



UNIVERSITE DE LIEGE  
Faculté des Sciences Appliquées

# Effet des additions de type II sur les écoulements multiphasiques dans les pâtes de ciment

Travail de fin d'études réalisé par

François DESAAR

en vue de l'obtention du grade de master Ingénieur Civil des Constructions

Année académique 2014-2015

## JURY

A. Léonard, Présidente du Département de Chimie appliquée à l'Université de Liège  
F. Collin, Chercheur Qualifié FNRS à l'Université de Liège  
L. Courard, Professeur à l'Université de Liège, Promoteur  
L. Duchêne, Professeur à l'Université de Liège  
C. Pierre, Chef du département de recherche du CRIC

# Remerciements

Le travail présenté ci-après a bénéficié des conseils et de l'aide de plusieurs personnes sans les-  
quelles la tâche se serait encore montrée plus ardue.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Frédéric Michel qui m'a suivi tout au long de ce travail en m'accordant une part non négligeable de son temps.

Je tiens également à remercier mon promoteur académique Monsieur Luc Courard qui a été présent pour répondre à mes éventuelles questions tout au long de ce travail.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de matériaux de construction Monique Denotte, Fabienne Libioulle, Véronique Szepetiuk ainsi qu'Amaury Daras pour leurs conseils et aides lors de mes expérimentations ainsi que pour m'avoir supporté au jour le jour durant l'entièreté du quadrimestre.

J'adresse également mes remerciements à Madame Angélique Léonard pour la mise à disposition des équipements de la halle de chimie. Ainsi que Madame Loubna Kahlerras et Monsieur Laurent Fraikin pour leurs conseils et aides. Sans oublier l'ensemble des techniciens présent dans la halle de chimie. Ainsi qu'à Monsieur Christian Pierre pour ses précieux conseils ainsi que la visite des laboratoires du CRIC.

Enfin, je remercie toute autre personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail.

**UNIVERSITE DE LIEGE**  
**Faculté des Sciences Appliquées**

Travail de fin d'études réalisé par François DESAAR  
en vue de l'obtention du grade de master Ingénieur Civil en construction  
Année académique 2014-2015

**Effet des additions de type II sur les écoulements multiphasiques dans les pâtes de ciment.**

La tendance actuelle est de développer des ciments avec des teneurs moindres en clinker : la consommation élevée en énergie lors de la phase de production du ciment ainsi que de la forte quantité de  $CO_2$  dégagée lors de la décarbonatation du calcaire engendrent en effet un impact environnemental important pour les cimentiers. C'est dans cette optique que les projets CEMCALC I et II ont été initiés par le CRIC, le CSTC et l'Université de Liège. Ces projets ont pour objectif d'étudier des ciments ternaires à haute teneur en fillers calcaires. La tendance à l'emploi de ces fillers est encore renforcée par l'abondance de ces matériaux en Wallonie alors que le laitier ou les cendres volantes deviennent difficiles à trouver sur le marché.

Mais qu'en est-il de la durabilité des ciments ternaires à haute teneur en fillers calcaires ? La durabilité est un enjeu capital des structures en béton car celles-ci doivent pouvoir remplir leurs rôles aussi longtemps que possible. En relation avec la microstructure de la phase cimentaire, la durabilité est fortement dépendante des écoulements multiphasiques pouvant ou non se produire dans un béton en fonction de sa porosité et de l'environnement extérieur. L'un des objectifs de ce travail est d'analyser l'effet d'additions de type II (cendres volantes et laitier de haut fourneau) sur la microstructure des bétons.

C'est dans ce but que des méthodes expérimentales innovatrices dans l'analyse de la porosité des matériaux cimentaires ont été mises en œuvre. L'objectif premier de ce travail de fin d'études est d'explorer ces méthodes peu conventionnelles et d'en tirer, si possible, des informations pertinentes et exploitables. Une analyse des courbes de séchage et de flux, obtenues par un essai de séchage convectif, a été menée pour caractériser le comportement microstructurel des phases cimentaires, via par exemple des coefficients de transfert. Les résultats de désorptions statiques sont mis en parallèle avec ceux obtenus via un système beaucoup plus perfectionné travaillant de manière dynamique : le DVS (Dynamic Vapour Sorption).

Des essais plus classiques (l'absorption par capillarité, l'absorption par immersion, la diffusion des chlorures et la perméabilité à l' $O_2$ ) sont utilisés comme référents et viennent compléter la description de la microstructure.

Les membres du jury :



L. COURARD

F. COLLIN

L. DUCHENE

A. LEONARD

C. PIERRE

---

# Résumé

---

À l'heure actuelle, les considérations écologiques sont de plus en plus importantes dans la plupart des secteurs industriels. Le secteur cimentier n'est pas épargné par cette problématique. Le processus de fabrication du clinker est un procédé particulièrement énergivore et producteur de CO<sub>2</sub>. L'objectif est donc de substituer une partie du clinker par d'autres éléments.

En Belgique, l'industrie sidérurgique périclite alors que les fillers calcaires sont présents en abondance en Wallonie. Il est donc intéressant de se pencher sur des bétons dont la teneur en fillers et en addition de type II est conséquente.

Ce travail a deux objectifs principaux. Le premier est la caractérisation de la microstructure de ces mélanges ternaires (Clinker-Fillers calcaires- Additions de type II) afin de pouvoir dégager une quelconque influence des additions de type II sur les écoulements multiphasiques se déroulant dans les pâtes de ciment.

Le second objectif est de tester de "nouvelles" méthodes de caractérisation de la microstructure afin de voir si elles apportent oui ou non des résultats plus significatifs ou plus intéressants que les méthodes classiques. Les deux essais, plus inhabituels dans le cadre de matériaux cimentaires, testés sont le séchage convectif et l'essai de sorption dynamique (DVS).

Des essais de caractérisation classiques sont entrepris. Leur rôle est de servir de référents pour les deux essais moins conventionnels. Ils sont aussi utilisés pour analyser les caractéristiques de la microstructure des mélanges ternaires vis-à-vis d'une référence constituée exclusivement de clinker.

Les essais classiques effectués sont les suivants : l'absorption capillaire, l'absorption par immersion, la perméabilité à l'O<sub>2</sub>, la diffusion des chlorures en régime permanent et la désorption statique.

Les essais classiques ne permettent pas de montrer des différences fondamentales entre les diverses compositions testées. Certaines différences méritent quand même d'être soulignées. De manière générale, les mélanges ternaires possèdent une porosité accessible à l'eau plus importante que le CEM I. Cependant, pour des humidités relatives inférieures à 70-80 %, le comportement des mélanges ternaires est amélioré.

Les résultats obtenus montrent que l'essai de sorption dynamique est un procédé intéressant vis-à-vis de l'essai statique notamment grâce à l'important gain de temps. A contrario, le séchage convectif ne semble pas particulièrement intéressant pour l'étude de la microstructure des matériaux cimentaires.

---

# Abstract

---

Currently, environmental consideration are increasingly significant in most industrial sectors. The cement sector is not spared to this problem. The clinker manufacturing process is a high energy consumer and producer of CO<sub>2</sub>. The objective is therefore to substitute a part of clinker by other elements.

In Belgium, the steel industry decline while limestone are present in abundance in Wallonia. It is therefore interesting to look at concrete which the content of limestone and type II additions is important.

This Master's thesis has two main objectives. The first is the characterization of the micro-structure of these ternary mixtures (Clinker-Limestone-Type II additions) in order to identify an influence of type II additions on multiphases flows occurring in the cement pastes.

The second objective is to try "new" methods of characterization of the microstructure to see if the results are significant or more interesting than conventional methods. The two experimental tests most unusual in the context of cementitious materials tested are the convective drying and the dynamic vapour sorption (DVS).

Conventional characterization tests are undertaken. Their are the referent for the two less conventional tests. They are also used to analyze the characteristics of the microstructure of ternary mixtures regarding a reference composed of clinker.

Conventional tests are the following : the capillary absorption, the absorption by immersion, the O<sub>2</sub> permeability, the diffusion of chloride steady and the static desorption.

Conventional tests fail to show fundamental differences between the compositions tested. Some differences still worth noting. Generally the ternary mixing have a bigger porosity accessible to water than the CEM I. However for lower relative humidity ( 70-80% and less) the behavior of ternary mixtures is improved.

The results show that the dynamic sorption test is an interesting process regarding to the static test. The main advantage is the time saving. Conversely the convective drying doesn't seem particularly interesting for the study of cementitious materials' microstructure.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>2</b>
1.1	Contexte environnemental . . . . .	2
1.2	Contexte de durabilité . . . . .	2
1.3	Amélioration des bétons . . . . .	3
1.4	Méthodes expérimentales . . . . .	4
1.5	Chronologie du travail de fin d'études . . . . .	4
<b>I</b>	<b>Étude bibliographique</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Description générale des matériaux</b>	<b>6</b>
2.1	Ciment . . . . .	6
2.2	Additions . . . . .	11
2.3	Mortiers et bétons . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Microstructure et phénomènes physiques</b>	<b>18</b>
3.1	Microstructure des mortiers et pâtes de ciment . . . . .	18
3.2	Durabilité et caractéristiques physiques . . . . .	21
3.3	Mécanismes de transport . . . . .	26
3.4	L'adsorption-désorption . . . . .	28
3.5	Phénomène de séchage . . . . .	33
<b>II</b>	<b>Programme expérimental</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>Matériaux utilisés</b>	<b>39</b>
4.1	Ciment de référence . . . . .	40
4.2	Ciment à base de laitier de haut fourneau . . . . .	41
4.3	Ciment à base de cendres volantes . . . . .	42
4.4	Type d'échantillon . . . . .	43
4.5	Nomenclature utilisée . . . . .	44
4.6	Réalisation des échantillons . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Description des essais</b>	<b>48</b>
5.1	Introduction . . . . .	48
5.2	Absorption d'eau par capillarité . . . . .	49
5.3	Absorption d'eau par immersion . . . . .	50
5.4	Diffusion des chlorures en régime stationnaire . . . . .	51
5.5	Perméabilité à l' $O_2$ . . . . .	55
5.6	Adsorption-Désorption statique . . . . .	57
5.7	Adsorption-Désorption dynamique . . . . .	61
5.8	Séchage convectif . . . . .	63

