_{ads}}{\phi_t} \quad (6.39)$$

Le tableau 6.2 détaille les valeurs des teneurs en eau $W_{sat(KB)}$, $W_{sat(BSB)}$ et W_{sat} des matériaux étudiés à différentes températures. La teneur en eau capillaire à la saturation $W_{sat(KB)}$ est calculée comme suit :

$$W_{sat(KB)} = W_{sat} \times \frac{(\Phi_1 + \Phi_2)}{\phi_t} \quad (6.40)$$

Avec Φ_1 et Φ_2 la petite et la grande porosité capillaire respectivement et ϕ_t la porosité totale à l'eau.

TABLE 6.2 – Les teneurs en eau $W_{sat(KB)}$, $W_{sat(BSB)}$ et W_{sat} des différents matériaux à différentes températures (en g par 1g de matériau sec)

Type de matériau	Paramètres	Température		
		20°C	50°C	80°C
CEMI	$W_{sat(KB)}$	6,690	7,078	8,598
	$W_{sat(BSB)}$	15,503	14,723	10,724
	W_{sat}	22,193	21,802	19,321
CEMII	$W_{sat(KB)}$	7,582	9,995	10,155
	$W_{sat(BSB)}$	16,964	13,449	11,745
	W_{sat}	24,546	23,444	21,900
CEMV	$W_{sat(KB)}$	6,643	5,781	7,297
	$W_{sat(BSB)}$	18,513	19,011	16,474
	W_{sat}	25,156	24,792	23,771
PBP	$W_{sat(KB)}$	3,448	4,335	4,185
	$W_{sat(BSB)}$	27,246	26,176	25,776
	W_{sat}	30,694	30,510	29,961
BI	$W_{sat(KB)}$	1,089	1,089	1,086
	$W_{sat(BSB)}$	2,822	2,822	2,824
	W_{sat}	3,910	3,910	3,910
BV	$W_{sat(KB)}$	1,145	1,145	1,145
	$W_{sat(BSB)}$	5,345	5,345	5,345
	W_{sat}	6,490	6,490	6,490

Pour les pâtes de ciment de Drouet, W_{sat} est fixée à partir des courbes d'isothermes

expérimentales [42], elle diminue légèrement avec l'augmentation de la température de 20 à 80°C avec un taux de variation compris entre 2,4% pour la pâte PBP et 12,9% pour le CEMI. La teneur en eau $W_{sat(KB)}$ augmente avec l'augmentation de la température alors que $W_{sat(BSB)}$ diminue, cette évolution est similaire à celle de la porosité capillaire et de la porosité d'adsorption respectivement (cf chapitre 5, tableaux 5.11 et 5.21).

Pour les bétons de BRUE, les courbes d'isothermes expérimentales sont tracées en fonction de la saturation d'où W_{sat} est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$W_{sat} = \frac{\phi_t * 100}{d_{sat} - \phi_t} \quad (6.41)$$

Avec ϕ_t la porosité totale à 105°C et d_{sat} la densité à la saturation caractéristique de chaque type de béton (cf 4). W_{sat} des bétons de BRUE est alors considérée constante aux températures modérées de 20, 50 et 80°C.

6.3.3 Modèle combiné BSB-KB

Le modèle combiné proposé dans ce chapitre est le résultat de la somme du modèle de Kosugi Bimodal appliqué à la porosité capillaire et du modèle de BSB appliqué à la porosité d'adsorption, il permet de prendre en compte les deux phénomènes de capillarité et d'adsorption en considérant chacun d'eux comme étant indépendant l'un de l'autre. la saturation à une pression P_c est égale à la somme des saturations obtenues par le modèle de KB et de BSB multipliés respectivement par la proportion de la porosité capillaire $(\Phi_1 + \Phi_2)/\phi_t$ et de la porosité d'adsorption ϕ_{ads}/ϕ_t par rapport à la porosité totale ϕ_t . Le Modèle combiné BSB-KB est ainsi donné par l'équation 6.42 :

$$S = \frac{1}{\phi_t} \left[\frac{1}{2} \Phi_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m1}})}{\sqrt{2}\sigma_1} \right) + \frac{1}{2} \Phi_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(P_c/P_{d_{m2}})}{\sqrt{2}\sigma_2} \right) + \phi_{ads} S_{(BSB)} \right] \quad (6.42)$$

Les paramètres Φ_i , $P_{d_{mi}}$ et σ_i représentent respectivement la porosité, la pression au diamètre médian de la courbe de distribution des diamètres des pores et l'écart-type de $\ln(d_i)$ des deux modes poreux, petits et grands capillaires, déterminés dans le chapitre précédent à partir des courbes de la porosité par intrusion de mercure MIP ajustées réduites (voir les tableaux 5.9, 5.5 et 5.8). Le paramètre $\phi_{ads} = \phi_t - \sum_{i=1}^2 \Phi_i$ représente la porosité d'adsorption expérimentale composée des micropores et de la quantité adsorbée sur les parois des pores capillaires (tableau 5.21), $\phi_t = PAE$ est la porosité totale des matériaux (tableau 4.2).

6.3.3.1 Réseau poreux

Le réseau poreux des matériaux étudiés est déterminé dans le chapitre 5. La distribution de la partie capillaire est ajustée à partir des courbes de la porosité par intrusion de

mercure après la réduction de la couche adsorbée sur les parois d'épaisseur $t = 0,01\mu m$. La distribution de la partie adsorbée est déterminée par ajustement en respectant les porosités expérimentales MIP et PAE avec une erreur qui ne dépasse pas 1%. La figure 6.4 montre l'évolution de la distribution de la porosité capillaire et de la quantité d'eau absorbée des pâtes de ciment en fonction de la température. Pour les matériaux de Drouet, la porosité capillaire augmente avec la température comme détaillé dans le chapitre précédent (cf paragraphe 5.4.5), elle est plus significative que celle adsorbée pour les ciments CEMI et CEMII, alors qu'elle est moins importante pour les CEMV, et devient presque négligeable pour les pâtes PBP caractérisées par une plus fine distribution de pores que celle de CEMI et CEMII. Une très légère diminution de la quantité d'eau absorbée est observée avec l'augmentation de la température (les valeurs sont détaillées dans le tableau 5.21), les courbes de distribution de la porosité d'adsorption sont presque confondues aux températures modérées de 20, 50 et 80°C.

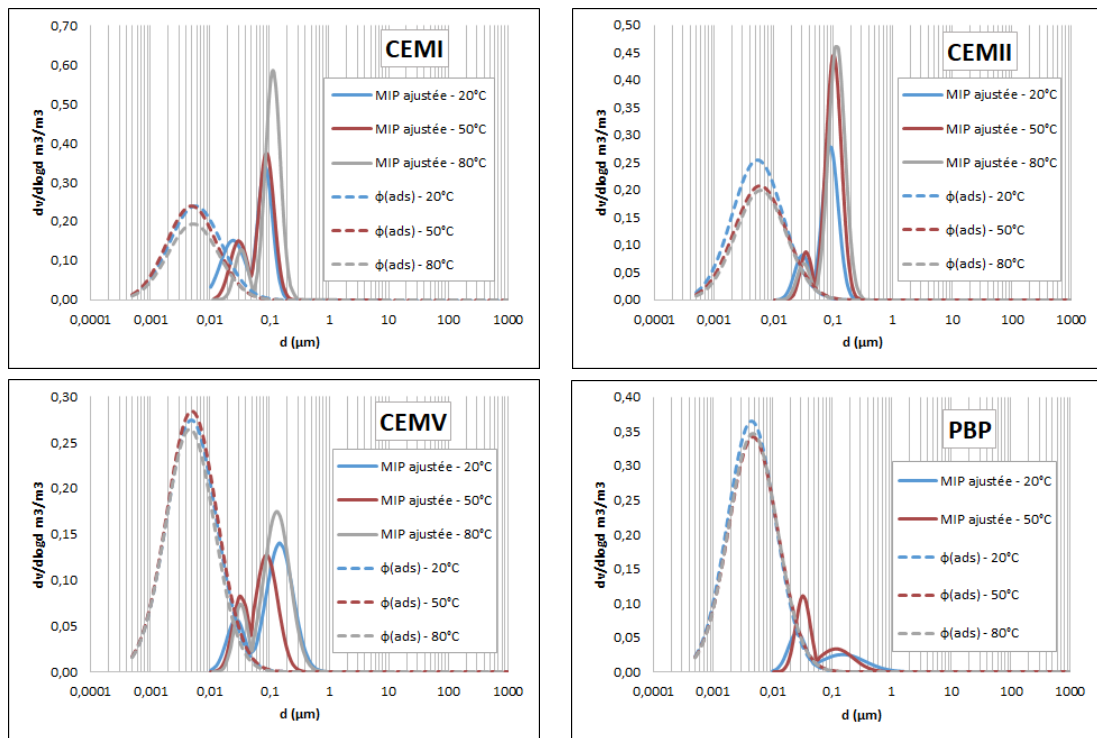


FIGURE 6.4 – Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des pâtes de ciment de Drouet en fonction de la température

La figure 6.5 montre la porosité capillaire des bétons ajustée à 50°C et l'évolution de la quantité d'eau absorbée en fonction de la température. Pour les matériaux de Brue, les deux bétons se caractérisent par une grande porosité capillaire bien étalée sur une grande plage de diamètres et par un petit pic de la petite porosité capillaire. La totalité de la porosité capillaire est moins importante que celle adsorbée dont les courbes de

distribution sont confondues et complètement indépendantes de la température. Aucune variation n'est alors obtenue avec la température pour les bétons de BRUE à cause de la méthode d'ajustement des courbes basée sur la porosité par intrusion de mercure déterminée expérimentalement à 60°C uniquement.

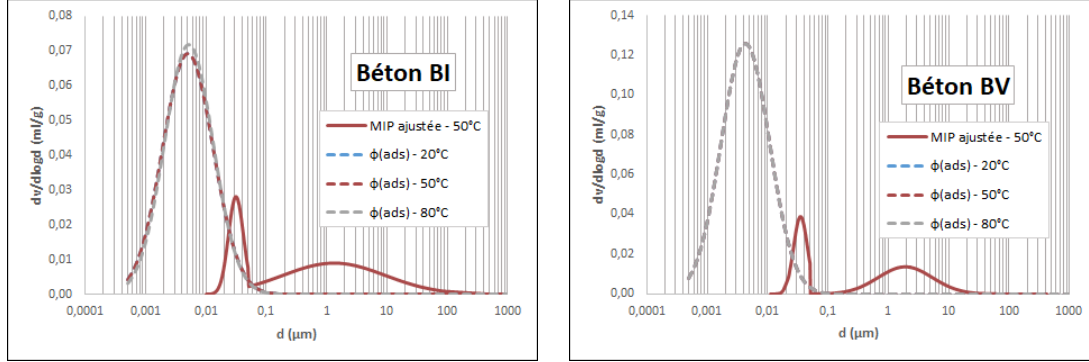


FIGURE 6.5 – Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des bétons de Brue en fonction de la température

6.3.3.2 La surface spécifique S_{spe} du réseau poreux

La surface spécifique a une grande importance pour le phénomène d'adsorption faisant intervenir les surfaces, elle est utilisée pour la fixation du paramètre W_m du modèle de BSB. C'est la surface sur laquelle s'adsorbe la première couche de vapeur d'eau dans le réseau poreux des matériaux cimentaires, on propose de la fixer à partir des courbes de distribution des pores ajustées tel que :

$$S_{spe} = S_{spe(pc)} + S_{spe(mp)} \quad (6.43)$$

$S_{spe(pc)}$ est la surface spécifique de la porosité capillaire égale à la somme des surfaces S_{sp1} et S_{sp2} des grands et des petits pores capillaires respectivement calculées à partir des courbes de la distribution de la porosité expérimentale ajustée avant la réduction de la couche d'eau adsorbée d'épaisseur t dans le chapitre précédent (cf paragraphe 5.4.4.4).

$S_{spe(mp)}$ est la surface spécifique des micropores calculée à partir des courbes de la distribution de la porosité d'adsorption dans le domaine de la microporosité de diamètres compris entre $0,0005m$ et $0,01m$. $S_{spe(mp)}$ est donnée par la somme des n surfaces élémentaires définies le long du domaine des micropores, chaque surface élémentaire est donnée par :

$$S_{spe(mp)j} = 4 \times \frac{V_j}{d_j} = 4 \times \frac{\Phi_{micro} \times (G(d_j) - G(d_{j-1}))}{d_j} \quad (6.44)$$

Avec v_j le volume élémentaire entre les deux diamètres d_{j-1} et d_j calculé à partir de la fonction de répartition $G(d)$ de la loi normale décrivant la distribution de la porosité d'adsorption donnée par l'équation 6.45 et Φ_{micro} la microporosité ajustée.

$$G(d) = \frac{1}{2} \left(1 + erf \left(\frac{\ln(d) - \ln(d_{m3})}{\sigma_3 \sqrt{2}} \right) \right) \quad (6.45)$$

Le tableau 5.14 détaille les surfaces spécifiques $S_{spe(pc)}$, $S_{spe(mp)}$ et S_{spe} des matériaux étudiés à différentes températures. La surface spécifique totale du réseau poreux des pâtes de ciment de Drouet varie entre un maximum de $456m^2/g$ pour les PBP à $20^\circ C$ et un minimum de $204m^2/g$ pour le CEMII à $80^\circ C$, S_{spe} vaut $84m^2/g$ pour le béton BI et $159m^2/g$ pour le béton BV.

Pour chaque température, la comparaison des surfaces spécifiques montre que $S_{spe}(PBP) > S_{spe}(CEMV) > S_{spe}(CEMII) > S_{spe}(CEMII)$ et $S_{spe}(BV) > S_{spe}(BI)$, une plus grande surface spécifique est reliée à une plus fine distribution de pores ce qui est le cas des pâtes de ciment CEMV et PBP et du bétons BV dont la composition comprend une quantité importante d'additions minérales (calcaires, laitier de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice) qui entraîne par conséquent une teneur élevée en $C - S - H$ et une fine distribution de la porosité. D'autre part, la surface spécifique des pâtes de ciment est très élevée par comparaison avec celle des bétons, en effet, la minimisation de surface spécifique est une condition indispensable pour l'obtention d'un béton résistant, étanche et durable.

La surface spécifique de la pâte de ciment est essentiellement déterminée par sa teneur en $C - S - H$, elle varie largement en fonction de la composition du ciment, du rapport eau/ciment, de la température et d'autres. Plusieurs techniques ont été utilisées par [76] pour mesurer la surface spécifique de la pâte de ciment, notamment la sorption de gaz avec de l'eau ou de l'azote, la diffusion à petit angle utilisant à la fois des rayons X (Small-Angle Scattering using X-rays SAXS) et des neutrons (Small-Angle Scattering using Neutrons SANS), et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Chacune de ces techniques mesure la surface des pores du gel $C - S - H$ en utilisant des différents principes physiques. Des valeurs très différentes sont obtenues, il est alors difficile de sélectionner une valeur "correcte" pour la surface ou de choisir la "meilleure" technique. Cependant, une plage de valeurs de surface spécifique pour la pâte de ciment hydratée à l'état saturé d'environ $80 - 280m^2/g$ est indiquée par [76], qui prend en compte la plupart des valeurs rapportées. La surface spécifique d'une pâte complètement hydratée, mesurée par adsorption d'eau par [1], est supérieure à $100m^2/g$.

Comme le montre le tableau 5.14, la plus grande partie de la surface spécifique du réseau poreux est due à la surface des micropores qui représente une moyenne de 95% de la surface totale pour les différents matériaux à 20, 50 et $80^\circ C$, la surface des pores capillaires représente alors uniquement une moyenne de 5% de S_{spe} . Par la suite, la surface spécifique devient presque négligeable pour les pores à grandes diamètres.

Une diminution des surfaces spécifiques des deux modes poreux des ciments, plus ou moins significative, est observée avec l'augmentation de la température à cause de la fissuration qui entraîne l'élargissement des pores et l'augmentation de leurs diamètres. Cette surfaces est constante pour les bétons de Brue dont la porosité par intrusion de mercure est mesurée uniquement à 60°C.

TABLE 6.3 – Les surfaces spécifiques $S_{spe(pc)}$, $S_{spe(mp)}$ et S_{spe} des matériaux étudiés à différentes températures (en m^2/g de matériau)

Type de matériau	Paramètres	Température		
		20°C	50°C	80°C
CEMI	$S_{spe(pc)}$	18,38	12,91	10,74
	$S_{spe(mp)}$	251,66	275,57	214,49
	S_{spe}	270,04	288,48	225,23
CEMII	$S_{spe(pc)}$	18,44	15,75	13,85
	$S_{spe(mp)}$	280,10	213,32	190,61
	S_{spe}	298,53	229,07	204,46
CEMV	$S_{spe(pc)}$	18,09	17,25	13,72
	$S_{spe(mp)}$	315,33	324,17	310,24
	S_{spe}	333,42	341,42	323,96
PBP	$S_{spe(pc)}$	19,27	18,78	18,47
	$S_{spe(mp)}$	437,17	404,83	406,19
	S_{spe}	456,45	423,61	424,67
BI	$S_{spe(pc)}$	3,90	3,90	3,90
	$S_{spe(mp)}$	79,75	79,75	79,75
	S_{spe}	83,65	83,65	83,65
BV	$S_{spe(pc)}$	5,39	5,39	5,39
	$S_{spe(mp)}$	153,26	153,26	153,26
	S_{spe}	158,65	158,65	158,65

6.3.3.3 Détermination du paramètre W_m

Le paramètre W_m représente la masse de vapeur d'eau par 1g de matériau sec nécessaire pour remplir la première couche monomoléculaire, il est relié à la surface spécifique des matériaux $S_{spe}(T)$, déterminée dans le paragraphe précédent, et à la masse volumique de l'adsorbat $\rho_w(T)$ à une température T par l'équation 6.36.

Le tableau 6.4 détaille les valeurs du paramètre W_m des matériaux étudiés à dif-

férentes températures. Pour les matériaux de Drouet, la valeur de W_m diminue avec l'augmentation de la température de 20°C à 80°C avec un taux de variation de 18% pour le CEMI, 46% pour le CEMII, 5% pour le CEMV et 9% pour la pâte PBP. A l'exception du CEMII, une légère diminution de la valeur de W_m des pâtes de ciment est observée avec un moyen de diminution de 11% pour les CEMI, CEMV et PBP en passant de 20 à 80°C. A partir de ces résultats, on peut conclure que la modification de la microstructure induite par la température et l'évolution des propriétés de l'eau provoque une diminution modérée du paramètre W_m qui contribue légèrement à l'évolution des isothermes de désorption en fonction de la température.

Pour les matériaux de Brue, une légère diminution de la valeur de W_m est observée avec l'augmentation de la température avec un taux de variation de 6% pour le BI et de 2% pour le BV. En effet, la surface spécifique des bétons de Brue est supposée indépendante de la température du fait que la porosité par intrusion de mercure est mesurée uniquement à 60°C (cf tableau 6.3), cette diminution est alors due uniquement au petit changement de volume suite à l'échauffement des molécules d'eau qui se dispersent et occupent un plus grand espace.

TABLE 6.4 – La teneur en eau W_m des matériaux étudiés à différentes températures (en g par 1g de matériau sec)

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	7,673	10,564	9,474	12,969	2,377	4,508
50°C	8,140	6,464	9,634	11,954	2,360	4,477
80°C	6,285	5,705	9,040	11,850	2,229	4,427

6.3.3.4 Déterminations des paramètres C et k par ajustement

Ajustement libre En premier lieu, les deux paramètres C et k sont déterminés par ajustement de l'équation du modèle combiné KB-BSB (6.42) avec les points des isothermes expérimentales à 20, 50 et 80°C, en utilisant l'algorithme d'optimisation linéaire "simplexe", sans imposer aucune contrainte sur les paramètres.

Le tableau 6.5 et la figure 6.6 montrent les valeurs du paramètre C ajusté à 20, 50 et 80°C ainsi que son évolution en fonction de la température. La valeur de C pour les pâtes de ciment de Drouet varie sur un grand intervalle à 20°C : elle est de l'ordre de 16 pour les CEMII et PBP, et de l'ordre de 40 pour les CEMI et CEMV. La valeur de C chute en passant à une température de 50°C, elle varie légèrement entre 1,16 pour le CEMII et 1,64 pour la pâte PBP. Pour les isothermes à 80°C, une petite diminution des valeurs de C est observée par rapport à celles ajustées à 50°C, elles varient entre 0,37 pour le CEMII et 1,09 pour le CEMV. Pour les bétons de Brue, la valeur du paramètre C diminue également avec l'augmentation de la température, elle est de 9,6 pour le BI et de 9,3 pour le BV à 20°C, elle chute à une valeur d'environ 1 pour les deux bétons à

50°C, puis elle diminue légèrement jusqu'à 0,34 pour le BI et 0,55 pour le BV.

TABLE 6.5 – Le paramètre C ajusté des matériaux étudiés à différentes températures

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	40,88	15,94	40,60	16,48	9,60	9,30
50°C	1,57	1,16	1,50	1,64	1,05	0,98
80°C	0,97	0,37	1,09	0,82	0,34	0,55

La figure 6.6 montre une forte diminution de C avec l'augmentation de la température de 20°C à 50°C, plus importante pour les CEMII et PBP, et moins importante pour les matériaux de Brue. L'augmentation de la température de 50°C à 80°C ne provoque qu'une très légère diminution de C pour les différents matériaux. Cette évolution correspond bien à l'évolution théorique du paramètre C qui doit diminuer d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la température selon l'équation suivante :

$$C = C_0 \times \exp\left(\frac{C_1}{RT}\right) \quad (6.46)$$

Avec $C_1 = E_1 - E' > 0$ en KJ/mol représente la différence d'énergie entre la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant E_1 et la chaleur d'adsorption à partir de la première couche adsorbée E' .

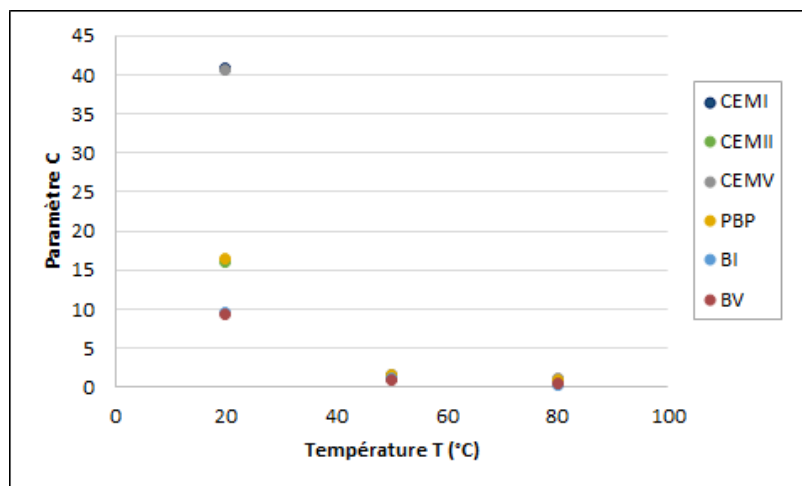


FIGURE 6.6 – Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Drouet et de Brue avec la température

Le tableau 6.6 et la figure 6.7 montrent les valeurs du paramètre k ajusté à 20, 50

et 80°C ainsi que son évolution en fonction de la température. La valeur de k pour les pâtes de ciment de Drouet diminue légèrement avec l'augmentation de la température : pour les CEMI, elle diminue d'une valeur de 0,74 à 20°C jusqu'à 0,61 à 80°C, elle est presque constante pour les CEMII avec une valeur d'environ 0,76, pour les CEMV, elle diminue d'une valeur de 0,93 à 20°C jusqu'à 0,71 à 80°C et pour les PBP, elle diminue légèrement de 0,87 à 20°C jusqu'à 0,82 à 80°C. Pour les bétons de Brue, la valeur du paramètre k augmente avec l'augmentation de la température de 20°C à 80°C : elle passe de 0,39 à 0,65 pour le BI et de 0,51 à 0,61 pour le BV.

TABLE 6.6 – Le paramètre k ajusté des matériaux étudiés à différentes températures

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
20°C	0,74	0,75	0,93	0,87	0,39	0,51
50°C	0,66	0,78	0,87	0,81	0,52	0,68
80°C	0,61	0,76	0,71	0,82	0,65	0,61

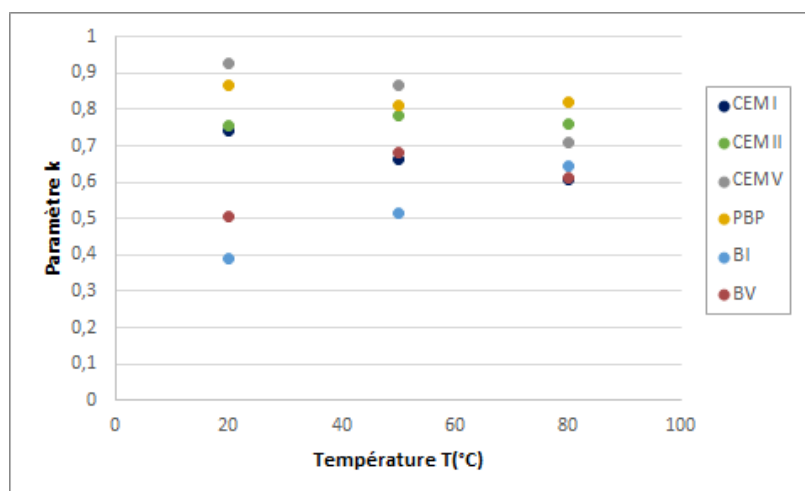


FIGURE 6.7 – Évolution du paramètre K ajusté des matériaux de Drouet et de Brue avec la température

la figure 6.7 montre une diminution plus ou moins importante du paramètre K avec l'augmentation de la température de 20°C à 80°C pour les matériaux de Drouet, elle est de l'ordre d'environ 22% pour les CEMII et CEMV et de l'ordre d'environ 2% pour les CEMII et PBP, alors qu'elle montre une augmentation importante de k de l'ordre de 67% pour les bétons BI et de de 20% pour les bétons BV en passant de 20 à 80°C. Pour les matériaux de Drouet, l'évolution de k correspond bien à l'évolution théorique du paramètre k qui doit diminuer d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la

température selon l'équation 6.47, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux de Brue : aucune explication physique ne peut être attribuée à l'évolution de k des bétons ajusté librement à partir des isothermes expérimentales.

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{k_1}{RT}\right) \quad (6.47)$$

Avec $k_1 = E' - E_L > 0$ représente la différence d'énergie entre la chaleur d'adsorption à partir de la première couche adsorbée E' et la chaleur de condensation E_L en KJ/mol .

Selon les deux équations 6.46 et 6.47, les deux paramètres C et k doivent avoir une évolution exponentielle de la forme $y = a \exp(bx)$ avec $x = 1/RT$ et a et b sont deux constantes positives qui dépendent des propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. Des courbes de tendance exponentielle sont alors tracées pour les deux paramètres C et k en fonction de $1/RT$ comme le montre les figures 6.8 et 6.9 respectivement. Les tableaux 6.7 et 6.8 détaillent les valeurs des paramètres des courbes de tendance C_0 et C_1 pour le paramètre C et k_0 et k_1 pour le paramètre k respectivement, obtenus pour les matériaux étudiés à différentes températures.

Pour tous les matériaux étudiés, le paramètre C diminue exponentiellement avec la température, les courbes de tendance obtenues permet de reproduire les valeurs de C à 50 et à 80°C, alors qu'elle sous estime fortement C à 20°C surtout pour les pâtes de ciment CEMI et CEMV dont le paramètre C est de l'ordre de 40. La valeur de C_0 varie entre $4E - 07$ pour le béton BV et $3E - 09$ pour le CEMII, la valeur de l'énergie nette d'adsorption C_1 est d'environ $54kJ/mol$ pour les ciments CEMI, CEMII et CEMV, elle est de $44kJ/mol$ pour la pâte PBP, de $48kJ/mol$ pour le BI et de $41kJ/mol$ pour le BV.

Comme déjà détaillé, le paramètre k varie légèrement avec la température. Pour les pâtes de ciment CEMI, CEMV et PBP de DROUET, k diminue légèrement d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la température, les courbes de tendance obtenues permettent de bien reproduire les valeurs de k à 20, 50 et à 80°C. Pour les pâtes de ciment CEMII, k est presque constante et vaut 0,76 environ. La valeur de k_0 varie entre 0,2 pour le ciment CEMV et 0,8 pour le CEMII, la valeur de la différence d'énergie k_1 est de $2,86kJ/mol$ pour le ciment CEMI, de $3,78kJ/mol$ pour le ciment CEMV, de $0,78kJ/mol$ pour la pâte PBP et presque nulle pour le ciment CEMII. Pour le béton BI de Brue, k augmente d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la température, les courbes de tendance obtenues permettent de bien reproduire les valeurs de k à 20, 50 et à 80°C mais avec une valeur négative de k_1 égale à $-7,258kJ/mol$ et avec $k_0 = 7,68$. Pour le béton BV, k augmente en passant de 20 à 50°C, puis diminue en passant à 80°C. Par la suite, la courbe de tendance reproduit mal la valeur de k à 50°C, le paramètre k_0 de la courbe obtenue est égale à 1,79, k_1 est aussi négatif et vaut $-2,942kJ/mol$. pour les matériaux de Brue, l'évolution du paramètre k obtenu ne respecte pas alors la forme théorique donnée par l'équation 6.47 où le paramètre k_1 représente une différence d'énergie positive entre la chaleur d'adsorption à partir de la première couche adsorbée E' et la chaleur de condensation E_L en KJ/mol .