## TABLE DES MATIÈRES

<b>6 Résultats des essais</b>	<b>73</b>
6.1 Absorption d'eau par capillarité . . . . .	73
6.2 Absorption d'eau par immersion . . . . .	77
6.3 Diffusion des chlorures en régime stationnaire . . . . .	80
6.4 Perméabilité à l'O <sub>2</sub> . . . . .	83
6.5 Désorption statique . . . . .	84
6.6 Désorption dynamique . . . . .	92
6.7 Séchage convectif . . . . .	96
<b>III Interprétation des résultats</b>	<b>104</b>
<b>7 Essais classiques</b>	<b>105</b>
<b>8 Essais non conventionnels</b>	<b>107</b>
8.1 Désorption statique-dynamique . . . . .	107
8.2 Séchage convectif . . . . .	110
<b>IV Conclusions générales et perspectives</b>	<b>112</b>
<b>9 Conclusions générales et perspectives</b>	<b>113</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>117</b>
<b>V Annexes</b>	<b>I</b>
<b>A Nomenclature des constituants chimiques et hydrauliques des ciments</b>	<b>II</b>
<b>B Matériel utilisé</b>	<b>III</b>
B.1 Balance . . . . .	III
B.2 Malaxeur . . . . .	IV
B.3 Chambre humide . . . . .	V
B.4 Hygromètre de référence . . . . .	V
B.5 Sondes hygrométriques et de température . . . . .	VI
B.6 Appareil à chocs . . . . .	VI
<b>C Dimensions des échantillons</b>	<b>VII</b>
C.1 Absorption par immersion et par capillarité . . . . .	VII
C.2 Diffusion des chlorures . . . . .	VII
C.3 Perméabilité à l'oxygène . . . . .	VIII
C.4 Séchage convectif . . . . .	VIII
<b>D Relevé et contrôle des caissons de désorption statique</b>	<b>IX</b>
<b>E Diagramme psychométrique</b>	<b>X</b>
<b>F Diffusion des chlorures</b>	<b>XII</b>
F.1 Titrage potentiométrique . . . . .	XII
F.2 Détermination de la quantité de NaCl à ajouter . . . . .	XIII
<b>G Calcul du flux massique</b>	<b>XIV</b>

<b>H Résultats des essais</b>	<b>XV</b>
H.1 Absorption par capillarité . . . . .	XV
H.2 Absorption par immersion . . . . .	XVI
H.3 Diffusion des chlorures en régime stationnaire . . . . .	XVII
H.4 Désorption statique . . . . .	XVIII
H.5 Désorption dynamique . . . . .	XX
H.6 Sécheur convectif . . . . .	XXI
H.7 Comparaison désorption statique et dynamique . . . . .	XXVII
<b>I Résultats du projet CEMCALC</b>	<b>XXVIII</b>
I.1 Ciment de référence . . . . .	XXVIII
I.2 Ciment avec laitier de haut fourneau . . . . .	XXIX
I.3 Ciment avec cendres volantes . . . . .	XXX

# Chapitre 1

## Introduction générale

L'objectif de ce travail de fin d'études, présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Ingénieur Civil des Constructions, est de répondre à deux grandes questions.

- Des essais peu fréquemment utilisés (la sorption dynamique et le sécheur convectif) permettent-ils de caractériser la microstructure des matériaux cimentaires ?
- Quel est l'effet des additions de type II sur les écoulements multiphasiques se produisant dans des pâtes de ciment ?

Cette étude est exclusivement réalisée par voie expérimentale sur des ciments ternaires de compositions différentes. Ce travail s'intègre dans la suite du projet CEMCALC (I et II), projets réalisés par le CSTC en collaboration avec le CRIC ainsi que l'Université de Liège. Ces deux projets découlent du projet CEM X réalisé par l'industrie cimentaire. Le cadre général de ce travail s'inscrit dans une optique environnementale et de durabilité des structures en béton.

### 1.1 Contexte environnemental

Les ciments utilisés sont issus des projets CEMCALC I [1] et CEMCALC II [2]. Ces deux projets s'inscrivent dans une optique environnementale. Le but est de diminuer la teneur en clinker Portland en utilisant des additions cimentaires. En effet, le processus de production de clinker produit une grande quantité de  $CO_2$  et consomme une quantité importante d'énergie.

Les éléments de substitutions les plus souvent employés sont les cendres volantes et le laitier de haut fourneau. Cependant, l'industrie sidérurgique est actuellement en déclin en Belgique alors que les fillers calcaires sont présents en abondance en Wallonie. Le projet CEMCALC a donc pour but d'étudier le comportement de ciments ternaires plus riches, que les ciments courants, en fillers calcaires. Cette composition est illustrée pour le projet CEMCALC II à la Figure 1.1.

### 1.2 Contexte de durabilité

Ce travail de fin d'études s'inscrit dans le cadre général de la durabilité des structures en béton. Cette notion de durabilité fait référence à la capacité d'une construction à remplir les fonctions pour lesquelles elle a été prévue, et ce durant l'entièreté de sa durée de vie. Remarquons que le terme béton est parfois employé, alors que ce travail porte exclusivement sur des mortiers et des pâtes de ciment durcies (notées Pdc). Le parallèle avec le béton peut néanmoins facilement être fait étant donné que le rôle des granulats dans les phénomènes d'écoulement multiphasiques est négligeable vis-à-vis de celui de la pâte de ciment.

La durabilité des bétons dépend fortement de la capacité de ce dernier à résister aux différents types de dégradation. Ces mécanismes de dégradation proviennent de l'interaction entre la structure et son environnement et de sa faculté à laisser passer plus ou moins facilement les liquides et les gaz dans sa porosité. La structure poreuse du béton est donc un élément clé de la résistance

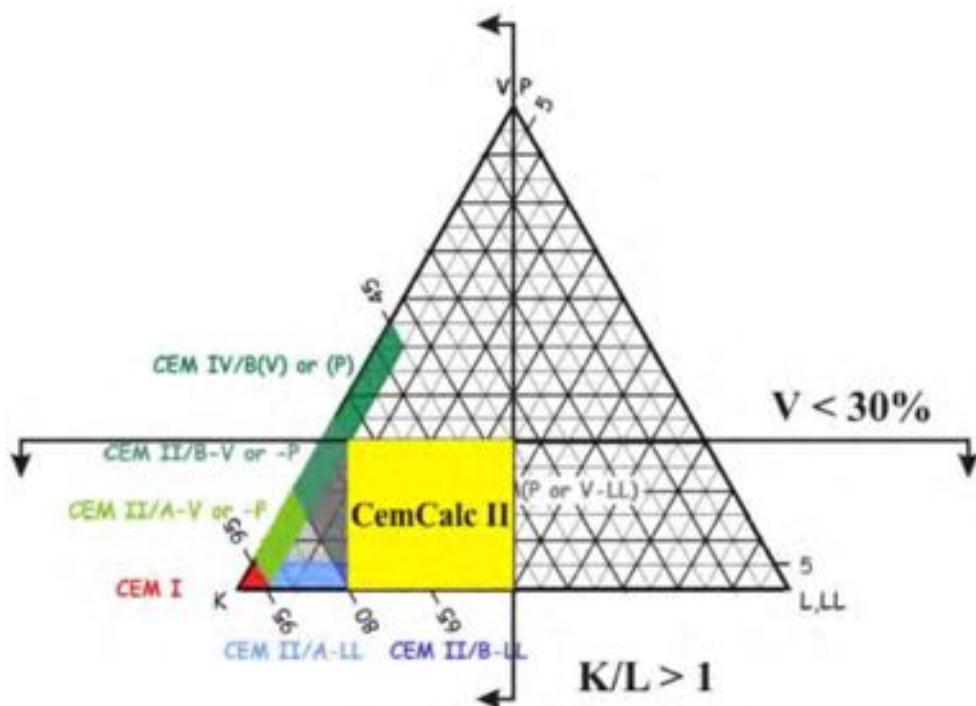


FIGURE 1.1 – Diagramme ternaire K-V-L (image extraite de [2])

aux diverses dégradations ainsi que les mécanismes de transports.

L'ennemi principal du béton en terme de durabilité n'est rien d'autre que l'eau, et ce sous différentes formes. En effet, bien que celle-ci ne soit à priori pas forcément néfaste pour la structure la plupart des pathologies du béton requièrent la présence d'eau pour se déclencher. Citons<sup>1</sup> en exemple la corrosion par chlorure, l'effet des cycles gel-dégel ou encore des mécanismes de désintégration tels que la réaction alcali-silice.

### 1.3 Amélioration des bétons

Les divers choix effectués, en terme de composition, vis-à-vis de la durabilité sont fonction de la classe d'exposition et de la classe d'environnement. Le béton doit satisfaire à l'ensemble des caractéristiques exigées pour la classe d'exposition sélectionnée pour une structure se situant dans un tel environnement. La durabilité peut être atteinte par diverses méthodes :

- Diminution du rapport E/C.
- Augmentation de l'enrobage.
- Utilisation d'adjuvant.
- Ajout d'addition.

Une solution très couramment employée pour améliorer la durabilité d'un béton est de rendre sa porosité plus fine via l'utilisation d'addition dans le ciment. En effet, plus la porosité est fine plus l'eau a des difficultés à pénétrer et à se mouvoir au sein du béton limitant de par ce fait les mécanismes de dégradation.

Les additions sont « des matériaux de type minéral finement divisés, utilisés dans le béton pour améliorer certaines propriétés ou pour acquérir des propriétés spécifiques » [3]. Les additions les plus communément utilisées sont : les cendres volantes, les fillers calcaires, les fumées de silice et le laitier de haut fourneau. Ces matériaux peuvent avoir un caractère inerte, hydraulique latent ou

1. Liste non exhaustive.

même pouzzolanique.

L'étude porte sur l'effet des cendres volantes ainsi que du laitier de haut fourneau sur des ciments riches en fillers calcaires. Ces additions sont de type II, c'est-à-dire qu'elles possèdent respectivement des propriétés pouzzolaniques et des propriétés hydrauliques latentes.

## 1.4 Méthodes expérimentales

L'objectif est de caractériser la porosité du béton et la manière dont elle est améliorée (rendue plus fine) par l'ajout des additions de type II. Pour ce faire, différents essais sont entrepris. Certains fournissent des informations sur la microstructure en elle-même et d'autres sur des phénomènes de transport tels que la diffusion.