TABLE 6.7 – Les paramètres C_0 et C_1 des courbes de tendance exponentielle du paramètre C des différents matériaux

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
C_0	5E-09	3E-09	1E-08	2E-07	2E-08	4E-07
C_1 (KJ/mol)	54,708	54,554	53,039	43,611	48,036	41,035

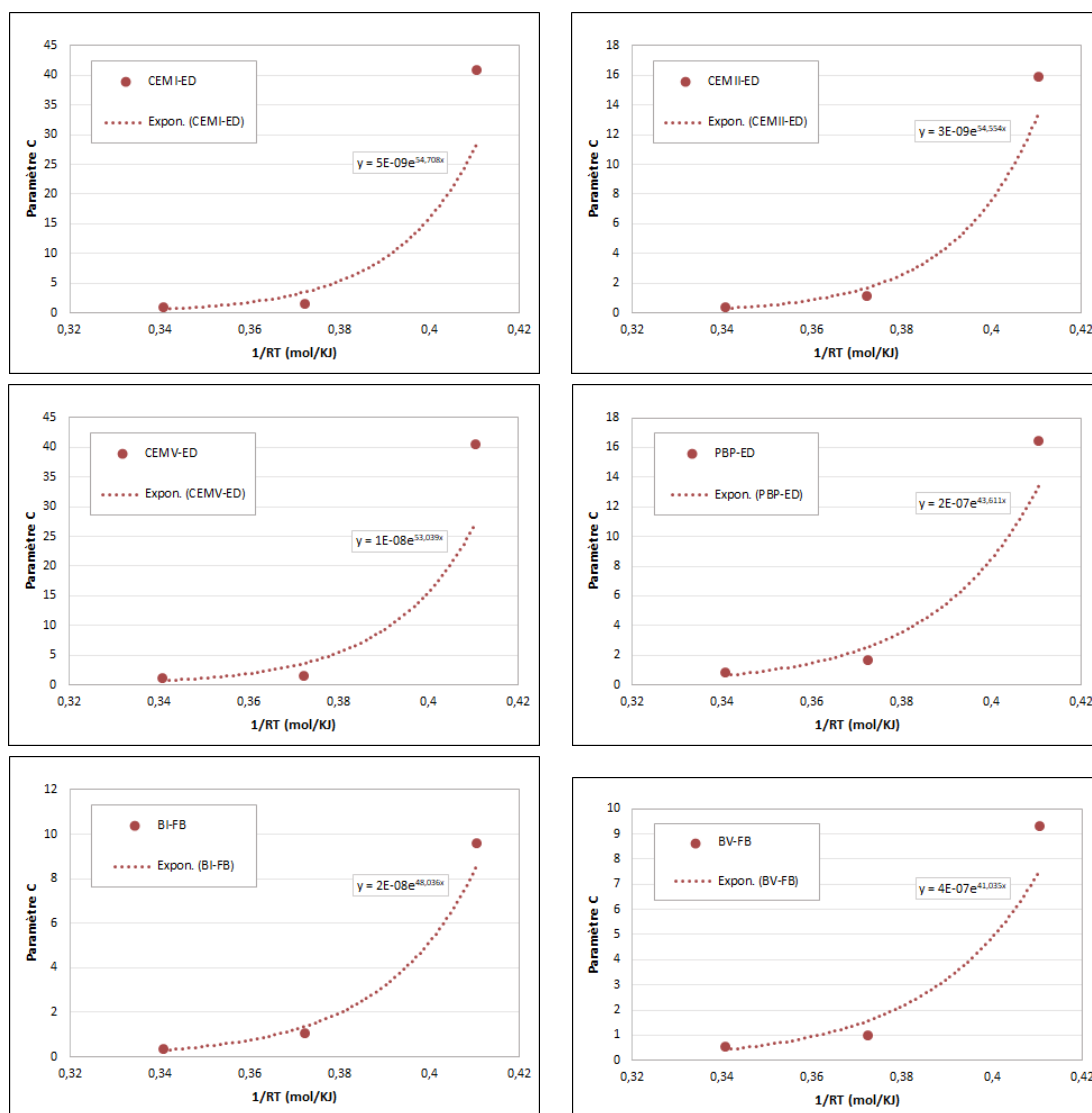


FIGURE 6.8 – Courbe de tendance exponentielle de l'évolution du paramètre C ajusté sans imposition de contrainte en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés

TABLE 6.8 – Les paramètres k_0 et k_1 des courbes de tendance exponentielle du paramètre k des différents matériaux

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP	BI	BV
k_0	0,2294	0,8049	0,2012	0,6223	7,6764	1,793
k_1 (KJ/mol)	2,8568	-0,136	3,7818	0,7793	-7,258	-2,942

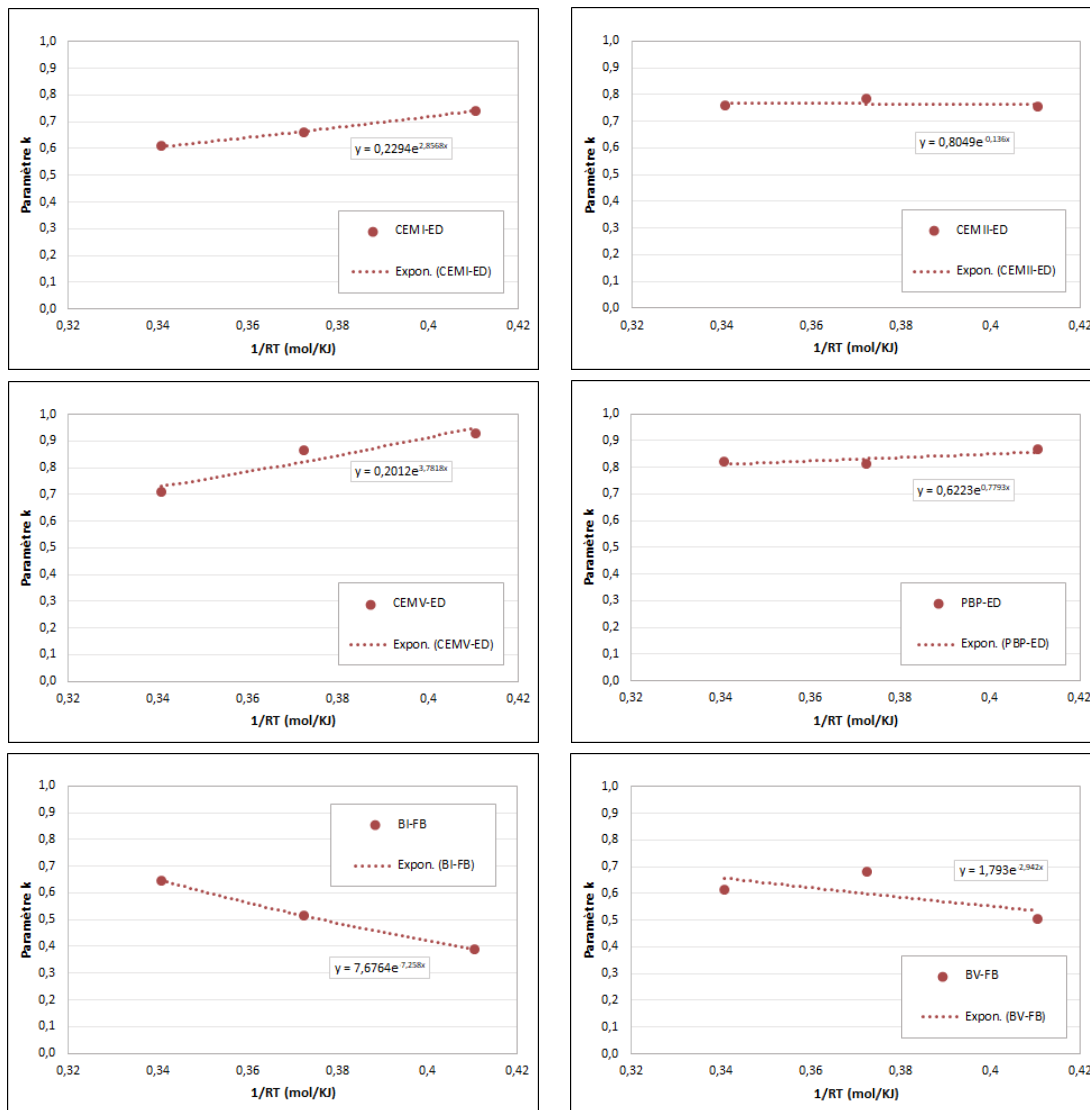


FIGURE 6.9 – Courbe de tendance exponentielle de l'évolution du paramètre k ajusté sans imposition de contrainte en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés

Ajustement limité Dans le but d'améliorer l'ajustement des deux paramètres C et k , on propose dans ce qui suit de fixer le paramètre k à partir des valeurs obtenues de l'ajustement libre. En effet, le paramètre k donné par l'équation 6.47 est relié principalement à la petite différence d'énergie entre la chaleur d'adsorption entre deux couches adsorbées consécutives E' et la chaleur de condensation E_L , on suppose alors que ces énergie sont constantes à une température donnée pour les pâtes de ciment à différentes compositions d'une part et pour les bétons d'autre part.

Pâtes de ciment de Drouet Pour les matériaux de Drouet, le paramètre k augmente légèrement en fonction de la température, on propose de fixer k à la valeur moyenne des quatre pâtes de ciment à chaque température de 20, 50 et 80°C. Le paramètre k_{moy} moyen diminue d'une valeur de 0,823 à 20°C jusqu'à 0,78 à 50°C puis jusqu'à 0,725 à 80°C. La figure 6.10 montre les valeurs de k fixées pour les ciment de Drouet ainsi que la courbe de tendance exponentielle de l'évolution de k en fonction de la température donnée par l'équation 6.48, cette courbe reproduit presque les même valeur de k_{moy} comme le montre le tableau 6.9.

$$k = 0,4 \times \exp\left(\frac{1,8}{RT}\right) \quad (6.48)$$

Avec $k_0 = 0,4$ et $k_1 = E' - E_L = 1,8 \text{ kJ/mol}$.

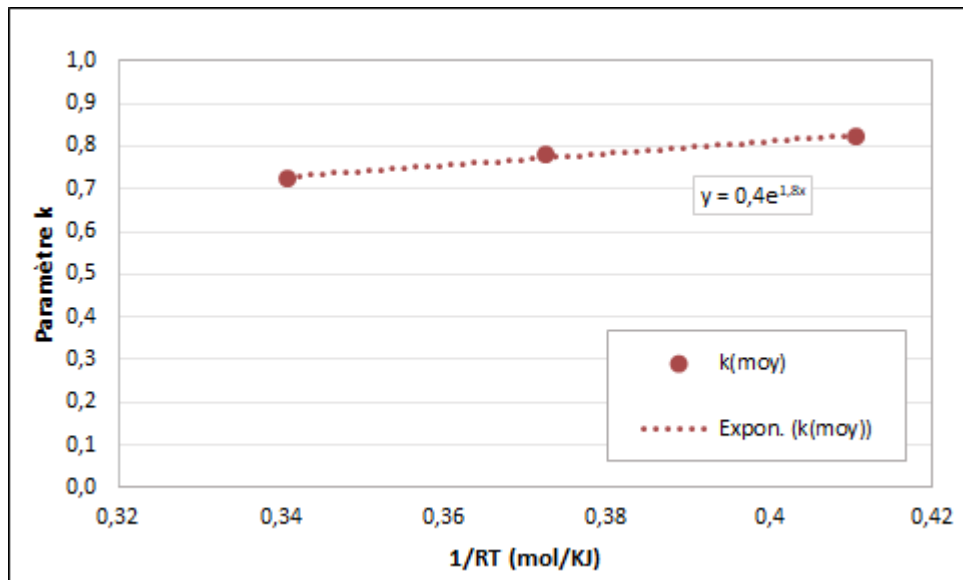


FIGURE 6.10 – Évolution du paramètre K_{moy} des matériaux cimentaires de Drouet avec la température et la courbe de tendance exponentielle correspondante

TABLE 6.9 – Comparaison du paramètre k obtenu à partir de la valeur moyenne de k ajusté à différentes températures (k_{moy}) et à partir de la courbe de tendance (k_{CT})

Température	20°C	50°C	80°C
Paramètre k_{moy}	0,823	0,78	0,725
Paramètre k_{CT}	0,83	0,77	0,73

Après avoir fixé le paramètre k pour les pâtes de ciment de Drouet, on détermine le paramètre C par ajustement de l'équation du modèle combiné KB-BSB (6.42) avec les points des isothermes expérimentales à 20, 50 et 80°C, en utilisant l'algorithme d'optimisation linéaire "simplexe". Les valeurs de C obtenues sont détaillées dans le tableau 6.10. Pour les pâtes de ciments simples CEMI et CEMII, le paramètre C est de 9,81 et 7,91 à 20°C respectivement, il diminue jusqu'à 0,7 et 1,37 en passant à 50°C, puis diminue légèrement jusqu'aux deux valeurs rapprochées de 0,43 et 0,46 en passant à 80°C. Pour les pâtes de ciments composées CEMV et PBP, le paramètre C est de l'ordre de 18 à 20°C, il diminue jusqu'aux deux valeurs rapprochées de 2,97 pour le CEMV et 2,70 pour la PBP en passant à 50°C, puis diminue légèrement jusqu'à 0,99 et 1,57 respectivement en passant à 80°C.

TABLE 6.10 – Le paramètre C ajusté après fixation du paramètre k des matériaux de Drouet à différentes températures

Température	CEMI	CEMII	CEMV	PBP
20°C	9,81	7,91	18,95	18,33
50°C	0,70	1,37	2,97	2,70
80°C	0,43	0,46	0,99	1,57

La figure 6.11 montre l'évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Drouet avec la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes : deux évolutions presque similaires avec des valeurs rapprochées des pâtes de ciment simple CEMI et CEMII d'une part et des pâtes de ciment composé CEMV et PBP d'autre part sont observées. Par conséquent, les courbes de tendance des deux pâtes de ciment CEMI et CEMII d'une part et CEMV et PBP d'autre part sont presque confondues. La valeur de C à différentes températures des ciments composés est toujours plus importante que celle des ciments simples ce qui peut être relié à la quantité importante des additions minérales (laitier de hauts fourneaux, cendres volantes et fumée de silice) dans les ciments CEMV et PBP (cf tableau 4.1). En effet, le paramètre C est fonction de la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, il est alors relié à la composition du matériau cimentaire.