La plupart des essais réalisés sont des essais de caractérisation plutôt classiques (diffusion de chlorure, capillarité, perméabilité à l' $O_2$ , ...). Cependant, deux d'entre eux sont définis ici comme moins conventionnels<sup>2</sup> dans le cadre des matériaux cimentaires.

Les essais "classiques" jouent le rôle de variables d'entrée dans ce travail, de référents. L'objectif principal est de savoir si l'emploi de méthodes plus précises et plus complexes, telles que le séchage convectif ainsi que l'essai d'adsorption-désorption dynamique, permet d'obtenir une meilleure caractérisation du matériau que les essais classiques. Les résultats de ces deux derniers sont caractérisés de variables de sortie. Les essais d'adsorption-désorption statiques sont comparés à ceux de l'essai dynamique afin de voir les éventuels bénéfices de cette méthode expérimentale.

Le rôle des variables d'entrée est d'avoir un point de référence (ou de comparaison) vis-à-vis de nos essais "non conventionnels". En effet, ces essais étant relativement nouveaux, il faut pouvoir mettre en relation leurs résultats avec des choses connues pour pouvoir affirmer (ou non) que ces types d'essais apportent des résultats exploitables et pertinents.

## 1.5 Chronologie du travail de fin d'études

L'introduction de ce travail est directement suivie d'une partie bibliographique consacrée aux matériaux cimentaires et additions ainsi qu'à la microstructure et aux phénomènes physiques intervenant dans les procédés de caractérisations.

La seconde partie de ce travail est dédiée à la partie expérimentale. Elle comprend la description des matériaux utilisés ainsi qu'une description des essais entrepris. Cette description comporte un descriptif de l'essai à proprement parler ainsi qu'un inventaire des résultats déductibles. La partie descriptive des essais regroupe les essais dits "conventionnels" et les "peu conventionnels".

Cette partie contient également l'exposé des résultats obtenus. Une analyse et une interprétation "intra essai"<sup>3</sup> sont également effectuées.

La troisième partie de ce travail est consacrée à l'interprétation des résultats. Cette partie consiste à mettre en relation les différents résultats afin de pouvoir constater des comportements généraux.

La dernière partie de ce travail tire les conclusions tout en relativisant avec des perspectives éventuelles.

---

2. Ces essais sont déjà utilisés dans d'autres domaines, mais c'est leur utilisation pour des matériaux cimentaires qui est peu commune.

3. Le terme "intra-essai" signifie que les analyses et les interprétations sont cantonnées au type de résultat en question. Il n'y a pas de lien entre les différents types de résultats et d'essais.

Première partie

Étude bibliographique

## Chapitre 2

# Description générale des matériaux

Cette partie du travail est consacrée à la rédaction d'une description générale des matériaux. Cette description se base en grande partie sur l'ouvrage *Technologie du béton*<sup>1</sup>[4] et sur le cours de *Matériaux de construction* de L.Courard [5].

### 2.1 Ciment

Les informations présentées dans cette section sont extraites de l'ouvrage *Technologie du béton* [6].

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il fait prise et durcit lorsqu'il rentre en contact avec de l'eau et qu'il est capable de fixer des matériaux inertes dans la pâte obtenue par mélange d'eau et de ciment. La prise du ciment peut se faire soit sous eau ou dans l'air. La norme EN 197-1 [7] donne la définition suivante du ciment : «Le ciment est un matériau inorganique finement broyé qui, lorsqu'il est mélangé à de l'eau, forme une pâte qui prend et durcit via des réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous eau».

«Le durcissement hydraulique du ciment CEM<sup>2</sup> est principalement dû à l'hydratation des silicates de calcium, mais d'autres composants chimiques peuvent aussi participer au processus de durcissement (par exemple les aluminaates).» [7]

«Le Ciment est constitué d'oxydes minéraux dont les principaux sont la chaux<sup>3</sup> ( $CaO$ ) et la silice<sup>4</sup> ( $SiO_2$ ).»[5] Ces oxydes nécessitent un traitement thermique (entre 1300 et 1500°C) pour acquérir leur caractère hydraulique . L'hydratation résulte principalement en un réseau de micro-cristaux de silicate de calcium hydraté.

#### 2.1.1 Constituants

Le ciment résulte d'un mélange de constituants principaux et secondaires avec du sulfate de calcium. La norme EN 197-1 définit les constituants comme suit.

**Constituants principaux** (représentent plus de 95% de la somme des constituants principaux et secondaires)

- le clinker Portland
- Le laitier de haut fourneau
- Les pouzzolanes

---

1. Une référence sera inscrite dans chaque partie étant donné que les auteurs sont différents en fonction du chapitre utilisé.

2. Ciment CEM = ciment conforme à la norme EN 197-1

3. Caractère basique

4. Caractère acide

- Les cendres volantes
- Le schiste calciné
- Le calcaire
- La fumée de silice

**Constituants secondaires** (représentent moins de 5 % de la somme des constituants principaux et secondaires)

- L'un des constituants principaux
- Les produits minéraux naturels
- Les produits minéraux provenant de la production de ciment

**Additifs** (représentent moins de 1 % de la somme des constituants principaux et secondaires)

- Toute addition qui n'est pas reprise dans les constituants secondaires

**Sulfate de calcium** ( $\pm 5\%$ )

- Le gypse
- L'anhydrite
- L'hémihydrate
- Un mélange de ces 3 formes

La nomenclature utilisée pour l'ensemble des constituants chimiques et hydrauliques des ciments est placée en annexe (A).

### 2.1.1.1 Le Clinker Portland (K)

Le clinker Portland est un matériau hydraulique constitué en grande partie des silicates de calcium. La partie restante est composée de différents oxydes dont l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer. Le clinker est obtenu par le processus dit de clinkérisation<sup>5</sup> d'un mélange homogénéisé et de proportions bien définies. Ce mélange est principalement constitué de chaux (65% en moyenne) et de silice (22% en moyenne), mais renferme également de l'alumine et de l'oxyde de fer. Les constituants de base ainsi que les constituants hydrauliques obtenus sont indiqués dans l'annexe A.

#### Procédé de fabrication

Le clinker Portland peut être produit par voie sèche (Figure 2.1) ou par voie humide (Figure 2.2). Le choix du procédé se base sur la nature du calcaire, sa dureté et sa teneur en eau. Si le calcaire est tendre et donc avec une teneur en eau importante, il est facile de le mélanger à de l'eau et donc d'obtenir la pâte nécessaire au processus par voie humide. La voie sèche est d'application pour les roches calcaires qui contiennent peu d'eau. La roche est donc séchée puis broyée et la poudre obtenue est introduite dans le four. Pour que le clinker obtenu soit de bonne qualité, il est nécessaire de respecter des proportions bien définies entre les divers composants (C,S,A,F).

---

5. La clinkérisation est un processus de cuisson jusqu'à fusion partielle des constituants.

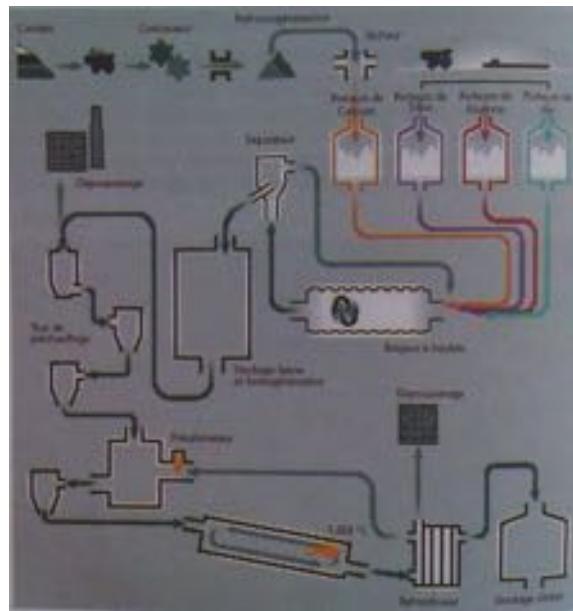


FIGURE 2.1 – Production de clinker par voie sèche (image extraite de [6])

La poudre (ou la pâte) est introduite dans un four rotatif de forme cylindrique ou la température est progressivement augmentée jusqu'à atteindre 1450°C. En effet, il s'agit de la température nécessaire pour que les constituants de base<sup>6</sup> fondent et réagissent entre eux afin de former les constituants hydrauliques. Durant la cuisson, les matières premières subissent les 3 transformations suivantes : une déshydratation, une décarbonatation et la clinkérisation. À noter que pour le processus humide ces 3 transformations se font dans le four rotatif tandis que pour la voie sèche, les deux premières se font dans un échangeur de chaleur externe limitant ainsi la longueur du four rotatif.

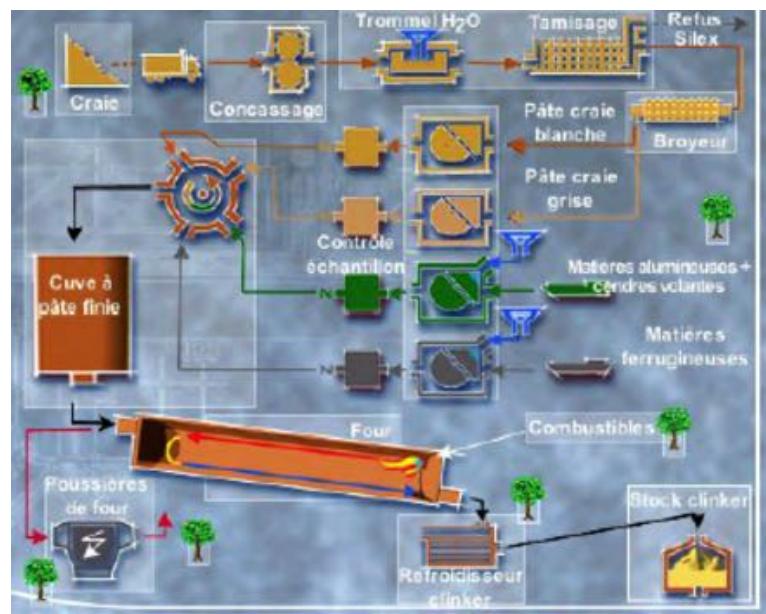


FIGURE 2.2 – Production de clinker par voie humide (image extraite de [6])

Le clinker sort alors du four à une température approximative de 1200°C et sous forme de grains dont le diamètre peut aller jusqu'à 5 cm. Le refroidissement est effectué à l'air tandis que les fumées sont filtrées avant d'être rejetées.