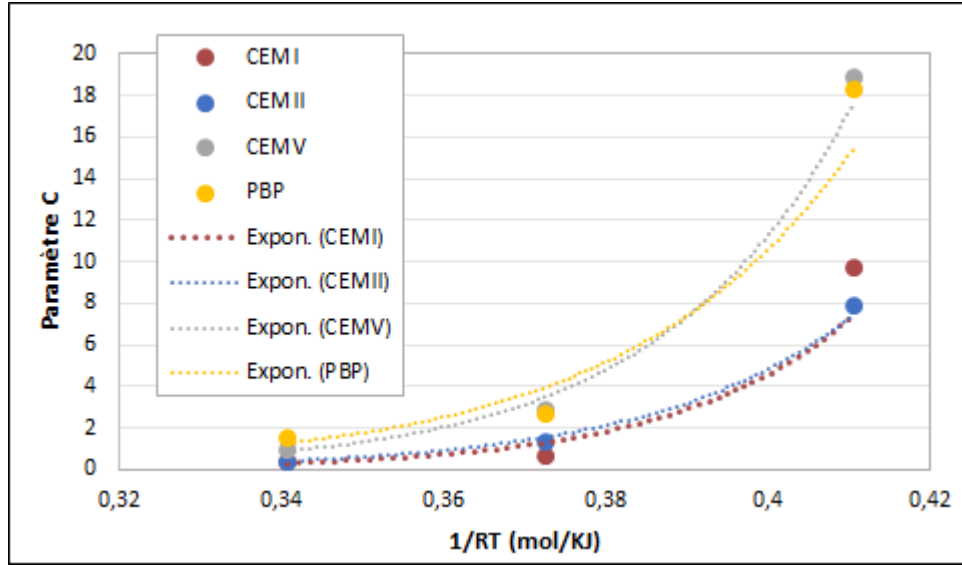


FIGURE 6.11 – Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Drouet avec la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes

Par la suite, deux courbes de tendance seront considérées pour la détermination du paramètre C . L'équation de celles des ciments simples CEMI et CEMII est donnée par :

$$C_{(I,II)} = 6E - 08 \times \exp\left(\frac{45,5}{RT}\right) \quad (6.49)$$

L'équation de la deuxième courbe de tendance des ciments composés CEMV et PBP est donnée par :

$$C_{(V,PBP)} = 5E - 07 \times \exp\left(\frac{42,6}{RT}\right) \quad (6.50)$$

Le tableau 6.11 détaille les valeurs du paramètre C fixées à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Drouet à différentes températures. En comparant ces valeurs avec ceux ajustées (6.10), on trouve que les courbes de tendance obtenues reproduisent bien les valeurs de C ajustées avec une erreur moyenne de 5% à l'exception des valeurs de C du CEMI à 80°C et PBP à 20 et 50°C avec une erreur moyenne de 25% par rapport aux valeurs ajustées, une très grande surestimation de C est obtenue pour le CEMI à 50°C qui atteint 95% de sa valeur ajustée.

TABLE 6.11 – Le paramètre C fixé à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Drouet à différentes températures

Type de matériau	C_0	C_1 (en kJ/mol)	Paramètre C		
			20°C	50°C	80°C
CEMI et CEMII	6E-08	45,5	7,76	1,37	0,41
CEMV et PBP	5E-07	42,6	17,92	3,25	1,01

Bétons de Brue Pour les matériaux de Brue, une augmentation inexplicable du paramètre k est observée, on propose alors de le fixer à une valeur constante indépendante de la température. Pour chaque type de béton, le paramètre k est déterminé à partir de la valeur moyenne du paramètre k ajusté à différentes température : $k_{moy} = (k_{20^\circ C} + k_{50^\circ C} + k_{80^\circ C})/3$. Le tableau 6.12 montre les valeurs de k pour le béton BI fixée à 0,52 et pour le béton BV fixée à 0,60. Ces deux valeurs sont inférieures à celles des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures.

TABLE 6.12 – Paramètre k fixé à partir de la valeur moyenne de k ajusté à différentes températures (k_{moy}) pour les bétons de Brue

Type de matériaux	BI	BV
Paramètre k_{moy}	0,52	0,60

Après avoir fixé le paramètre k pour les bétons de Brue, on détermine le paramètre C par ajustement de l'équation du modèle combiné KB-BSB (6.42) avec les points des isothermes expérimentales à 20, 50 et 80°C, en utilisant l'algorithme d'optimisation linéaire "simplexe". Les valeurs de C obtenues sont détaillées dans le tableau 6.13. Pour le béton BI à base de ciment simple CEMI, le paramètre C est de 4,1 à 20°C, il diminue jusqu'à 1,04 en passant à 50°C, puis diminue légèrement jusqu'à 0,75 en passant à 80°C. Pour le béton BV à base de ciment composé CEMV, la valeur du paramètre C est toujours plus importante que celle du béton BI, elle est de 6,94 à 20°C, elle diminue jusqu'à 1,77 en passant à 50°C, puis diminue légèrement jusqu'à 0,77 en passant à 80°C.

TABLE 6.13 – Le paramètre C ajusté après fixation du paramètre k des matériaux de Brue à différentes températures

Type de matériaux	20°C	50°C	80°C
BI	4,10	1,04	0,75
BV	6,94	1,77	0,77

La figure 6.12 montre l'évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Brue avec

l'augmentation de la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes. Deux courbes de tendance seront alors considérées pour la détermination du paramètre C des matériaux de Brue. L'équation de la première courbe correspondant au béton BI à base du ciment simple CEMI est donnée par :

$$C_{(BI)} = 1E - 04 \times \exp\left(\frac{24,74}{RT}\right) \quad (6.51)$$

L'équation de la deuxième courbe de tendance du béton BV à base du ciment composé CEMV est donnée par :

$$C_{(BV)} = 2E - 05 \times \exp\left(\frac{31,57}{RT}\right) \quad (6.52)$$

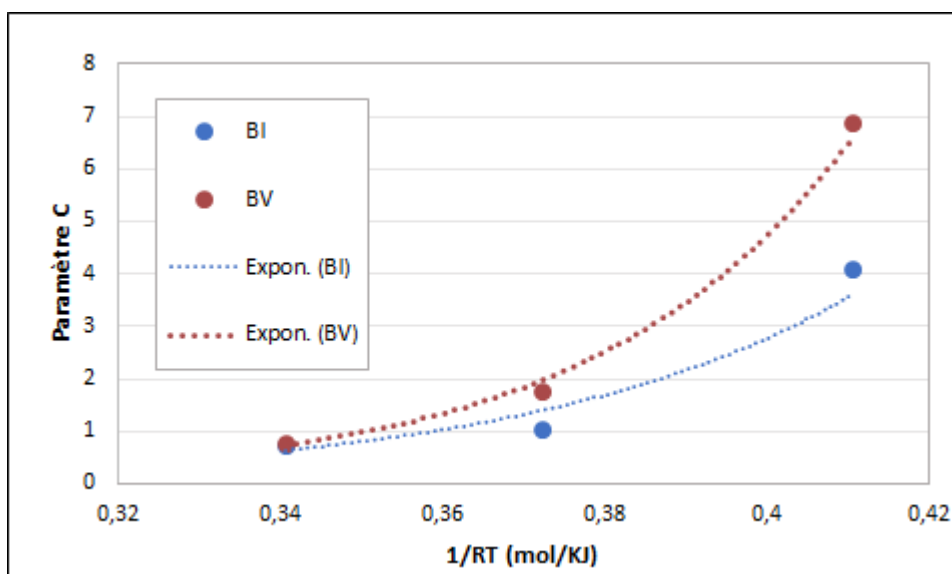


FIGURE 6.12 – Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Brue avec la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes

Le tableau 6.14 détaille les valeurs du paramètre C fixées à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Brue à différentes températures. En comparant ces valeurs avec celles ajustées (6.13), on trouve que les courbes de tendance obtenues reproduisent bien les valeurs de C ajustées avec une erreur moyenne de 6% par rapport aux valeurs ajustées pour les deux bétons à différentes températures.

TABLE 6.14 – Le paramètre C fixé à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Brue à différentes températures

Type de matériau	C_0	C_1 (en kJ/mol)	Paramètre C		
			20°C	50°C	80°C
BI	1E-04	24,74	3,72	1,22	0,75
BV	2E-05	31,57	6,82	1,95	0,77

6.3.4 Comparaison avec les isothermes expérimentales

Ajustement libre Les figures 6.13 et 6.14 montrent les courbes des isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet et des béton de Brue ajustées par le modèle combiné sans imposition de contraintes sur les deux paramètres C et k à 20, 50 et 80°C. Comme détaillées dans le chapitre précédent, les courbes obtenues se caractérisent par trois parties séparées par des petits paliers : les deux premiers représentent les deux chutes consécutives de la saturation à fortes humidités relatives séparées par un petit palier compris entre 98% et 95% d'HR, ils correspondent à la désaturation des grands et des petits pores capillaires respectivement du modèle de Kosugi Bimodal détaillées dans le paragraphe 5.4.6 du chapitre 5, la troisième partie des courbes correspond à la désaturation de la porosité d'adsorption à partir d'une humidité relative HR, plus importante avec l'augmentation de la température des isothermes.

Le tableau 6.15 montre l'erreur quadratique moyenne RMSE de l'ajustement du modèle KB-BSB avec les points d'isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C des matériaux calculée à partir de l'équation 5.34, ainsi que les coefficients de détermination R^2 et R_{adj}^2 ajusté donnés par les équation 5.38 et 5.39, le paramètre P dans l'équation 5.34 est le vecteur contenant les deux paramètres C et k à déterminer (voir chapitre 5). Pour une meilleure performance du modèle, l'erreur RMSE, indicateur de la différence globale entre les données observées et évaluées, devrait être proche de zéro alors que les valeurs R^2 et R_{adj}^2 , indicateurs de la qualité de la régression, devraient être proches de 1.

À 20°C, les courbes ajustées des matériaux étudiés montrent un petit palier compris entre 90% et 70% d'HR environ qui suit la désaturation de la porosité capillaire, ce palier est suivi de la désaturation de la porosité d'adsorption étalée sur une large gamme d'HR jusqu'à désaturation complète des bétons et des matériaux cimentaires pour des très faibles HR inférieures à 1%. Un bon ajustement est observé pour tous les matériaux avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R_{adj}^2 de 0,0105, 0,9225 et 0,9024 respectivement.

À 50°C, un petit palier compris entre 90% et 80% d'HR environ suivi d'une désaturation rapide est observé pour tous les matériaux à l'exception du ciment CEMI et du béton BI où la désaturation commence à partir de 90% d'humidité relative. À 80°C, ce palier n'existe pas avec une chute plus importante de saturation à partir des fortes HR de 90%. Pour tous les matériaux étudiés, la désaturation complète à 50 et à 80°C

est atteinte pour des humidités relatives comprises entre 5 et 10% environ. Un très bon ajustement est observé pour tous les matériaux avec des erreurs moyennes $RMSE$, R^2 et R^2_{adj} de 0,0131, 0,9080 et 0,8949 respectivement à 50°C et de 0,0088, 0,9287 et 0,9198 à 80°C.

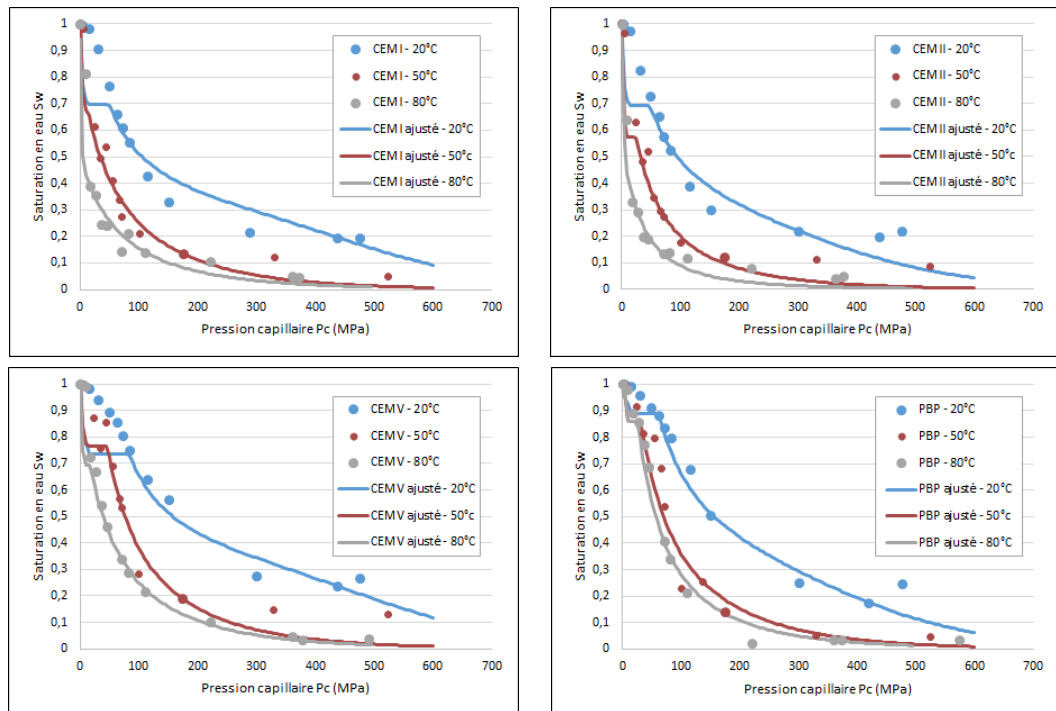


FIGURE 6.13 – Isothermes de désorption des ciments de DROUET en fonction de la température ajustés par le modèle combiné KB-BSB

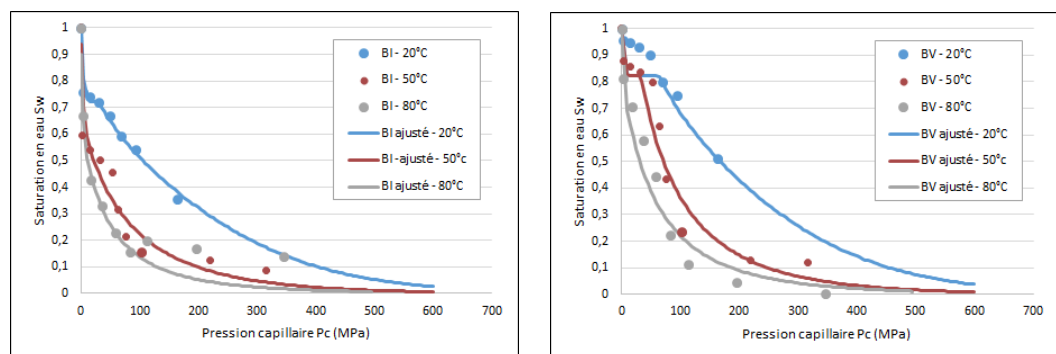


FIGURE 6.14 – Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température ajustés par le modèle combiné KB-BSB

TABLE 6.15 – Erreur d’ajustement des isothermes de désorption ajustées par le modèle combiné pour les différents matériaux à différentes températures

Paramètres	Matériaux	20°C	50°C	80°C
Erreur quadratique moyenne RMSE	CEMI	0,0106	0,0112	0,0093
	CEMII	0,0154	0,0126	0,0087
	CEMV	0,0113	0,0153	0,0060
	PBP	0,0217	0,0311	0,0215
	BI	0,0012	0,0027	0,0028
	BV	0,0028	0,0058	0,0045
Coefficient de détermination R²	CEMI	0,9387	0,9350	0,8942
	CEMII	0,8848	0,8998	0,9185
	CEMV	0,9499	0,9331	0,9888
	PBP	0,9356	0,8945	0,9537
	BI	0,9457	0,8868	0,8692
	BV	0,8802	0,8987	0,9477
Coefficient de détermination ajusté R²_{adj}	CEMI	0,9300	0,9278	0,8824
	CEMII	0,8683	0,8873	0,9094
	CEMV	0,9373	0,9219	0,9875
	PBP	0,9264	0,8813	0,9486
	BI	0,9321	0,8726	0,8506
	BV	0,8203	0,8784	0,9403

Ajustement limité Les figures 6.15 et 6.16 montrent les courbes des isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet et des béton de Brue tracées à partir du modèle combiné KB-BSB à 20, 50 et 80°C, après avoir fixé les deux paramètres C et k pour chaque type de matériau étudié. Les courbes obtenues présentent la même allure que celle des isothermes ajustées par le modèle combiné sans imposition de contraintes sur les deux paramètres C et k décrit dans le paragraphe précédent avec une désaturation de plus en plus rapide avec l’augmentation de la température.

Le tableau 6.16 montre l’erreur quadratique moyenne $RMSE$ des isothermes tracés à partir du modèle combiné KB-BSB après fixation des paramètres avec les points d’isothermes expérimentaux à 20, 50 et 80°C des matériaux étudiés ainsi que le coefficient de détermination R^2 donnés par les équation 5.34 et 5.38 dans le chapitre 5. Le paramètre R^2_{adj} ajusté n’est pas pris en compte dans ce paragraphe vu qu’il représente le coefficient de détermination relié au nombre de paramètre ajusté. Par contre, les isothermes sont tracés à partir du modèle KB-BSB après fixation de C et de k , aucun paramètre n’est

alors ajusté.

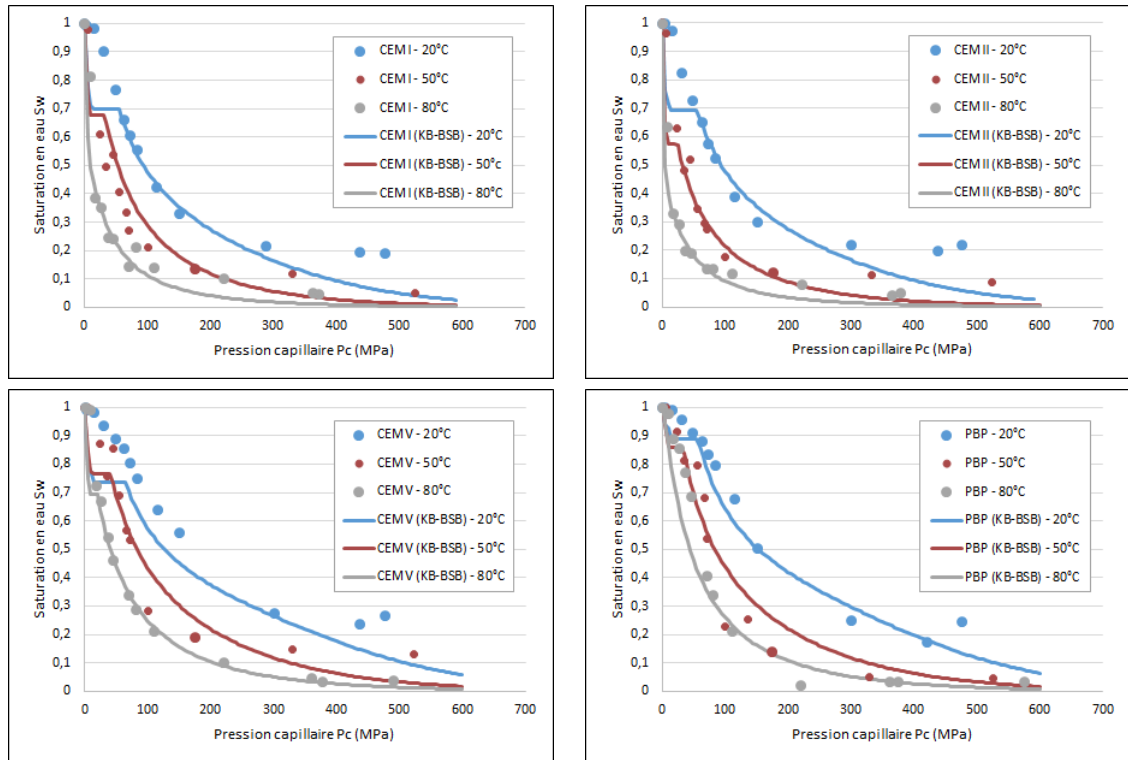


FIGURE 6.15 – Isothermes de désorption des ciments de DROUET en fonction de la température tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres

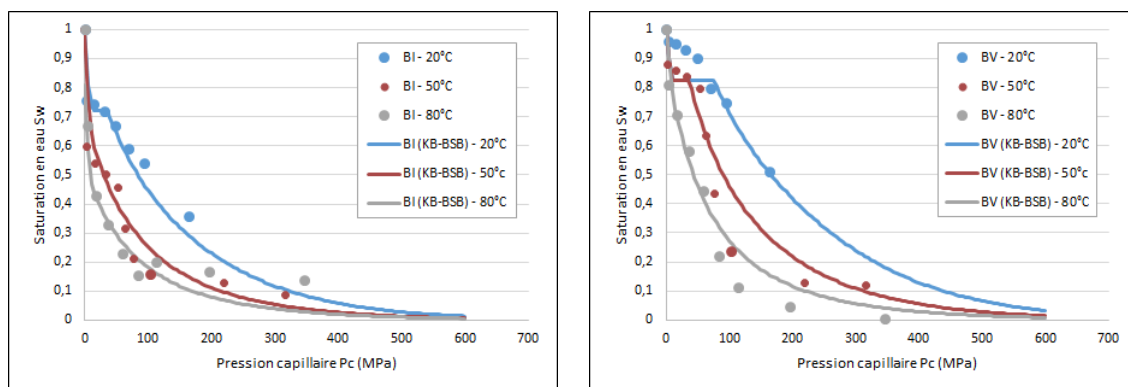


FIGURE 6.16 – Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres

TABLE 6.16 – Erreur d’ajustement des isothermes de désorption tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres pour les différents matériaux à 20, 50 et 80°C

Paramètres	Matériaux	20°C	50°C	80°C
Erreur quadratique moyenne RMSE	CEMI	0,0147	0,0362	0,0080
	CEMII	0,0191	0,0121	0,0104
	CEMV	0,0259	0,0182	0,0052
	PBP	0,0206	0,0318	0,0348
	BI	0,0030	0,0031	0,0034
	BV	0,0060	0,0069	0,0053
Coefficient de détermination R²	CEMI	0,8835	0,3203	0,9220
	CEMII	0,8222	0,9069	0,8835
	CEMV	0,7342	0,9057	0,9916
	PBP	0,9419	0,8894	0,8783
	BI	0,6222	0,8513	0,8054
	BV	0,7029	0,8586	0,9261

A l’exception du ciment CEMI à 50°C et du bétons BI à 20°C, un bon ajustement est observé pour tous les matériaux surtout aux températures de 50 et 80°C avec des erreurs moyennes *RMSE* et *R²* de 0,0173 et 0,8169 respectivement à 20°C, de 0,0144 et 0,8824 à 50°C et de 0,0112 et 0,9012 à 80°C. Un mauvais ajustement du ciment CEMI à 50°C et du bétons BI à 20°C est obtenu avec un petit coefficient de détermination *R²* de 0,3203 et 0,6222 respectivement.

6.3.5 Analyse des résultats

La figure 6.17 compare les isothermes de désorption des ciments de Drouet CEMI et PBP et des bétons de Brue BI et BV ajustés par le modèle combiné KB-BSB avant et après la fixation des paramètres *C* et *k* à différentes températures. Pour le CEMI et le BI à 20°C, les deux courbes d’isothermes sont cofondues jusqu’à une humidité relative d’environ 55% après laquelle l’isotherme tracé après la fixation des paramètres tend vers une désaturation plus rapide. Malgré cette différence, les deux courbes ajustent bien les points expérimentaux avec un coefficient de détermination de 0,9387 et 0,8835 avant et après fixation des paramètres respectivement pour le CEMI. Par contre, le coefficient de détermination du BI passe de 0,9321 jusqu’à 0,6222 après la fixation des paramètres, ceci peut être dû au nombre de points expérimentaux limité uniquement à deux points au delà de 55% d’HR. Pour le CEMI à 50°C, la désaturation commence à 20% d’HR pour les courbes d’isothermes ajustées qui reproduisent bien les points expérimentaux avec un

coefficient de détermination de 0,935. Par contre, la courbe tracée à partir du modèle combiné à paramètres fixés surestime la valeur de la saturation pour tous les points expérimentaux avec une désaturation tardive qui commence à 35% d'HR, un mauvais ajustement est alors obtenu avec un coefficient R^2 de 0,3203. Pour le reste des matériaux étudiés à différentes températures, tous les courbes d'isothermes sont presque confondues avant et après fixation des paramètres avec des bons ajustements et des coefficients de détermination R^2 compris entre 0,8802 et 0,9888 pour les isothermes ajustés librement et entre 0,7029 et 0,9419 pour ceux tracés avec des paramètres C et k déterminés.

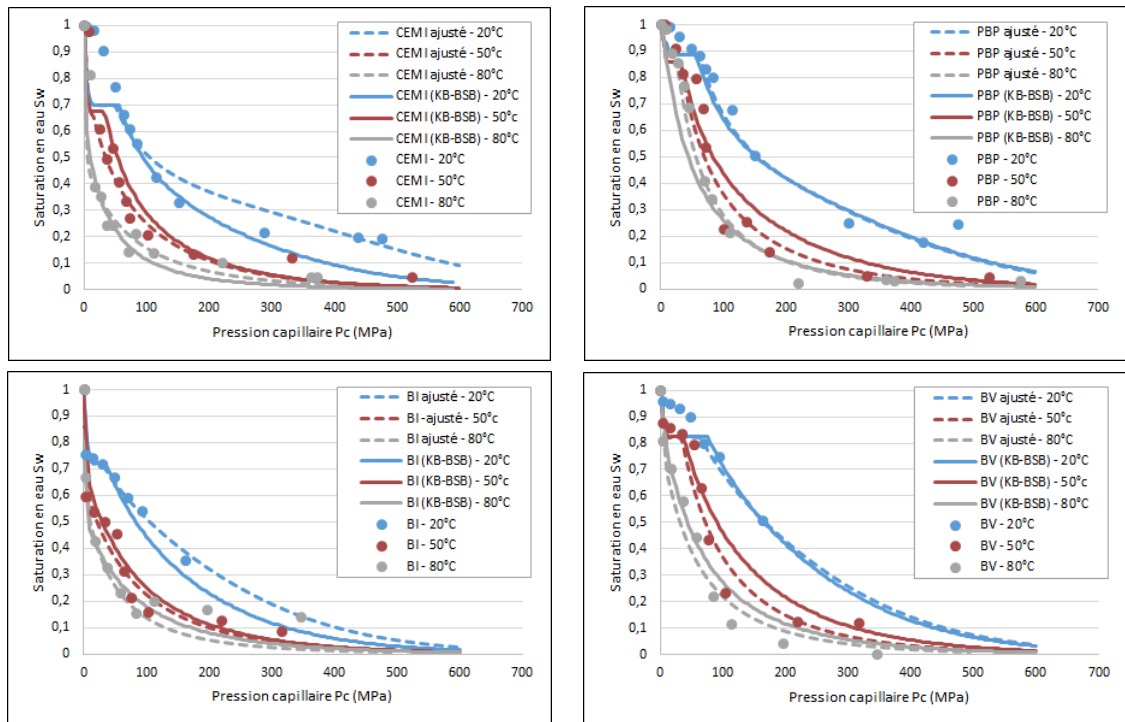


FIGURE 6.17 – Comparaison des isothermes de désorption des ciments CEMI et PBP et des bétons BI et BV ajustés par le modèle combiné KB-BSB avant et après la fixation des paramètres C et k à différentes températures

6.3.6 Prédiction des isothermes de désorption des matériaux étudiés

A partir du modèle combiné KB-BSB, on peut prédire les courbes d'isotherme à 40 et à 60°C pour les matériaux étudiés. Pour les pâtes de ciment de Drouet, la porosité par intrusion de mercure expérimentale considérée est celle à 50°C, les paramètres C et k sont calculés en fonction de la température et du type du ciment à partir des équations 6.49, 6.50 et 6.48. Pour les bétons de Brue, la porosité par intrusion de mercure expérimentale MIP est à 60°C, le paramètre C est fixé à 0,52 pour le BI et à 0,6 pour le BV et le paramètre k est calculé en fonction de la température et du type de ciment utilisé à

partir des équations 6.51 et 6.52. Les valeurs des paramètres C et k à 40 et à 60°C sont détaillées dans le tableau 6.17 pour les différents matériaux.