Les principaux constituants minéralogiques formés sont le C<sub>2</sub>S et le C<sub>3</sub>S, ces silicates de calcium constituent les liaisons hydrauliques principales. Leur hydratation conduit à la formation

6. CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

de  $C_3S_2H_3$  plus communément appelé tobermorite qui est le liant dans le béton. Le  $C_3S$  fournit la résistance initiale tandis que le gain de résistance associé au  $C_2S$  n'intervient qu'à plus long terme.

La clinkérisation fait également apparaître d'autres composés tels que le  $C_3A$  et le  $C_4AF$ . Ceux-ci contribuent peu à la résistance du béton, mais les éléments de base utilisés pour fabriquer ce composé ( $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ ) servent de fondant<sup>7</sup> dans le processus de clinkérisation.

### 2.1.1.2 Le laitier de haut fourneau (S)

Le laitier de haut fourneau est un matériau aux propriétés hydrauliques latentes présenté sous la forme de granulés. Les termes hydrauliques latents signifient qu'il s'agit d'un matériau aux propriétés hydrauliques, il fait prise et durcit lorsqu'il rentre en contact avec de l'eau et il est capable de fixer des matériaux inertes, mais doit être activé d'une certaine façon (caractère latent). Il est composé, en majeure partie, de  $CaO$ , de  $MgO$  et de  $SiO_2$ . Le reste étant constitué d'oxydes dont le principal est l'  $Al_2O_3$ .

Le laitier de haut fourneau est un sous produit industriel obtenu par trempage de la gangue provenant de la fusion du minerai de fer dans l'industrie sidérurgique.

La sidérurgie emploie le minerai de fer pour obtenir de la fonte. Celle-ci est produite via un haut fourneau où elle est séparée de la gangue constituée de  $SiO_2$ , d' $Al_2O_3$ , de chaux et de dolomie. Les deux derniers composants cités sont ajoutés dans le haut fourneau en guise de fondant tandis que les deux premiers proviennent du minerai de fer. La gangue étant plus légère<sup>8</sup> que la fonte, elle remonte à la surface et est facilement récupérée.

Le laitier est alors directement trempé, c'est-à-dire qu'il est refroidi très rapidement grâce à de grandes quantités d'eau. Cette trempe permet d'obtenir la structure vitreuse (et donc réactive) des grains<sup>9</sup>. C'est cette structure vitreuse qui confère au laitier son caractère hydraulique latent. La trempe permet donc d'éviter la cristallisation du laitier, cette dernière annullerait les propriétés hydrauliques recherchées.

Le tableau 2.1 compare une composition typique d'un laitier de haut fourneau avec celle d'un clinker Portland. Il faut bien entendu garder à l'esprit que le laitier est un sous-produit de l'industrie sidérurgique et que sa composition dépend donc en grande partie des besoins de cette dernière.

Liaison	Laitier de haut fourneau [%]	Clinker [%]
$CaO$	40	65
$SiO_2$	35	22
$Al_2O_3$	15	5
$MgO$	10	1
$Fe_2O_3$	<1	3

TABLE 2.1 – Comparaison de la composition chimique du laitier de haut fourneau et du clinker Portland (Tableau tiré de [6])

Le caractère latent peut être expliqué comme suit. Dans un premier temps, le laitier est recouvert d'une fine couche très compacte de produits d'hydratation. L'hydratation du laitier est donc

7. Les fondants permettent de diminuer la température nécessaire à la clinkérisation à la valeur de  $\pm 1450^{\circ}C$ .

8. La gangue a une densité inférieure à la fonte.

9. Les dimensions des grains sont comprises entre 1 et 5 mm.

stoppée et ne pourra reprendre qu'après activation de ce dernier par du clinker ou du sulfate de calcium. L'activation du laitier permet de troubler le film formé autour de ce dernier.

Les composés minéralogiques principaux du laitier de haut fourneau sont : le C<sub>2</sub>S, le CS et le C<sub>2</sub>SA.

### 2.1.1.3 Les pouzzolanes

Les pouzzolanes ont, comme leur nom l'indique, un caractère pouzzolanique qui leur permet de réagir avec la chaux en présence d'eau et à température ambiante pour former un composé stable. Ces matériaux peuvent être d'origine naturelle (origine volcanique) ou artificielle. Ces composés sont caractérisés par une forte teneur en silice (>50%). Afin que la pouzzolane possède un caractère pouzzolanique fort, il faut que la silice qu'elle contient soit active. La réactivité de la silice dépend surtout de sa surface spécifique et surtout de son potentiel énergétique (la plupart du temps lié à un traitement thermique).

### 2.1.1.4 Les cendres volantes (V ou W)

Les cendres volantes, notées CV, sont des déchets provenant de la combustion de charbon dans des centrales thermiques. Ces cendres sont de fines particules entraînées avec les gaz de combustions, elles sont ensuite récupérées par dépoussiérage (filtration) des fumées au moyen d'un système de filtration électrostatique ou mécanique avant la cheminée.

Les cendres volantes peuvent avoir un caractère hydraulique ou pouzzolanique en fonction de leur nature, respectivement calcique (W) ou siliceuse (V). Elles sont composées de petites billes creuses dont les dimensions varient entre 1 et 125  $\mu\text{m}$ . C'est cette forme sphérique qui leur confère un rôle bénéfique sur l'ouvrabilité d'un béton en jouant le rôle de roulement à billes.

Le tableau suivant (2.2) reprend une composition indicative des cendres volantes à caractère pouzzolanique. Étant donné que les cendres volantes disponibles en Belgique sont uniquement de nature siliceuse, seule leur composition est indiquée ici. La composition réelle des cendres volantes est, bien entendu, liée à sa provenance.

Oxyde	Teneur [%]
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	56.5
<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	25.5
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	8.1
<i>CaO</i>	4.9
<i>C</i> non calciné	2.7
<i>MgO</i>	1.7
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	1.6
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	0.6

TABLE 2.2 – Composition chimique des cendres volantes siliceuses (Tableau tiré de [6])

Comme déjà mentionné, ces dernières ont un caractère pouzzolanique, c'est-à-dire qu'elles ont la faculté de réagir avec la chaux. Elles vont donc réagir avec la chaux, en présence d'eau, produire lors de l'hydratation du clinker et par conséquent contribuer à la résistance du béton et à sa (non-)perméabilité.

### 2.1.1.5 Le calcaire (L)

Le calcaire utilisé dans les ciments doit satisfaire à des exigences de composition particulière. La première étant qu'il doit être composé d'au moins 75% de  $CaCO_3$ , la teneur en argile doit être limitée ainsi que sa teneur en carbone organique. Le calcaire est inerte, c'est-à-dire qu'il n'a pas de propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques. Cependant, il intervient quand même dans l'ouvrabilité et la résistance de par sa granulométrie et ses caractéristiques physiques.

### 2.1.1.6 La fumée de silice

La fumée de silice est un sous produit industriel, il s'agit d'une poudre ultra-fine provenant de l'industrie du ferrosilicium. Elle résulte de la fusion de quartz de silice à très haute température (1900°C). Elle est principalement composée de  $SiO_2$  et possède un caractère pouzzolanique puissant.

Leurs compositions varient en fonction du site de production. Le tableau 2.3 reprend un exemple de composition.

Constituant	Teneur [%]
$SiO_2$	90 – 96
$Al_2O_3$	0.5 – 3
$Fe_2O_3$	0.2 – 0.8
$CaO$	0.1 – 0.5
$C$	0.5 – 1.4
$MgO$	0.5 – 1.5
$K_2O$	0.4 – 1
$Na_2O$	0.2 – 0.7

TABLE 2.3 – Composition chimique des fumées de silice de Norvège (Tableau tiré de [8])

### 2.1.1.7 Le sulfate de calcium

Le sulfate de calcium joue le rôle de régulateur de prise du ciment, mais également d'activateur dans le cas du laitier de haut fourneau. Le sulfate de calcium empêche que la réaction entre l'aluminat tricalcique, présent dans le clinker Portland, et l'eau se produise directement. Il peut être ajouté au mélange sous 3 formes différentes ainsi que sous un la forme d'un mélange des 3. C'est 3 formes étant le gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), l'anhydrite ( $CaSO_4$ ) et l'hémihydrate ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ).

Le choix d'une ou l'autre forme est principalement basé sur sa vitesse de solubilité dans l'eau. Par exemple, si le clinker est fortement réactif il faut que le sulfate de calcium soit rapidement solubilisé (gypse).

Il faut cependant être attentif au phénomène de la fausse prise du ciment qui se produit en présence d'hémihydrate (appelé plâtre). En effet, ce dernier s'hydrate très rapidement et fige la pâte de ciment durant la mise en œuvre.

## 2.2 Additions

Les informations sur les additions sont extraites de l'ouvrage *Technologie du béton* [9] et du cours de L.Courard *Adjuvants et additions* [8].

Les additions minérales sont des matériaux à caractère hydraulique latent, pouzzolanique ou inerte. La norme *EN 206-1* [3] donne la définition suivante d'une addition : « Addition : matériau minéral finement divisé utilisé dans le béton afin d'améliorer certaines propriétés<sup>10</sup> ou pour lui conférer des propriétés particulières ». Les dimensions de ces matériaux sont souvent inférieures à  $80\mu\text{m}$ .

En Belgique, les additions les plus utilisées sont : les cendres volantes (pouzzolaniques), les fillers calcaires, la fumée de silice et le laitier de haut fourneau. Dans de plus rares occasions, il peut être ajouté des silices colloïdales, des métakaolins, des pigments, etc.

La norme différencie 2 types d'additions : les additions de type I et celles de type II. Les additions de type I sont des matériaux à caractère inerte dont le but est la complémentation de la courbe granulométrique du squelette inerte (par exemple les fillers calcaires). Tandis que les additions de type II ont des propriétés hydrauliques latentes (ou pouzzolaniques) et peuvent remplacer une partie du clinker Portland dans la composition du béton à condition de ne pas détériorer les propriétés de celui-ci (par exemple le laitier de haut fourneau ou les cendres volantes).

Les bénéfices engendrés par l'ajout d'addition peuvent être de trois types : fonctionnels, économiques et écologiques. Les bénéfices fonctionnels sont :

**L'effet granulaire** : Complémentation du squelette granulaire

**Les effets physico-chimiques et microstructurals** : Modification du processus d'hydratation et de structuration via la création de sites de nucléation

**L'effet chimique** : Pouzzolanicité ou hydraulicité latente

Les avantages économiques et écologiques sont dus au fait que la plupart des additions sont des sous-produits industriels et qu'elles peuvent remplacer une partie du clinker Portland alors que la production de ce dernier est très énergivore. Le diagramme de Rankin (Figure 2.3) illustre la composition des principales additions.

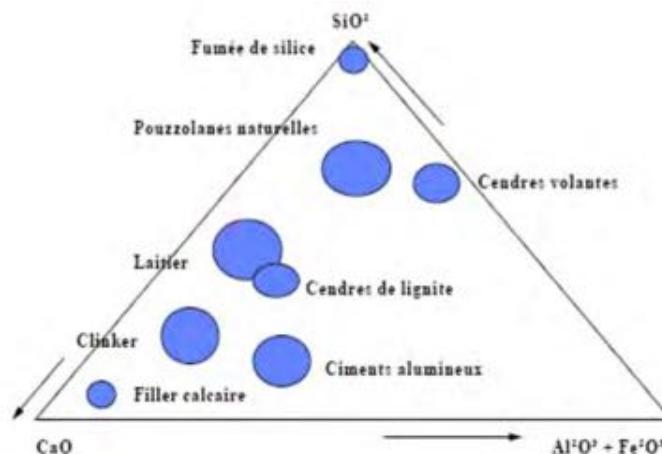


FIGURE 2.3 – Diagramme de Rankin [10]

### 2.2.1 Les fillers calcaires (L)

Les fillers calcaires sont issus du travail de la roche calcaire naturelle, ce sont des produits secs et finement divisés. Il s'agit d'un sous-produit industriel issu de la l'industrie de la chaux, de l'extraction de granulats calcaires ou de la confection de pierres ornementales.

Les fillers calcaires sont principalement composés de calcite, de dolomie et de quartz. Le composé dont la proportion est la plus grande (et de loin) est la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) avec une teneur supérieure à 75%. Les grains doivent avoir une dimension maximale de 2 mm, un passant au tamis

10. Propriétés du béton frais et/ou durci.

63  $\mu\text{m}$  supérieur à 70% et une surface spécifique Blaine comprise entre 3000 et 9000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Ils ont un caractère dit inerte, leurs propriétés ne sont donc ni hydrauliques ni pouzzolaniques et ils ne participent donc pas directement à la réaction d'hydratation du ciment. Leur effet sur le béton se concentre principalement sur l'état frais de ce dernier en jouant notamment sur son ouvrabilité via un effet granulaire. À ouvrabilité équivalente, la quantité d'eau nécessaire est diminuée en cas d'utilisation de fillers calcaires.

L'effet physico-chimique peut également être activé via les fillers calcaires. En effet, ceux-ci créent des sites de nucléation préférentiels. «La germination du gel de tobermorite (CSH) est activée préférentiellement au contact des grains calcaires.»[8] Plus les fillers sont fins, plus ils favorisent la formation des CSH et de la portlandite. Leur effet sur la résistance est notamment actif à court terme. De plus l'emploi de ces fillers permet de densifier l'auréole de transition entre les granulats et la pâte.

### 2.2.2 Les cendres volantes (V)

Les cendres volantes sont récupérées dans les fumées des centrales thermiques à charbon. Ces cendres correspondent aux constituants incombustibles présents dans le charbon qui subissent une fusion alors qu'ils étaient en suspensions dans les gaz chauds. C'est cette fusion qui est responsable de leur forme sphérique. Ces microsphères noires et dures sont soit creuses (cénosphères) ou alors remplies d'autres sphères plus petites (plérosphères). Leurs dimensions sont comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  et leur surface spécifique Blaine varie entre 2600 et 5200  $\text{cm}^2/\text{g}$  et sont donc de par ce fait extrêmement réactives. Ces cendres volantes contiennent entre 50 et 80% de particules à l'état vitreux (ou amorphe).

La norme EN 450 [11] donne la définition suivante : «Poudre fine constituée principalement de particules vitreuses, de forme sphérique, dérivée de la combustion de charbon pulvérisé, ayant des propriétés pouzzolaniques et composées essentiellement de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; la proportion de  $\text{SiO}_2$  réactif constitue au moins 25% de la masse».

L'ajout de cendres volantes vient, en général, améliorer les caractéristiques du béton frais en :

- Diminuant la quantité d'eau nécessaire
- Améliorant le pompage
- Améliorant l'ouvrabilité
- Limitant l'énergie de compaction nécessaire ainsi que le risque de retrait
- Réduisant le ressauge

Ces améliorations proviennent de la finesse et de la granulométrie des cendres volantes. Leur forme sphérique et leur surface lisse leur permettent de glisser les une sur les autres (comme un roulement à billes) ce qui a pour conséquence une amélioration de l'ouvrabilité. L'ouvrabilité est également améliorée grâce à la complétion de la courbe granulométrique dans le domaine des particules fines permettant ainsi une diminution de la teneur en eau.

L'effet des cendres volantes ne commence à intervenir que lorsque ces dernières sont activées par le  $\text{Ca(OH)}_2$ , en concentration minimale, provenant de l'hydratation des  $\text{C}_2\text{S}$  et des  $\text{C}_3\text{S}$ . De plus, cette réaction nécessite la présence d'eau, il faut donc veiller à réaliser une bonne cure du béton.

Les cendres volantes transforment la chaux en CSH entre les grains de ciment. Elles contribuent donc à une augmentation de la résistance sur le long terme et peuvent donc remplacer une partie

du clinker Portland. Cet accroissement de la résistance provient de la diminution du rapport E/C dû à l'augmentation de l'ouvrabilité du béton.

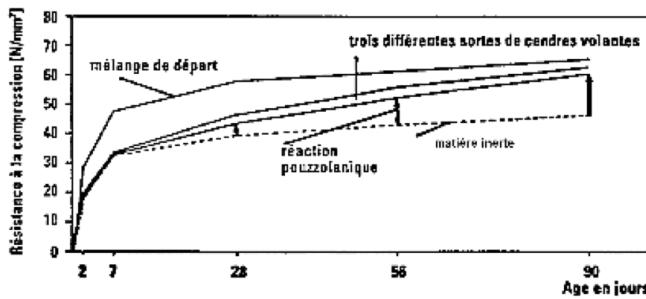


FIGURE 2.4 – Influence des CV sur le développement de la résistance [8]

L'amélioration significative de la résistance est notamment due à l'amélioration de la zone de transition interfaciale entre les granulats et la pâte de ciment. En effet, cette zone contient habituellement de gros cristaux de chaux ( $Ca(OH)_2$ ) qui sont ici transformés en fins cristaux de CSH améliorant ainsi l'adhésion pâte-granulat.

En ce qui concerne sa durabilité, la présence de cendres volantes à des effets antagonistes vis-à-vis de la carbonatation. Les cendres volantes ont à priori un effet négatif sur la résistance à la carbonatation. En effet, celles-ci consomment la chaux présente dans le béton or la carbonatation réside de la réaction entre cette chaux et le  $CO_2$ . Il est donc parfaitement compréhensible que la carbonatation soit plus vite achevée si la quantité en chaux est diminuée. Cependant, les cendres volantes diminuent fortement la perméabilité du béton (réduction du nombre de capillaires de 100 à 1000  $\mu m$ ) ce qui a pour conséquence une augmentation de sa résistance à la carbonatation.

Un autre effet bénéfique de l'ajout de cette addition est la diminution de la chaleur d'hydratation et donc du retrait thermique. Cette diminution est due d'une part à l'éventuelle diminution de la quantité de clinker et d'autre part au fait que la réaction soit différée dans le temps. Les cendres volantes ont également tendance à diminuer la sensibilité du béton aux attaques sulfatiques.

### 2.2.3 Les fumées de silice

La fumée de silice est principalement composée de grains sphériques de  $SiO_2$  sous forme amorphe, dont les dimensions sont inférieures à 1  $\mu m$ , à fortes propriétés pouzzolaniques. La norme prEN 13263-1 [12] définit la fumée de silice comme suit : «Dioxyde de silicium amorphe, finement divisé, obtenu comme sous-produit du procédé de fusion intervenant dans la production du silicium métal et des alliages de ferrosilicium». Cette norme indique également que la teneur en  $SiO_2$  d'une fumée de silice ne doit pas être inférieure à 85% en masse.

Le diamètre moyen de ces fumées est de l'ordre de 0.1 à 0.2  $\mu m$  et sa surface spécifique B.E.T. d'environ 20 000  $m^2/kg$ .

De par sa granulométrie extra-fine, les fumées de silice viennent compléter le squelette granulaire. Les grains viennent se positionner entre les grains de ciment et de par ce fait remplacer l'eau qui s'y trouve habituellement. Contrairement à l'eau, les grains ne s'évaporent pas et restent dans le béton ceci entraînant une diminution conséquente de la porosité et de la perméabilité du béton. Les fortes interactions qui naissent entre ces particules fines leur confèrent une très grande cohésion interne permettant au béton d'être coulé sous eau.

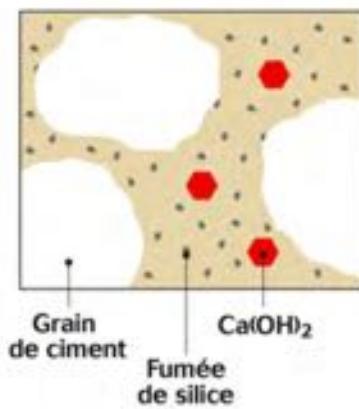


FIGURE 2.5 – Dimension de la fumée de silice [13]

La quantité d'eau nécessaire, à ouvrabilité égale, est fortement accrue de par la dimension des grains de fumée de silice et la cohésion que cela implique. Pour pallier ce problème, il est d'usage d'employer un superplastifiant dans la composition du dit béton. La finesse de ces particules permet de diminuer le ressuage ainsi que la ségrégation au sein du béton, et ce même lorsque ce dernier est très liquide.