TABLE 6.17 – Valeurs des paramètres C et k à 40 et à 60°C des différents matériaux

Type de matériau	A 40°C		A 60°C	
	C	k	C	k
CEMI et CEMII	2,32	0,79	0,85	0,76
CEMV et PBP	5,90	0,79	2,21	0,76
BI	1,85	0,52	1,05	0,52
BV	2,85	0,60	1,41	0,60

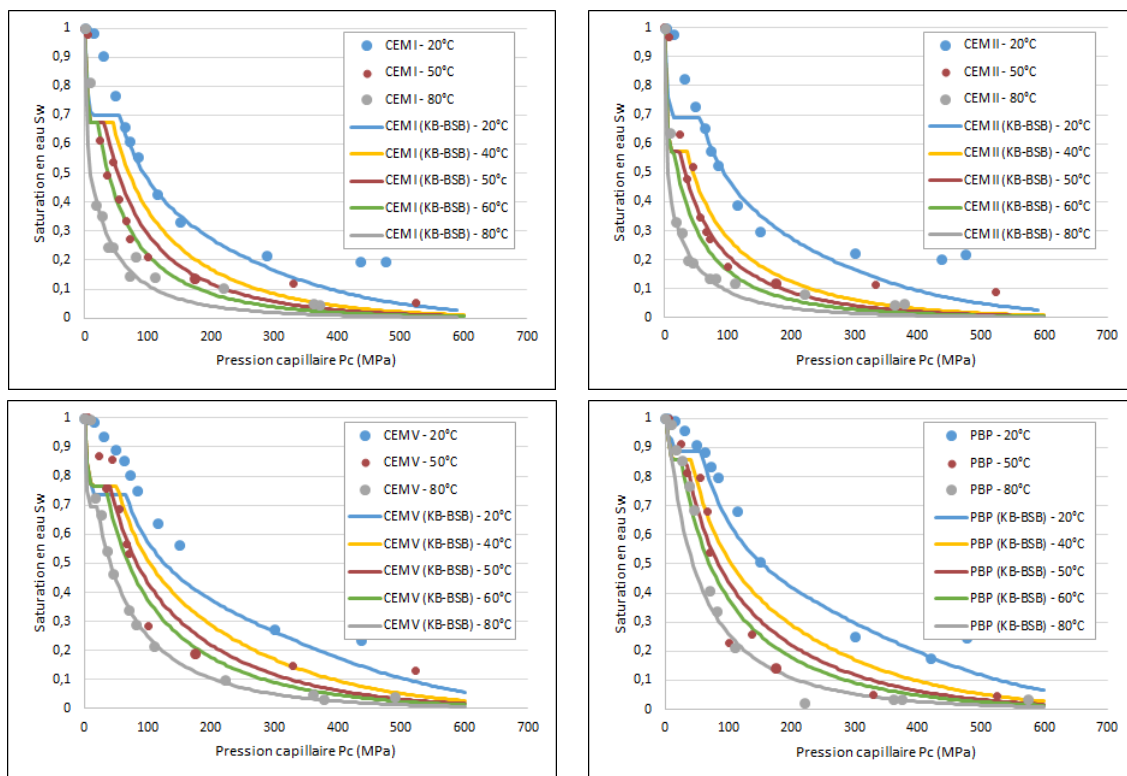


FIGURE 6.18 – Isothermes de désorption des ciment de DROUET expérimentales à 20, 50 et 80°C et tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 20, 40, 50, 60 et 80°C

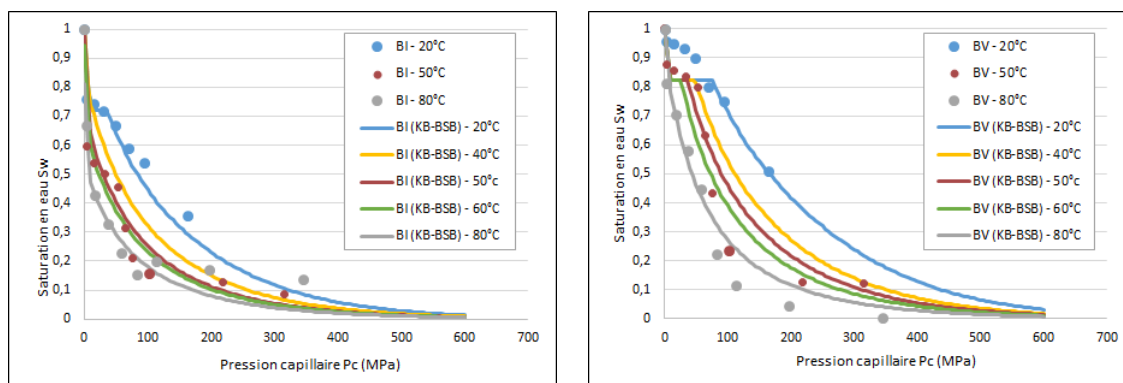


FIGURE 6.19 – Isothermes de désorption des bétons de Brue expérimentales à 20, 50 et 80°C et tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 20, 40, 50, 60 et 80°C

Les figures 6.18 et 6.19 montrent les courbes d'isothermes tracées à 40 et à 60°C à partir du modèle combiné KB-BSB. Pour tous les matériaux de Drouet et de Brue, les courbes à 40°C sont bien compris entre ceux à 20 et à 50°C avec une évolution plus proche de celle à 50°C. D'autre part, les courbes à 60°C sont bien compris entre ceux à 50 et à 80°C. Une évolution logique est alors obtenue à partir du modèle combiné à températures modérées comprises entre 20 et 80°C.

Validation du modèle combiné Dans le but de valider la performance du modèle combiné développé dans cette thèse, nous avons procédé à la détermination des isothermes de désorption sur des petits échantillons de béton à base de ciment CEMI et CEMV de composition similaire à celle des bétons de Brue à 40 et à 60°C ([19]). Pour chaque type de matériaux à chacune des deux températures, les isothermes expérimentales sont tracés pour vingt échantillons de diamètre de 37mm et d'épaisseur de 2 à 3mm, l'isotherme est alors obtenu en considérant la moyenne des points expérimentaux obtenus.

Pour les isothermes à 40°C, aux faibles humidités relatives inférieures à 50%, un problème technique est survenu lors des essais provoquant des humidités relatives plus faibles que celles réglées pour l'obtention des différents points, ce qui s'est traduit par une désaturation expérimentale mesurée plus importante que celle attendue pour les deux bétons à 40°C. Par la suite, les points expérimentaux aux faibles humidités relatives à 40°C ne peuvent pas être utilisés pour la validation du modèle combiné qui les surestime largement, surtout pour le béton BV, comme le montre la figure 6.20. Aux fortes humidités relatives supérieures à 50%, l'isotherme tracé à partir du modèle combiné après fixation des paramètres du béton BI reproduit bien les points expérimentaux avec un bon coefficient de détermination de 0,942. Par contre, pour les bétons BV, l'isotherme tracé à partir du modèle combiné après fixation des paramètres surestime largement les points expérimentaux qui présentent une forte désaturation à partir d'une humidité relative de

90% avec des valeurs inférieures à celle obtenue par Brue à une température supérieur de 50°C ce qui met en question la validité des mesures obtenues.

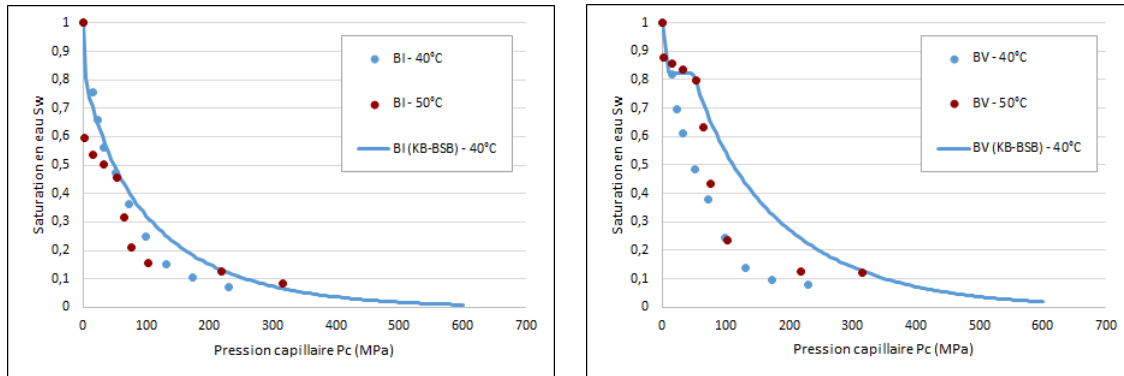


FIGURE 6.20 – Isothermes de désorption expérimentales des bétons BI et BV comparés avec les isothermes tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 40°C

Pour les essais à 60°C, les courbes obtenues montre une désaturation généralement plus importante que celle obtenue par Brue à 50°C pour les deux bétons. La figure 6.21 montre que les courbes tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres reproduisent bien les points expérimentaux avec un coefficient de détermination acceptable de 0,770 pour le béton BI et de 0,768 pour le béton BV.

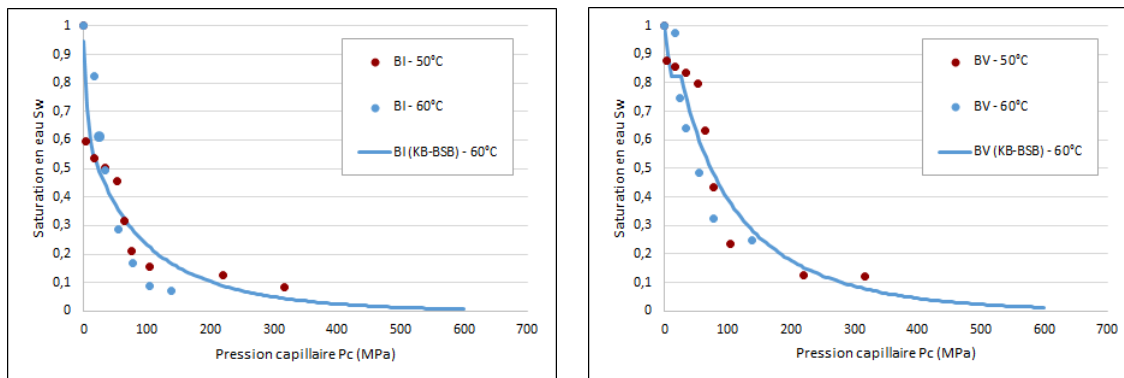


FIGURE 6.21 – Isothermes de désorption expérimentales des bétons BI et BV comparés avec les isothermes tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 60°C

6.4 Conclusion

Le modèle combiné KB-BSB est développé en se basant sur le modèle de Kosugi bimodal, détaillé dans le chapitre précédent pour la description du phénomène de la capillarité, combiné au modèle de BSB, détaillé dans ce chapitre pour la description du phénomène d'adsorption sur les parois des pores capillaires et dans la microporosité des matériaux cimentaire. Ces deux phénomènes ainsi que les deux modèles utilisés pour leurs représentation sont considérés comme indépendants l'un de l'autre.

Le modèle de BSB traduit l'effet de la température modérée sur le phénomène d'adsorption en considérant les modifications du réseau poreux et des propriétés de l'adsorbat (l'eau capillaire) représentés par le paramètre W_m d'une part et en considérant l'effet de la thermodynamique représenté par les paramètres C et k d'autre part : ces deux paramètres sont reliés aux propriétés de l'adsorbant ainsi qu'à la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant E_1 , à la chaleur d'adsorption à partir de la première couche adsorbée E' et à la chaleur de condensation E_L .

Le paramètre W_m est déterminé à partir du réseau poreux des matériaux fixé à différente température dans le chapitre précédent en se basant sur les porosités expérimentales à l'eau PAE et par intrusion de mercure MIP. Les deux paramètres C et k sont fixés dans ce chapitre par ajustement du modèle combiné KB-BSB avec les points d'isothermes expérimentales en considérant une évolution exponentielle avec la diminution de la température, propre à chaque type du matériau. Les isothermes obtenues permettent de bien reproduire les isothermes expérimentales avec un coefficient de détermination acceptable pour tous les matériaux à différentes températures (à l'exception du ciment CEMI à 50°C).

Après la fixation des trois paramètres du modèle de BSB, les isothermes des matériaux étudiés sont prédites à partir du modèle combiné KB-BSB aux températures intermédiaires comprises entre 20 et 80°C, les courbes obtenues présentent logiquement une désaturation plus rapide avec l'augmentation de la température avec des valeurs prédites à 40°C bien comprises entre celles expérimentales à 20 et 50°C, et des valeurs prédites à 60°C bien comprises entre celles expérimentales à 50 et 80°C.

Finalement, des isothermes expérimentales à 40 et à 60°C sont réalisées sur des bétons BI et BV de formulations identiques à celles de Brue dans le but de valider le modèle combiné : les courbes obtenues sont bien cohérentes avec ceux tracées à partir du modèle KB-BSB avec un coefficient de détermination moyen de 0,82 pour le béton BI à 40°C et les deux bétons à 60°C. Le modèle proposé ici permet ainsi de construire l'isotherme de sorption d'un matériau cimentaire sans avoir recours au calage, et également de prédire l'évolution de cet isotherme avec la température.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse contribue à l'étude du couplage thermo-hydrigue des matériaux cimentaires en développant un modèle qui permet d'obtenir les isothermes de désorption des matériaux à températures modérées entre 20 et 80°C, en fonction du type de matériau, de sa formulation et de ses caractéristiques microstructurales, hydriques et thermodynamiques.

La modélisation du couplage thermo hydrigue dans les matériaux cimentaires a été établie en deux étapes :

Dans la première étape, on a modélisé l'isotherme de désorption aux fortes humidités relatives. On a considéré que le réseau poreux des matériaux cimentaires est constitué de trois modes qui suivent chacun une loi normale $N [ln(d_{m_i}), \sigma_i^2]$, avec d_{m_i} le diamètre médian et σ_i la dispersion autour de la moyenne de la distribution des diamètres du mode poreux i . Les deux premiers modes de porosités représentent la grande et la petite porosité capillaires où l'eau se trouve condensée à partir d'une couche adsorbée d'épaisseur t fixée à la valeur limite entre la porosité capillaire et celle adsorbée. Les paramètres de ces deux modes sont déduits à partir des courbes de la porosité par intrusion de mercure (MIP). Le troisième mode représente la porosité d'adsorption dans les micropores et sur la surface des pores capillaires, les paramètres de ce mode ont été déterminés par deux méthodes différentes dont la comparaison a permis de choisir la méthode la plus appropriée pour la fixation de la porosité d'adsorption.

Le modèle de Kosugi bimodal KB, basé sur une distribution lognormale de la porosité, est ensuite appliqué sur les deux modes de la porosité capillaire, il permet de reproduire les isothermes expérimentales à faibles humidités relatives à 50 et à 80°C, par contre il surestime largement la chute de saturation à 20°C.

Le mode de la porosité d'adsorption est déterminé en premier lieu par ajustement du modèle de Kosugi trimodal KT avec les courbes d'isothermes expérimentales puis en respectant les porosités MIP et PAE avec une erreur qui ne dépasse pas 1%. La première méthode a donnée des distributions qui évoluent avec la température et qui permettent d'obtenir des courbes d'isothermes qui ajustent bien celles expérimentales mais qui ne respectent pas les valeurs des porosités MIP et PAE, alors que la deuxième méthode a

donné des distributions qui ne dépendent pas de la température et qui ne permettent pas d'obtenir des courbes d'isothermes qui ajustent celles expérimentales.

La porosité d'adsorption représente la partie du réseau poreux où l'eau se trouve uniquement sous forme adsorbée sur les parois. Dans ce type des pores, la pression capillaire perd sa signification mécanique liée à la tension interfaciale et s'interprète comme un potentiel thermodynamique de la phase adsorbée. L'application du modèle de Kosugi sur le troisième mode poreux pour la détermination de la distribution de ce mode et pour la prédiction des courbes d'isothermes à grande pression capillaire permet d'obtenir des résultats empiriques n'ayant aucun sens physique, la première méthode n'était pas alors retenue.

D'autre part, les porosités MIP et PAE des matériaux cimentaires obtenues expérimentalement peuvent décrire approximativement le réseau poreux du matériau étudié malgré la difficulté d'obtenir des valeurs exactes de la porosité du fait de la complexité du réseau poreux et des méthodes de mesure qui peuvent altérer les matériaux et augmenter leurs porosités. La deuxième méthode a été donc retenue pour la détermination des courbes de distribution de la porosité d'adsorption.