La réaction pouzzolanique entre la fumée de silice et le  $Ca(OH)_2$  se déroule très rapidement (à cause de la finesse des grains) et donne lieu à la formation de CSH. Cette rapidité de réaction entraîne un développement plus rapide de la chaleur d'hydratation. Cette formation de CSH permet de réduire la taille des capillaires d'accroître la résistance du béton comme l'indique la figure 2.6. Cette augmentation de résistance étant en partie due à la densification la zone de transition interfaciale granulat-pâte de ciment.

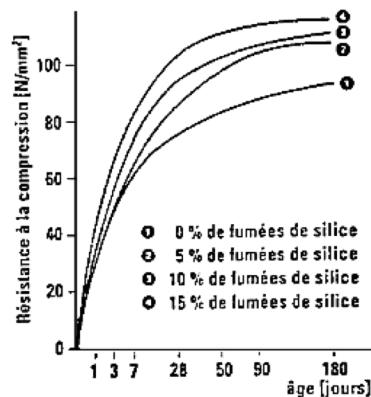


FIGURE 2.6 – Effet des fumées de silice sur la résistance en compression du béton [8]

«La porosité totale n'est pas fondamentalement changée, mais la proportion de pores capillaires a fortement diminué. Ceci se traduisant par une diminution du coefficient de perméabilité.»[8]

En résumé, l'ajout de fumée de silice dans un béton induit 4 effets majeurs.

- L'augmentation du besoin en eau
- L'augmentation de la cohésion et de la résistance finale
- L'accélération du développement de la résistance
- L'amélioration de la durabilité via une diminution de la perméabilité.

## 2.3 Mortiers et bétons

Le béton et le mortier sont des matériaux composites réalisés à base de ciment. La matrice cimentaire lie les granulats inertes (graviers et sables<sup>11</sup>) afin de former un composé monolithique doté d'une certaine résistance mécanique. Le béton peut également contenir des additions ou des adjuvants afin d'améliorer les caractéristiques du béton frais ou durci.

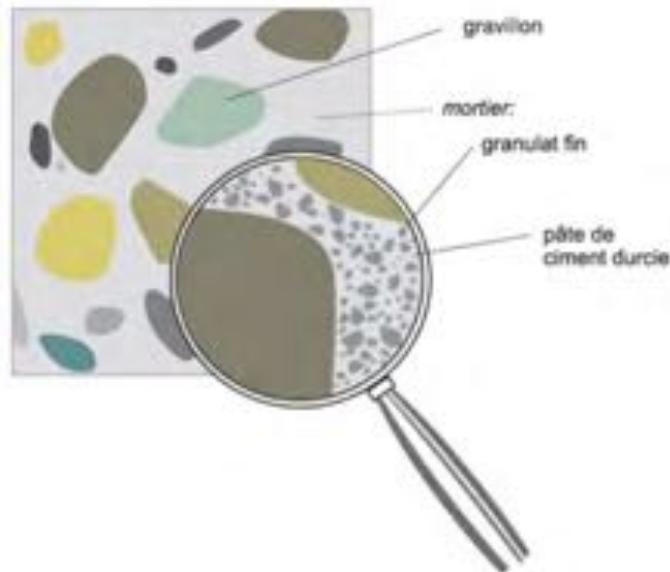


FIGURE 2.7 – Composants du béton (image extraite de [14])

La composition habituelle, en volume, d'un béton est la suivante : 70 à 80 % de granulats, 15 à 20 % d'eau, 10 à 15 % de ciment et 2 à 5 % d'air. La matrice cimentaire comporte des espaces capillaires interstitiels remplis à la fois d'eau et d'air. Cette matrice (composée de pâte de ciment) trouve son origine dans la réaction d'hydratation du ciment. [4]

Les propriétés physiques du matériau dépendent notamment des propriétés des granulats et de la pâte de ciment. La dépendance des propriétés physiques vis-à-vis de la pâte de ciment varie en fonction du temps. En effet, le béton est un matériau évolutif qui voit sa microstructure se modifier à long terme par la poursuite de la réaction d'hydratation. Les propriétés sont également fonction des propriétés superficielles des granulats, de la matrice cimentaire et du contact résultant.

Le béton est un matériau de construction principalement utilisé pour reprendre de la compression.

Le processus d'hydratation résulte de la mise en contact du ciment avec l'eau. Cette réaction est dite exothermique étant donné qu'elle libère de l'énergie sous forme de chaleur. Les caractéristiques mécaniques sont hautement dépendantes de la microstructure formée par cette hydratation.

De manière simplifiée, l'hydratation peut être vue comme une agglomération (une percolation) de grains en cours d'hydratation. Le grain de ciment initialement anhydre subit une croissance des produits d'hydratation (vers l'intérieur et vers l'extérieur).

Le béton rencontre différentes phases (périodes) durant son début de vie. La première phase rencontrée est celle de l'induction, le ciment anhydre commence à s'hydrater mais le béton frais reste plastique et ouvrable. À partir d'un certain degré d'hydratation, le béton commence à se raidir, cette période correspond au début de prise. Le matériau devient alors de plus en plus raide au cours du temps jusqu'à arriver à la période de fin de prise où le béton est devenu un solide doté

11. Les mortiers ne contiennent pas de gros granulats mais uniquement du sable.

d'une certaine résistance mécanique. Comme mentionné précédemment, une fois la prise terminée, les réactions d'hydratation continuent et le matériau durci tout en augmentant sa résistance mécanique.

Les bétons et mortiers sont des matériaux dits poreux. Les pores présents dans ce matériau jouent un rôle essentiel dans les caractéristiques mécaniques mais également pour sa durabilité.

Ces matériaux sont soumis à différentes formes de retrait : le retrait chimique (dû à une diminution de volume des produits de réaction), le retrait plastique (dû à l'évaporation de l'eau libre) et le retrait de dessiccation (dû au retrait de l'eau présente dans les pores et des forces capillaires résultantes).

## Chapitre 3

# Microstructure et phénomènes physiques

### 3.1 Microstructure des mortiers et pâtes de ciment

Les mortiers et les pdc sont des matériaux poreux. Cette porosité est un élément crucial influent sur leur durabilité et en particulier la porosité dite ouverte. Plus la porosité est faible, plus le mortier (ou la pdc) est protégé des agents agressifs extérieurs.

Un milieu poreux est composé d'une phase solide et d'une phase poreuse. Dans les matériaux cimentaires, la phase solide est constituée : d'hydrates, d'éléments anhydres, de sable et de granulats. La phase poreuse est remplie d'air et/ou d'eau [15].

La porosité caractérise le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau, le volume total est composé du volume des vides et du volume solide. Elle prend en compte l'ensemble des pores du matériau et est souvent supérieure à 10 % pour un béton classique.

$$n = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_v}{V_v + V_s} \quad (3.1)$$

Avec,

- $V_t$  le volume total
- $V_v$  le volume des vides
- $V_s$  le volume solide

Les bétons, mortiers et Pdc sont composés de différents types de pore [16] :

**Les pores de gel** : dus à la réaction d'hydratation ( $\pm 5 \text{ nm}$ )

**Les pores capillaires** : dus au départ de l'eau liquide excédentaire<sup>1</sup> par évaporation ( $\mu\text{m}$ )

**Les pores de la zone de transition** : porosité à l'interface granulat/ciment (ITZ)

**Les pores de compactage** : pores dus à des bulles d'air emprisonnées ( $\text{mm}$ )

**Les différents types de pores :**

**Les pores de gel** viennent du passage de l'eau de l'état libre à l'état lié, le volume hydraté étant plus faible que le volume anhydre. Ces pores sont présents à l'intérieur des hydrates et dans les vides entre les particules de gel. Ce type de pore représente environ 10% du volume de la pâte.

---

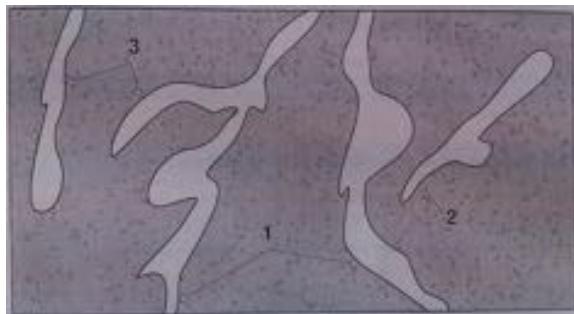
1. Non nécessaire à la réaction d'hydratation.

**Les pores capillaires** trouvent leur origine dans l'évaporation de l'eau excédentaire. Celle-ci correspond à l'eau non nécessaire à la réaction d'hydratation (E/C supérieur à 0.4). Cette porosité peut atteindre jusqu'à 30% du volume total et ce en fonction du rapport E/C.

**La porosité dans la zone de transition** est plus importante. Le volume des pores est accru à l'interface entre la pâte de ciment et le sable (ou granulats).

**Les pores de compactage** sont dus à de l'air occlus dans le matériau pouvant être causé par une vibration insuffisante du béton (mauvais serrage) lors de sa mise en œuvre.

Il est important de bien faire la distinction entre la perméabilité et la porosité d'un matériau. Un matériau peut être peu poreux, mais très perméable. Il existe deux grands types de porosité, à savoir la porosité fermée et ouverte (ou accessible). Cette dernière pouvant encore être scindée entre porosité ouverte d'un seul côté et la porosité continue (pores de type 1). La porosité ouverte interconnectée permet le transport de matière à travers l'élément.



Pores 1 : Porosité ouverte et interconnectée  
 Pores 2 : Porosité fermée  
 Pores 3 : Porosité aveugle (ouverte)

FIGURE 3.1 – Porosité ouverte et fermée [17]

**Les facteurs influent sur la porosité :** [18]

**Le degré d'hydratation** influence la porosité à long terme. Plus le degré d'hydratation augmente, plus les espaces intergranulaires se remplissent d'hydrates avec comme conséquence une diminution croissante de la porosité.

**Le rapport E/C** influence la taille des pores. Plus le rapport est important, plus la taille des pores augmente. En effet, tout apport d'eau superflu vis-à-vis de l'hydratation entraîne la formation de pores capillaires. À l'inverse si le rapport E/C est insuffisant, il persiste dans une certaine quantité de ciment anhydre.

**Les additions** permettent de compléter la courbe granulométrique du matériau et par conséquent de diminuer la porosité. Les vides du matériau sont comblés par des particules plus fines (par exemple la fumée de silice).

**La teneur en air occlus** dépend du compactage et peut engendrer de relativement grands vides dans le matériau.

**Les granulats** influencent la porosité en fonction de leur taille, de leur nature et de leur quantité. Les granulats sont souvent beaucoup moins poreux que la pâte de ciment elle-même.

**La zone de transition** est caractérisée par la présence plus importante d'hydrates cristallisés. L'augmentation de la porosité dans cette zone est due à des modifications des conditions d'hydratation. Ces modifications peuvent être dues à un excès d'eau ou encore à un effet de la surface solide du granulat.

### 3.1.1 L'hydratation

Les éléments constitutifs du ciment ( $C_2S$ ,  $C_3S$  ...) ont un caractère hydraulique. Ils se transforment en hydrates en présence d'eau et forment une structure résistante mécaniquement. L'hydratation du ciment regroupe toutes les réactions se produisant entre le ciment et l'eau, il s'agit de la prise.

Le durcissement est dû à la poursuite de l'hydratation au cours du temps. Les caractéristiques mécaniques s'améliorent donc rapidement (très court terme), mais également à long terme (évolution de plus en plus lente).

#### 3.1.1.1 Le mécanisme

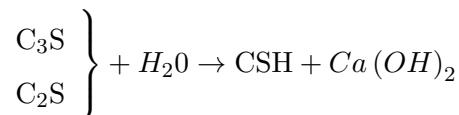
La transformation des constituants anhydre du ciment en phases hydratées très peu solubles (les hydrates) est à l'origine de la prise et du durcissement du matériau. Les ions solubles du ciment anhydre se combinent dès que le produit de solubilité des hydrates est dépassé.

L'hydratation du ciment peut être expliquée à l'aide du mécanisme de Le Chatelier (principe de dissolution-précipitation). Celui-ci explique que l'ajout d'eau au ciment provoque la mise en solution des constituants anhydres<sup>2</sup>. La solution va peu à peu se saturer jusqu'à atteindre une sur-saturation en ions (atteinte et dépassement des produits de solubilité) et provoquer la précipitation des hydrates. Cette précipitation cause une diminution de la concentration permettant ainsi une nouvelle dissolution d'ions et ce jusqu'à atteindre l'hydratation complète. [19]

#### 3.1.1.2 Les hydrates

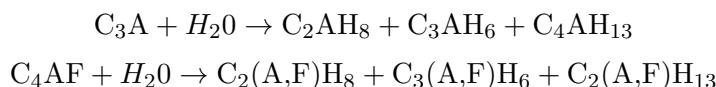
Les principaux hydrates formés sont : la portlandite ( $Ca(OH)_2$ ), l'hydroxyde d'aluminium ( $2 Al(OH)_3$ ), la silice hydratée ( $Si(OH)_4$ ), les silicates de calcium hydratés (CSH), les aluminaux de calcium hydratés ( $C_4AH_13$ ,  $C_3AH_6$  et  $C_2AH_8$ ) et les sulfo-aluminaux de calcium hydratés que sont l'ettringite et les monosulfo-aluminaux de calcium hydratés. [19]

Les réactions chimiques principales du phénomène d'hydratation du ciment sont :



« La quantité de CSH et de  $Ca(OH)_2$  formée dépend principalement du rapport E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pdc classique contient : 50 à 70 % de CSH et 25 à 27 % de  $Ca(OH)_2$ . »[19]

Les CSH constituent la phase hydratée principale et sont donc à la base de la plupart des propriétés mécaniques du matériau durci. Les  $Ca(OH)_2$  jouent eux un rôle très important pour la durabilité des bétons armés étant donné qu'ils sont responsables de la passivation des armatures.



Les  $C_3A$  s'enrobent d'un film d'ettringite dont la formation provoque un gonflement. Ce dernier déchire le film autour du  $C_3A$  et permet dès lors la reprise de l'hydratation. Ce phénomène se poursuit tant que la quantité d'ions  $SO_4^{2-}$  est suffisante. Les  $C_3A$  excédentaires forment alors des monosulfoaluminaux de calcium hydraté avec les ions  $SO_4^{2-}$ . À noter que les  $C_3A$  accélèrent la prise du béton grâce à une augmentation de la vitesse d'hydratation due à un accroissement de la chaleur. [19]

2. Ion calcium, hydroxyle, silicates, aluminaux et sulfate

### 3.1.2 L'eau dans le matériau

L'eau peut être présente sous différentes formes dans le matériau : l'eau libre, l'eau capillaire, l'eau adsorbée et l'eau chimiquement liée.

**L'eau capillaire :** L'eau capillaire est soumise aux lois de la capillarité. Cette eau provient de la condensation capillaire (voir 3.4.1.2) remplissant le volume poreux accessible.

**L'eau libre :** L'eau libre ressemble à l'eau capillaire si ce n'est qu'elle ne subit plus l'influence des forces superficielles des pores.

**L'eau adsorbée :** L'eau est adsorbée sur la surface des pores en couches moléculaires. Cette adsorption est due à des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques (3.4.1.1).

**L'eau chimiquement liée :** Cette eau est liée à des hydrates provenant de la réaction d'hydratation. L'eau liée chimiquement peut être rangée dans 2 catégories : l'eau hydroxylique ou l'eau moléculaire.

### 3.1.3 Caractérisation

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation de la microstructure. Ces méthodes font intervenir des mécanismes physiques et de transferts différents. Le tableau ci-dessous reprend les essais de caractérisation classiques entrepris ainsi que les phénomènes physiques (ou de transport) entrant en jeu.

Essai	Phénomène physique
Absorption par capillarité	Capillarité
Absorption par immersion	Capillarité
Diffusion des chlorures	Diffusion d'ions
Perméabilité à l' $O_2$	Perméabilité
Adsorption-Désorption statique	Adsorption-Désorption

TABLE 3.1 – Essais de caractérisation classiques

En plus de ces essais plus classiques, 2 autres essais moins conventionnels (repris dans le tableau 3.2) sont entrepris.

Essai	Phénomène physique
Adsorption-Désorption dynamique	Adsorption-Désorption
Séchage convectif	Séchage

TABLE 3.2 – Essais de caractérisation moins conventionnels

Les sections suivantes sont dédiées à l'explication des différents phénomènes cités ci-dessus et aux concepts liés.

## 3.2 Durabilité et caractéristiques physiques

La politique actuelle de développement durable conduit à des exigences relativement fortes vis-à-vis de la durabilité des structures en béton. Le béton est soumis tout au long de sa vie à une

multitude d'agents agressifs. Ces attaques et agressions à répétition peuvent nuire aux caractéristiques physiques de l'ouvrage en les diminuant au fil des agressions.

La durabilité d'une structure doit être considérée dès sa conception. La durabilité représente la capacité que possède la structure à remplir le rôle (rôle structurel, esthétique, fiabilité ...) pour lequel elle a été prévue, et ce pendant une période prédéfinie (durée d'utilisation de l'ouvrage) dans l'environnement considéré. En d'autres termes, la structure doit pouvoir résister aux sollicitations dues aux charges et/ou à l'environnement (intempéries, composition du sol, agents agressifs).

La durabilité dépend de plusieurs paramètres tels que les dispositions constructives, mais également la qualité de conception. Il est évident que la mise en œuvre du béton doit respecter les règles de l'art afin d'assurer sa pérennité.

L'obtention de la durabilité souhaitée passe par certaines propriétés du matériau tel que la résistance en compression à 28 jours ou encore sa porosité. Les éléments à spécifier sont la nature du milieu environnant, le dosage minimum et la composition du ciment, la compacité minimum, un rapport E/C maximum, un enrobage minimum des armatures et une teneur maximale en ions chlorure.

La majorité des phénomènes de dégradations sont dus à l'interaction entre le béton et l'environnement. L'ennemi principal du béton en terme de durabilité n'est rien d'autre que l'eau, et ce sous différentes formes. En effet, bien que celle-ci ne soit à priori pas forcément néfaste pour la structure la plupart des pathologies du béton requièrent la présence d'eau pour se déclencher. Il est donc capital de caractériser le comportement du béton vis-à-vis de l'eau, mais également des gaz.

Le système poreux a donc une importance primordiale. En effet, le transport d'agents agressifs est hautement fonction de la structure poreuse du matériau ainsi que des mécanismes de transports pouvant s'y dérouler. Les caractéristiques du matériau doivent être mises en parallèle à la classe d'exposition et d'environnement de la structure.

### 3.2.1 Structure des pores

La structure des pores joue un rôle capital dans les mécanismes de transport du matériau. Cette structure résulte de l'hydratation du ciment. L'hydratation progressive conduit à la formation de microfibres composées de plaquettes de ciment hydraté qui s'accumulent pour former le gel de ciment. Au fur et à mesure, les pores se referment et certains finissent par être bloqués. Lorsque l'hydratation est terminée, le matériau est constitué de produits d'hydratation du ciment entre lesquels il y a des espaces irréguliers (pore de gel) et très petits. C'est dans ces espaces que peut venir se loger de l'eau excédentaire.

L'eau présente entre les plaquettes est liée chimiquement et ne joue quasiment aucun rôle dans le transport d'humidité (eau interfeuillet). L'eau présente dans les espaces entre les fibres est adsorbée à leur surface, il s'agit de l'eau de gel. Dans certaines parties du matériau, le réseau de fibres est moins dense et par conséquent l'eau qui y est logée est moins liée. Il s'agit de l'eau capillaire. Dans une optique de durabilité, c'est cette eau capillaire qui est prépondérante. [20]

La perméabilité du matériau illustre la difficulté avec laquelle un fluide peut pénétrer et se mouvoir dans le matériau. Si le réseau poreux est discontinu, la perméabilité est nulle étant donné que le fluide ne peut traverser le matériau en question. La perméabilité est donc fonction de la porosité ouverte interconnectée, mais aussi : du diamètre des pores, du frottement, de la forme des pores et de leur tortuosité.

### 3.2.2 Mécanismes de transport

Il existe plusieurs mécanismes de transport au sein des matériaux. Un des principaux modes est celui de la diffusion. Ce dernier est lui-même divisé en différentes parties : diffusion de vapeur d'eau, diffusion des gaz et diffusion d'ions.

La diffusion de vapeur d'eau tend à amener l'air présent dans les pores du matériau aux conditions de température et d'humidité relative de l'air extérieur (de l'environnement). La diffusion des gaz tend à annihiler une différence de concentration entre deux zones. Le gaz diffuse vers la zone moins concentrée via la phase liquide (l'eau) ou gazeuse (l'air). La diffusion d'ions est identique à celle des gaz à l'exception du mode du vecteur de transport. En effet, les ions ne diffusent que par la phase liquide présente dans la porosité interconnectée.