Dans la deuxième étape, on a modélisé l'isotherme de désorption aux faibles humidités relatives. Le modèle combiné KB-BSB a été développé en se basant sur le modèle de Kosugi bimodal KB pour la description de la capillarité dans les petits et les grands pores capillaires aux fortes humidités relatives, combiné au modèle de BSB pour la description du phénomène d'adsorption sur les parois des pores capillaires et dans la microporosité des matériaux cimentaires aux faibles humidités relatives. Ces deux phénomènes ainsi que les deux modèles utilisés pour leur représentation ont été considérés comme indépendants l'un de l'autre.

L'utilisation du modèle de BSB a permis de traduire l'effet de la température modérée sur le phénomène d'adsorption en considérant les modifications du réseau poreux et des propriétés de l'adsorbant (l'eau capillaire) représentés par le paramètre W_m d'une part et en considérant l'effet de la thermodynamique représenté par les paramètres C et k d'autre part : ces deux paramètres sont reliés aux propriétés de l'adsorbant ainsi qu'à la chaleur d'adsorption sur la surface de l'adsorbant E_1 , à la chaleur d'adsorption à partir de la première couche adsorbée E' et à la chaleur de condensation E_L .

Le paramètre W_m a été déterminé à partir du réseau poreux des matériaux fixé à différentes températures en se basant sur les porosités expérimentales à l'eau PAE et par intrusion de mercure MIP. Les deux paramètres C et k ont été déterminés en premier lieu par ajustement du modèle combiné KB-BSB avec les points d'isothermes expérimentales. Une évolution exponentielle avec la diminution de la température a été obtenue, comme prévue par le modèle théorique de BSB. Ensuite, les deux paramètres C et k ont été fixés pour chaque type de matériau en fixant une courbe de tendance exponentielle déduite de l'évolution des paramètres ajustés. Les isothermes obtenues à partir du modèle combiné KB-BSB dont les paramètres ont été fixés permettent de bien reproduire les isothermes expérimentales avec un coefficient de détermination acceptable pour tous les matériaux

à différentes températures (à l'exception du ciment CEMI à 50°C).

Après la fixation des trois paramètres du modèle de BSB, les isothermes des matériaux étudiés ont été prédites à partir du modèle combiné KB-BSB aux températures intermédiaires comprises entre 20 et 80°C, les courbes obtenues présentent logiquement une désaturation plus rapide avec l'augmentation de la température avec des valeurs prédites à 40°C bien comprises entre celles expérimentales à 20 et 50°C, et des valeurs prédites à 60°C bien comprises entre celles expérimentales à 50 et 80°C.

Finalement, des isothermes expérimentales à 40 et à 60°C ont été réalisées sur des bétons BI et BV de formulations identiques à celles de Brue dans le but de valider le modèle combiné développé : les courbes obtenues sont bien cohérentes avec ceux tracées à partir du modèle KB-BSB avec un coefficient de détermination moyen de 0,82 pour le béton BI à 40°C et les deux bétons à 60°C.

Pour un type de matériau donné, le développement du modèle combiné nécessite en premier lieu des isothermes expérimentales à trois différentes températures ne dépassant pas 80°C. Un ajustement avec ces isothermes permet la fixation des paramètres du modèle qui dépendent du type et de la composition du matériau. Le modèle combiné développé dans ce travail permet ainsi de construire l'isotherme de sorption d'un matériau cimentaire sans avoir recours au calage, et également de prédire l'évolution de cet isotherme avec la température.

Perspectives

A partir des données expérimentales de la littérature, ce travail de recherche a abouti au développement d'un modèle qui permet la prédiction des isothermes de sorption des matériaux cimentaires sans avoir recours à un calage empirique, les paramètres du modèle ont un sens physique relié aux différentes propriétés du matériau. Par la suite, ce travail a fait surgir plusieurs réflexions qui orientent vers des nouvelles perspectives dans le domaine du couplage thermo-hydrrique dans les matériaux cimentaires :

1. L'épaisseur de la couche adsorbée t sur les parois des pores capillaires, considérée constante et égale à la limite entre la microporosité et la porosité capillaire, peut être considérée comme dépendante de la température T : un travail qui vise à trouver une relation qui décrit la diminution de l'épaisseur t avec l'augmentation de la température T peut être envisagé.
2. Une amélioration du modèle développé aux fortes humidités relatives à température ambiante de 20°C peut être envisagée dans le but de mieux reproduire le petit palier qui précède la chute de saturation.
3. Il est nécessaire de construire une grande base de données expérimentales pour des matériaux cimentaires avec des formulations très variées à différentes températures (modérées) dans le but de fixer une évolution exponentielle des paramètres C et k en fonction de la température pour un plus grand nombre de matériaux, permettant

ainsi l'obtention d'un tableau de valeurs variées de ces deux paramètres en fonction de la composition des matériaux. Par la suite, les courbes d'isothermes peuvent être tracées à partir du modèle combiné sans aucun calage à température comprise entre 20 et 80°C après la détermination de la porosité à l'eau et celle par intrusion de mercure.

4. Après la fixation de l'évolution exponentielle des paramètres C et k en fonction de la température, il sera possible de trouver une relation entre la composition du matériau et les chaleurs d'adsorption sur la surface de l'adsorbant E_1 et entre deux couches adsorbées E' .
5. Finalement, il sera nécessaire d'améliorer le modèle combiné en ajoutant un paramètre qui permet de prendre en compte l'hystérésis entre les courbes d'isothermes d'adsorption et de désorption.

Table des figures

1.1	Molécule de $C-S-H$ d'après le modèle de Jennings [5] (cité par [8])	9
1.2	Molécule de $C-S-H$ d'après le modèle de Feldman et Sereda [9] (cité par [1, 10])	9
1.3	Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis [11] tiré de [13] (cf. tableau 1.1)	10
1.4	Évolution de la viscosité de l'eau en fonction de la température .	13
1.5	Variation de la masse volumique de l'eau liquide en fonction de la température [23]	14
1.6	Illustration des quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique, suivant l'humidité relative de l'air ambiant [1]	16
1.7	Les six principaux types d'isothermes selon la classification I.U.P.A.C 19	
2.2	Isothermes de désorption à 30°C et à 80°C selon Poyet [41]	31
2.3	Isothermes de désorption pour un mortier mûr à quatre températures allant de 20°C à 70°C selon Hundt et Kantelberg [38] . .	31
4.1	Distribution de la porosité par intrusion de mercure des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures [42]	46
4.2	Distribution de la porosité par intrusion de mercure des bétons de Brue [43]	46
4.3	Isothermes de désorption expérimentales des pâtes de ciment à 20°C	48
4.4	Isothermes de désorption expérimentales des bétons à 20°C . . .	48

4.5	Isothermes de désorption expérimentales des pâtes de ciment de Drouet à différentes températures	49
4.6	Isothermes de désorption expérimentales des bétons de Brue à différentes températures	49
5.1	Interfaces capillaires sphérique dans le milieu poreux représenté par un réseau de pores cylindriques [71]	54
5.2	Ajustement d'un limon silteux avec les modèles BL et DB [55] .	59
5.3	Coexistence de phases " capillaires " et " adsorbées " dans les pores cylindriques [74]	61
5.4	Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du BI à 50°C	62
5.5	Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 20°C	62
5.6	Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 50°C	63
5.7	Réduction de la porosité d'une épaisseur $t = 0.01\mu\text{m}$ du CEMI et du CEMV à 80°C	63
5.8	Comparaison des pressions capillaires moyennes expérimentales des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires, avant et après réduction, des matériaux étudiés à différentes températures	68
5.9	Ajustement du courbes MIP réduite de PBP à 20°C	72
5.10	Ajustement des courbes MIP réduites des petits pores capillaires des ciments CEMI et CEMV à 20 et à 80°C	73
5.11	Ajustement du courbes MIP réduite du ciment CEMV à 20°C .	73
5.12	Ajustement des courbes MIP réduites des ciments étudiés après un séchage à 50°C	75
5.13	Ajustement des courbes MIP réduites des bétons après un séchage à 60°C	75
5.14	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et ajustées des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires des matériaux étudiés à différentes température	78
5.15	Distribution expérimentale et ajustée des pores capillaires réduits des pâtes de ciment à différente température de séchage . .	79
5.16	Comparaison des porosités réduites expérimentales et ajustées des petits (PC) et des grands (GC) pores capillaires des pâtes de ciment à différentes températures de séchage	80

5.17	Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des pâtes de ciment en fonction de la température	83
5.18	Distribution des petits pores capillaires à différente température de séchage pour les pâtes de ciment CEMI et PBP	84
5.19	Isotherme de désorption des bétons de Brue en fonction de la température à partir du modèle de Kosugi Bimodale KB	85
5.20	Isotherme de désorption des ciments de Drouet en fonction de la température à partir du modèle de Kosugi Bimodale KB	86
5.21	Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des pâtes de ciment de Drouet ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal en fonction de la température	89
5.22	Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des bétons de BRUE ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal en fonction de la température	90
5.23	Comparaison de la distribution de la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des différents matériaux à 20°C	91
5.24	Isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet ajustés par le modèle de Kosugi trimodal à différentes températures	93
5.25	Isothermes de désorption des bétons de Brue ajustés par le modèle de Kosugi trimodal à différentes températures	93
5.26	Distribution de la porosité d'adsorption	96
5.27	Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des bétons de Brue ajustée en fonction de la température	98
5.28	Évolution de la distribution de la porosité d'adsorption des pâtes de ciment de Drouet ajustée en fonction de la température	99
5.29	Comparaison de la distribution de la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des différents matériaux à 80°C	100
5.30	Comparaison de la distribution de la porosité d'adsorption capillaire obtenue à partir des courbes MIP expérimentales et celle ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal des pâtes PBP et des bétons BI à 20°C	101
5.31	Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température ajustés par le modèle de Kosugi trimodal	101
5.32	Isothermes de désorption des pâtes de ciment de Drouet en fonction de la température ajustés par le modèle de Kosugi trimodal	102

5.33	Comparaison des distributions de la porosité d'adsorption du béton BI ajustées par le modèle KT sans et avec imposition des contraintes à différentes températures	104
5.34	Comparaison des isothermes de désorption du béton BI ajustés par le modèle KT sans et avec imposition des contraintes à différentes températures	104
6.4	Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des pâtes de ciment de Drouet en fonction de la température	122
6.5	Évolution de la quantité d'eau absorbée capillaire des béton de Brue en fonction de la température	123
6.6	Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Drouet et de Brue avec la température	127
6.7	Évolution du paramètre K ajusté des matériaux de Drouet et de Brue avec la température	128
6.8	Courbe de tendance exponentielle de l'évolution du paramètre C ajusté sans imposition de contrainte en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés	130
6.9	Courbe de tendance exponentielle de l'évolution du paramètre k ajusté sans imposition de contrainte en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés	131
6.10	Évolution du paramètre K_{moy} des matériaux cimentaires de Drouet avec la température et la courbe de tendance exponentielle correspondante	132
6.11	Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Drouet avec la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes	134
6.12	Évolution du paramètre C ajusté des matériaux de Brue avec la température et les courbes de tendance exponentielle correspondantes	136
6.13	Isothermes de désorption des ciments de DROUET en fonction de la température ajustées par le modèle combiné KB-BSB	138
6.14	Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température ajustées par le modèle combiné KB-BSB	138
6.15	Isothermes de désorption des ciment de DROUET en fonction de la température tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres	140

6.16 Isothermes de désorption des bétons de Brue en fonction de la température tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres	140
6.17 Comparaison des isothermes de désorption des ciments CEMI et PBP et des bétons BI et BV ajustés par le modèle combiné KB-BSB avant et après la fixation des paramètres C et k à différentes températures	142
6.18 Isothermes de désorption des ciment de DROUET expérimentales à 20, 50 et 80°C et tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 20, 40, 50, 60 et 80°C	143
6.19 Isothermes de désorption des bétons de Brue expérimentales à 20, 50 et 80°C et tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 20, 40, 50, 60 et 80°C	144
6.20 Isothermes de désorption expérimentales des bétons BI et BV comparés avec les isothermes tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 40°C	145
6.21 Isothermes de désorption expérimentales des bétons BI et BV comparés avec les isothermes tracés à partir du modèle combiné après fixation des paramètres à 60°C	145

Liste des tableaux

1.1	Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon le modèle de Jennings et Tennis [11] (cf. figure 1.3) [12]	10
1.2	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
2.1	Configuration des molécules et des atomes pour les différents états de la matière	27
4.1	Formulation des matériaux de Drouet et de Brue	42
4.2	Porosité à l'eau PAE en fonction de la température de séchage .	44
4.3	Densité spécifique saturée et masse volumique des pâtes de ciment et des bétons	45
4.4	Porosité par MIP en fonction de la température de séchage . . .	45
4.5	Les essais réalisés par Drouet et al. [42] et BRUE et al. [43] pour la caractérisation des matériaux	50
5.1	La porosité capillaire par intrusion de mercure des pâtes de ciment séchés à 50°C et des bétons séchés à 60°C avant et après réduction	64
5.2	Le taux de réduction de la porosité capillaire par intrusion de mercure	65
5.3	La surface spécifique expérimentale des pores capillaires avant et après la réduction	66
5.4	La tension interfaciale de l'eau en contact avec l'air à différentes températures	67
5.5	Les pressions capillaires moyennes des petits et des grands pores des matériaux étudiés à différentes température avant et après la réduction de la porosité	69

5.6	La performance de l'ajustement de σ_i des courbes MIP des différents matériaux à différentes températures de séchage	71
5.7	La performance de l'ajustement de σ_i des différents matériaux à différentes températures en fixant un pourcentage d'erreur maximal de 10%	72
5.8	La répartition autour de la moyenne des petits et des grands pores capillaires des matériaux étudiés à différentes température de séchage avant et après la réduction de la porosité	74
5.9	La porosité ajustée après la réduction des pores capillaires des matériaux étudiés à différentes températures de séchage	76
5.10	La surface spécifique des pores capillaires non réduits ajustés des matériaux étudiés à différentes températures de séchage	77
5.11	Influence de la température de séchage sur la porosité capillaire expérimentale réduites des matériaux cimentaires de Drouet . . .	80
5.12	Influence de la température de séchage sur la porosité expérimentale réduites et son diamètre médian des matériaux cimentaires de Drouet	81
5.13	Influence de la température sur les écarts-types autour du diamètre médian des matériaux cimentaires réduites de Drouet . . .	82
5.14	Influence de la température sur la quantité adsorbée sur les parois des pores capillaires des matériaux cimentaires de Drouet .	83
5.15	Les conditions de séchage fixées pour la détermination des différents paramètres	85
5.16	Les paramètres ajustés σ_3 et d_{m3} à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	90
5.17	la porosité d'adsorption ajustée à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	92
5.18	Erreur d'ajustement des isothermes de désorption ajustés par le modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	94
5.19	Le pourcentage d'erreur entre les porosités d'adsorption expérimentales et ajustées à partir du modèle KT pour les différents matériaux à différentes températures	95
5.20	Les paramètres ajustés d_{m3} et σ_3 à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	98

5.21	Les porosités d'adsorption totale, capillaire et la microporosité ajustées à partir du modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	99
5.22	Erreur d'ajustement des isothermes de désorption ajustés par le modèle de Kosugi trimodal pour les différents matériaux à différentes températures	103
6.1	Évolution de l'intervalle d'humidité relative seuil entre l'application du modèle de Kosugi Bimodal KB et l'application du modèle de BSB en fonction de la température	119
6.2	Les teneurs en eau $W_{sat(KB)}$, $W_{sat(BSB)}$ et W_{sat} des différents matériaux à différentes températures (en g par $1g$ de matériau sec)	120
6.3	Les surfaces spécifiques $S_{spe(pc)}$, $S_{spe(mp)}$ et S_{spe} des matériaux étudiés à différentes températures (en m^2/g de matériau)	125
6.4	La teneur en eau W_m des matériaux étudiés à différentes températures (en g par $1g$ de matériau sec)	126
6.5	Le paramètre C ajusté des matériaux étudiés à différentes températures	127
6.6	Le paramètre k ajusté des matériaux étudiés à différentes températures	128
6.7	Les paramètres C_0 et C_1 des courbes de tendance exponentielle du paramètre C des différents matériaux	130
6.8	Les paramètres k_0 et k_1 des courbes de tendance exponentielle du paramètre k des différents matériaux	131
6.9	Comparaison du paramètre k obtenu à partir de la valeur moyenne de k ajusté à différentes températures (k_{moy}) et à partir de la courbe de tendance (k_{CT})	133
6.10	Le paramètre C ajusté après fixation du paramètre k des matériaux de Drouet à différentes températures	133
6.11	Le paramètre C fixé à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Drouet à différentes températures	135
6.12	Paramètre k fixé à partir de la valeur moyenne de k ajusté à différentes températures (k_{moy}) pour les bétons de Brue	135
6.13	Le paramètre C ajusté après fixation du paramètre k des matériaux de Brue à différentes températures	135
6.14	Le paramètre C fixé à partir des courbes de tendance exponentielle des matériaux de Brue à différentes températures	137

6.15	Erreur d'ajustement des isothermes de désorption ajustées par le modèle combiné pour les différents matériaux à différentes températures	139
6.16	Erreur d'ajustement des isothermes de désorption tracées à partir du modèle combiné après fixation des paramètres pour les différents matériaux à 20, 50 et 80°C	141
6.17	Valeurs des paramètres C et k à 40 et à 60°C des différents matériaux	143

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Véronique Baroghel-Bouny. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. phdthesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, June 1994.
- [2] Dossier Andra. référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue. In *matériaux cimentaires (in French)*, volume 2. 2005.
- [3] Ei-ichi Tazawa, Shingo Miyazawa, and Tetsuro Kasai. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2) :288–292, February 1995.
- [4] P. C. Aïtcin. *Bétons Haute Performance, éditions Eyrolles*. Paris, 2001.
- [5] Hamlin M. Jennings. Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II. *Cement and Concrete Research*, 38(3) :275–289, March 2008.
- [6] Hamlin M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1) :101–116, January 2000.
- [7] Jeffrey J. Chen, Jeffrey J. Thomas, Hal F. W. Taylor, and Hamlin M. Jennings. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1499–1519, September 2004.
- [8] Flore Brue. *Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons*. phdthesis, Ecole Centrale de Lille, October 2009.
- [9] R. F. Feldman and P. J. Sereda. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Constructions*, 1(6) :509–520, November 1968.
- [10] Ismail Yurtdas. *Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : étude expérimentale sur mortiers*. thesis, Lille 1, January 2003.
- [11] Hamlin M. Jennings and Paul D. Tennis. Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12) :3161–3172, December 1994.
- [12] Antoine Morandau. *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. PhD thesis, Paris Est, October 2013.
- [13] Manh Dat Nguyen. *Modeling of the couplings between hydratation and moisture transfers within the cementitious materials after the formwork*. Theses, Ecole na-

- tionale des ponts et chaussées - ENPC PARIS / MARNE LA VALLEE, December 2009.
- [14] E. E. Lachowski and Sidney Diamond. Investigation of the composition and morphology of individual particles of portland cement paste : 1. C-S-H gel and calcium hydroxide particles. *Cement and Concrete Research*, 13(2) :177–185, March 1983.
- [15] David Bonen and Sidney Diamond. Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 22(6) :1059–1066, November 1992.
- [16] Harry F. W. Taylor. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(6) :464–467, 1986.
- [17] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997. Google-Books-ID : 1BOETtwi7mMC.
- [18] P. J. SEREDA. Structure Formation and Development in Hardened Cement Pastes. *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1 :VI-1/3-1/44, 1980.
- [19] Qier Wu. *Isothermes de désorption de matériaux cimentaires : étude d'un protocole accéléré et estimation du VER*. PhD thesis, Lille 1, December 2014.
- [20] R. F. Feldman. *Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability*. National Research Council Canada, Institute for Research in Construction, 1986.
- [21] C. Gallé and J.-F. Daian. Gas permeability of unsaturated cement-based materials : application of a multi-scale network model. *Magazine of Concrete Research*, 52(4) :251–263, August 2000.
- [22] Eau, masse volumique, enthalpie, viscosité spécifique, pression atmosphérique, vapeur saturante.
- [23] Tetsuya Ishida, Koichi Maekawa, and Toshiharu Kishi. Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. *Cement and Concrete Research*, 37(4) :565–578, April 2007.
- [24] A. N. NOUMOWE. Thermal Stresses and Water Vapour Pressure of High Performance Concrete at High Temperature. *4 th Int. Symp. on Utilization of High-strength/High-performance Concrete, Paris*, 2 :561–570, 1996.
- [25] Marta Choinska. *Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure*. phdthesis, Ecole Centrale de Nantes (ECN) ; Université de Nantes, November 2006.
- [26] Z. P. Bažant and L. J. Najjar. Drying of concrete as a nonlinear diffusion problem. *Cement and Concrete Research*, 1(5) :461–473, September 1971.
- [27] J. F. Daian. Diffusion de vapeur d'eau en milieu poreux. Influence d'une phase capillaire dispersée'. *Proceedings of 'Journées de Physique', thème : L'eau dans les matériaux, Les Arcs, France*, pages 71–76, 1987.
- [28] Jean-Francois Daian. Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux : étude expérimentale du mortier de ciment. November 1986.

- [29] Daniel Quenard and Hebert Sallee. *Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment*. CSTB, 1991.
- [30] Emeline Drouet. *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques*. phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, November 2010.
- [31] Rosa Maria Espinosa and Lutz Franke. Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36(10) :1969–1984, October 2006.
- [32] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4) :603–619, 1985.
- [33] Stephen Brunauer, Lola S. Deming, W. Edwards Deming, and Edward Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62(7) :1723–1732, July 1940.
- [34] Olivier Coussy. *Poromechanics*. John Wiley & Sons, March 2004. Google-Books-ID : Nm_RNf7paz4C.
- [35] Vapor Pressure of Water from Dortmund Data Bank.
- [36] International Union of Pure and Applied Chemistry. IUPAC Gold Book - isosteric enthalpy of adsorption.
- [37] A. Mulet, J. García-Reverter, R. Sanjuán, and J. Bon. Sorption Isothermic Heat Determination by Thermal Analysis and Sorption Isotherms. *Journal of Food Science*, 64(1) :64–68, 1999.
- [38] Jürgen Hundt and Hans Kantelberg. Sorptionsuntersuchungen an Zementstein, Zementmörtel und Beton. 1978.
- [39] Jean-François Daian. Condensation and isothermal water transfer in cement mortar Part I — Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition. *Transp Porous Med*, 3(6) :563–589, December 1988.
- [40] Fariborz Radjy, Erik J. Sellevold, and Kurt Kielsgaard Hansen. Isoteric vapor pressure : temperature data for water sorption in hardened cement paste : enthalpy, entropy and sorption isotherms at different temperatures. 2003.
- [41] Stéphane Poyet. Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. *Cement and Concrete Research*, 39(11) :1052–1059, November 2009.
- [42] Emeline Drouet, Stéphane Poyet, and Jean-Michel Torrenti. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 76 :37–50, October 2015.
- [43] Flore Brue, Catherine A. Davy, Frédéric Skoczylas, Nicolas Burlion, and Xavier Bourbon. Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes. *Cement and Concrete Research*, 42(2) :384–396, February 2012.

- [44] Min Wu, Björn Johannesson, and Mette Geiker. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes : Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms. *Cement and Concrete Research*, 56 :97–105, February 2014.
- [45] Stéphane Poyet and Sébastien Charles. Temperature dependence of the sorption isotherms of cement-based materials : Heat of sorption and Clausius–Clapeyron formula. *Cement and Concrete Research*, 39(11) :1060–1067, November 2009.
- [46] Van Genuchten and M. Th. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils1. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5) :892–898, 1980.
- [47] Bonnie Mae Savage and Donald J. Janssen. Soil Physics Principles Validated for Use in Predicting Unsaturated Moisture Movement in Portland Cement Concrete. *MJ*, 94(1) :63–70, January 1997.
- [48] Craig Leech, David Lockington, R. Doug Hooton, Graham Galloway, Gary Cowin, and Peter Dux. Validation of Mualem’s conductivity model and prediction of saturated permeability from sorptivity. *ACI Materials Journal*, 105(1) :44, 2008.
- [49] R. Brooks and T. Corey. HYDRAU uc properties of porous media. *Hydrology Papers, Colorado State University*, 24 :37, 1964.
- [50] K. Kosugi. General Model for Unsaturated Hydraulic Conductivity for Soils with Lognormal Pore-Size Distribution. *Soil Science Society of America Journal*, 63(2) :270–277, 1999.
- [51] N. R. A. Bird, E. Perrier, and M. Rieu. The water retention function for model of soil structure with pore and solid fractal distribution. *European of Soil Science*, 51 :55–56, 2000.
- [52] J.-Ph. Carlier and N. Burlion. Experimental and Numerical Assessment of the Hydrodynamical Properties of Cementitious Materials. *Transp Porous Med*, 86(1) :87–102, January 2011.
- [53] Wolfgang Durner. Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure. *Water Resources Research*, 30(2) :211–223, 1994.
- [54] J. Ph. Carlier, Th. Rougelot, and N. Burlion. Performance evaluation of models describing sorption isotherm in cementitious materials between saturation and oven dryness. *Construction and Building Materials*, 37 :58–66, December 2012.
- [55] K. Seki. SWRC fit &ndash ; a nonlinear fitting program with a water retention curve for soils having unimodal and bimodal pore structure. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 4(1) :407–437, February 2007.
- [56] Irving Langmuir. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9) :1361–1403, September 1918.
- [57] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2) :309–319, February 1938.

- [58] Stephen Brunauer, Jan Skalny, and E. E. Bodor. Adsorption on nonporous solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30(4) :546–552, August 1969.
- [59] M. Codina, C. Cau-dit Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, and J. P. Ollivier. Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements. *Cement and Concrete Research*, 38(4) :437–448, April 2008.
- [60] Céline Cau Dit Coumes, Simone Courtois, Didier Nectoux, Stéphanie Leclercq, and Xavier Bourbon. Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories. *Cement and Concrete Research*, 36(12) :2152–2163, December 2006.
- [61] Projet national GrandDuBé (France). *GrandDuBé : grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Presses de l'École nationale des ponts et chaussées. Paris, 2007.
- [62] Guillaume Malvault. *Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique*. thesis, Paris, ENSAM, September 2013.
- [63] F. Moro and H. Böhni. Ink-Bottle Effect in Mercury Intrusion Porosimetry of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(1) :135–149, February 2002.
- [64] Nicolas Burlion. *Compaction des bétons : éléments de modélisation et caractérisation expérimentale*. thesis, Cachan, Ecole normale supérieure, January 1997.
- [65] Xiandong Cong and R. James Kirkpatrick. Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel. *Cement and Concrete Research*, 25(6) :1237–1245, August 1995.
- [66] E. Gallucci, X. Zhang, and K. L. Scrivener. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 53 :185–195, November 2013.
- [67] Ken'ichirou Kosugi. Analysis of Water Retention Curves of Forest Soils with Three-Parameter Lognormal Distribution Model. *J. Jpn. For. Soc.*, 76(5) :433–444, September 1994.
- [68] Ken'ichirou Kosugi. *analysis of hydraulic properties of forest soil with lognormal distribution model*. phdthesis, Kyoto University, May 1996.
- [69] Ken'ichirou Kosugi. Lognormal Distribution Model for Unsaturated Soil Hydraulic Properties. *Water Resour. Res.*, 32(9) :2697–2703, April 1996.
- [70] Ken'ichirou Kosugi. Three-parameter lognormal distribution model for soil water retention. *Water Resour. Res.*, 30(4) :891–901, April 1994.
- [71] Jean-François Daïan. Equilibre et transferts en milieux poreux. October 2013.
- [72] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, and Kenneth S. W. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, September 2013.
- [73] Leonard H. Cohan. Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2) :433–435, February 1938.

- [74] Véronique Baroghel-Bouny. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials : Part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :414–437, March 2007.
- [75] Julius Hagymassy, Stephen Brunauer, and R. Sh Mikhail. Pore structure analysis by water vapor adsorption : I. t-Curves for water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(3) :485–491, March 1969.
- [76] Hamlin M. Jennings, Jeffrey J. Thomas, and Andrew J. Allen. The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. *Concrete Science and Engineering*, pages 45–64, March 1999.
- [77] Irving Langmuir. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). *Journal of the American Chemical Society*, pages 2221–2295, September 1916.
- [78] Duong D Do. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics : (With CD Containing Computer Matlab Programs)*, volume 2 of *Series on Chemical Engineering*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., September 1998.
- [79] Stephen Brunauer. *The Adsorption Of Gases And Vapors Vol I*. Oxford University Press., 1943.
- [80] R. H. Fowler. A Statistical Derivation of Langmuir's Adsorption Isotherm. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31(2) :260–264, April 1935.
- [81] J. H. de Boer and C. Zwieter. Adsorption als Folge von Polarisierung. Die Adsorptionsisotherme. pages 407–418, 1929.
- [82] B. C Lippens, B. G Linsen, and J. H. de Boer. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*, 3(1) :32–37, February 1964.
- [83] Conway Pierce. Effects of Interparticle Condensation on Heats of Adsorption and Isotherm of powdered samples. *J. Phys. Chem.*, 63(7) :1076–1079, July 1959.
- [84] Yunping Xi, Zdeněk P. Bažant, and Hamlin M. Jennings. Moisture diffusion in cementitious materials Adsorption isotherms. *Advanced Cement Based Materials*, 1(6) :248–257, November 1994.
- [85] James B. Condon. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption : Measurements and Theory*. Elsevier, July 2006. Google-Books-ID : 5046xYN8wcIC.