Le transport peut également se faire via une ascension capillaire. Cette ascension est due à l'adsorption de l'eau sur les parois des pores capillaires. Les forces surfaciques des pores induisent une force qui aspire l'eau dans le réseau poreux. [20]

### 3.2.3 Mécanismes de dégradations

Les mécanismes de dégradation sont divers et variés et fonction de l'environnement dans lequel la structure se situe. Les informations reprises ci-dessous sont extraites du cours de L.Courard *Maintenance, restauration et protection des constructions*.

#### 3.2.3.1 Corrosion

Initialement, les armatures présentes dans la structure sont protégées par la présence de la chaux. Elles sont dites passivées, c'est-à-dire qu'elles se trouvent dans une ambiance basique qui les protège de la corrosion. Deux phénomènes peuvent néanmoins conduire à la corrosion de ces armatures : la carbonatation et la pénétration d'ions chlorures.

La corrosion peut entraîner un désenrobage des armatures à cause du gonflement engendré par la création de la rouille.

#### Carbonatation

La carbonatation n'est pas un problème en soi. Le  $CO_2$  présent dans l'atmosphère se combine avec le  $Ca(OH)_2$  présent dans le béton pour former du  $CaCO_3$ .



Le problème réside en fait dans l'acidification du milieu. En effet, le pH du milieu diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 9, valeur pour laquelle les armatures ne sont plus passivées. Cette dépassivation a pour conséquence la formation d'une couche d'oxydation à la surface des armatures. La corrosion est donc présente sur des grandes surfaces de l'armature.

La carbonatation se fait de l'extérieur vers l'intérieur et son évolution temporelle est fonction de la racine carrée du temps. Le ralentissement de la vitesse de carbonatation est dû à la réduction de la porosité obstruant ainsi le passage de  $CO_2$ .

Tous les facteurs réduisant la porosité ont tendance à retarder la dépassivation des armatures, de même qu'une augmentation de la teneur en  $Ca(OH)_2$ . La vitesse de carbonatation est aussi influencée par l'humidité relative et est maximum aux alentours de 60 % d'humidité relative.

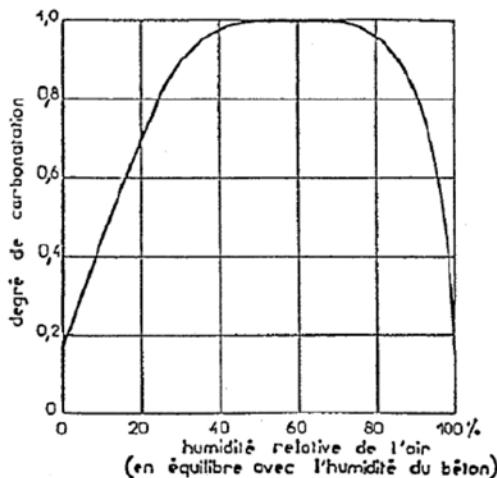


FIGURE 3.2 – Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative (image extraite des slides du cours de pathologie de L.Courard)

### Attaque des chlorures

L'attaque des chlorures est aussi appelée pique. Ce terme fait référence au caractère ponctuel (localisé) de la corrosion. Les ions chlorures pénètrent dans le béton jusqu'à atteindre les armatures. La rencontre des armatures avec ces ions déclenche une réaction d'oxydoréduction avec le métal provoquant ainsi la corrosion. Les ions chlorures trouvent leur origine dans les environnements marins, mais également dans les sels de dé verglaçage.

La vitesse de pénétration des chlorures dépend également de la porosité du matériau. Elle diminue avec la porosité.

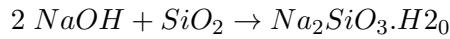
### 3.2.3.2 Cycle gel-dégel

Le gel de l'eau est accompagné d'une augmentation de volume de l'ordre de 9%. Si l'eau présente dans la porosité se met à geler, il peut y avoir un éclatement du béton pouvant par exemple désenrober les armatures. À noter que la température de solidification de l'eau est fonction de la taille des pores. Plus le pore est fin, plus l'énergie nécessaire au gel de l'eau est importante et par conséquent la température basse.

De plus, la réaction de fonte provoquée par l'emploi de sels de dé verglaçage est endothermique. La contraction de la peau du béton a pour effet l'apparition de fissures.

### 3.2.3.3 Réaction alcali-silice

Les réactions alcali-silice se produisent entre la silice des granulats et les alcalis présents dans l'eau interstitielle. Ces réactions provoquent un gonflement pouvant entraîner des dégradations du béton.



### 3.2.3.4 Attaques chimiques

Les deux types principaux d'attaques chimiques sont les attaques sulfatiques, provoquant une destruction par gonflement, et les attaques par acide causant une dissolution de la matrice solide.

#### Attaque sulfatique

Les sources d'ions sulfates sont variées, ils peuvent provenir d'engrais, de l'eau de mer ou encore de diverses pollutions. Ces ions pénètrent le béton et réagissent avec des composés présents dans le béton pour former de l'ettringite secondaire. La création de cette ettringite est expansive.

## Attaque acide

Les attaques acides peuvent provoquer la dissolution de la matrice cimentaire voir des granulats.

### 3.2.4 Indicateurs de durabilité

Les indicateurs de durabilité servent à prédire et à quantifier la durabilité de structure en béton. Ils sont déterminés de manière simple et relativement fiable à partir d'essais en laboratoire. Il existe deux types d'indicateurs : les indicateurs valables pour différentes dégradations et par conséquent qualifiés de généraux ; les indicateurs dits spécifiques qui ne sont valables que pour une dégradation particulière. Les informations nécessaires à cette partie du travail sont issues d'un article de *Solutions béton* [21].

Des valeurs seuils et des spécifications sont définies pour chaque indicateur. Ces valeurs et spécifications sont fonction de la durée de vie exigée et du type d'essai réalisé.

#### 3.2.4.1 Indicateurs généraux

Les indicateurs généraux valables pour plusieurs dégradations sont :

- La porosité accessible à l'eau [%]
- Le coefficient de diffusion des ions chlorures [ $m^2/s$ ]
- La perméabilité aux gaz [ $m^2$ ]
- La teneur en  $Ca(OH)_2$

#### Porosité accessible à l'eau

La porosité à l'eau donne une image générale de la qualité (porosité) du matériau. Elle est calculée de manière simple par pesée hydrostatique.

#### Coefficient de diffusion des ions chlorures

Le coefficient de diffusion effectif, basé sur la première loi de Fick, est un essai intéressant étant donné qu'il est fonction de la porosité interconnectée ouverte du matériau intervenant dans plusieurs mécanismes de dégradation.

#### Perméabilité aux gaz

La perméabilité au gaz fait aussi intervenir la porosité ouverte interconnectée.

#### Teneur en portlandite

**Attaques chimique :** Lixiviation

**Alcali-réaction :** Rôle dans la formation de produits expansifs (source de  $Ca^+$ )

**Corrosion des armatures :** Passivation des armatures

#### 3.2.4.2 Indicateurs spécifiques

Les indicateurs spécifiques sont valables pour un mécanisme de dégradation en particulier :

- Variations des dimensions (gonflement)
- Caractéristique du réseau de bulles d'air (gel)
- Concentration en alcalins équivalents (alcali-réaction)

### 3.2.4.3 Classes associées aux indicateurs

		Classes et valeurs limites				
Durabilité potentielle		Très faible	Faible	Moyenne	Élevée	Très élevée
Indicateur	Type					
Porosité accessible à l'eau ( $\varepsilon_v$ en %)	G	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures ( $D_{eff}$ en $10^{-12} m^2/s$ )	G	> 8	2 à 8	1 à 2	0.1 à 1	< 0.1
Perméabilité apparente aux gaz ( $k_{app}$ en $10^{-18} m^2$ )	G	> 1000	300 à 1000	100 à 300	30 à 100	< 30
Teneur en $Ca(OH)_2$ (en % par rapport à la masse de ciment)	G	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	$\geq 25$

TABLE 3.3 – Classes pour la prévention de la corrosion des armatures (inspiré de [22])

Il existe également des tableaux liant les valeurs seuils des différents indicateurs à la durée vie exigée tout en tenant compte du type d'environnement.

## 3.3 Mécanismes de transport

### 3.3.1 Perméabilité

La perméabilité est «caractérisée par la facilité avec laquelle un matériau se laisse traverser par certains fluides sous l'influence d'une différence de pression entre les deux faces» [5]. La force motrice de ce phénomène est donc un gradient de pression.

La perméabilité est donc un paramètre essentiel du concept de durabilité des bétons. Plus la perméabilité du matériau est faible, plus il est apte à résister aux attaques d'agents extérieurs. En effet, l'agent agressif a d'autant plus difficile de pénétrer le béton que la perméabilité est faible.

Lorsque le matériau est entièrement saturé par un fluide, l'écoulement, dû à un gradient de pression, est régi par la loi de Darcy. Cette loi donne le débit d'un fluide, de viscosité donnée, traversant l'épaisseur d'un matériau par sa surface apparente sous l'action d'une différence de pression. [15]

$$Q = \frac{K \cdot A}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{dZ} \quad (3.2)$$

Avec,

- $Q$  le débit [ $m^3/s$ ]
- $K$  la perméabilité [ $m^3$ ]
- $A$  la section apparente [ $m^2$ ]
- $\mu$  la viscosité du fluide [ $mPa.s$ ]
- $\Delta P$  le gradient de pression
- $dZ$  l'épaisseur du matériau [ $m$ ]

La perméabilité  $K$  donne une image de la facilité avec laquelle un fluide traverse un matériau sous l'action d'un gradient de pression.

L'essai de perméabilité à l'oxygène permet de caractériser le degré d'interconnexion du système poreux du matériau considéré. La perméabilité à l'oxygène est fonction des capillaires (forme et taille), de la tortuosité, mais également de la connectivité [23].

Les structures et éléments en béton sont la plupart du temps soumis à pénétration d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'eau. D'un point de vue pratique, les deux derniers éléments cités sont moins adaptés au test de perméabilité étant donné qu'ils modifient la structure poreuse du béton. Ils sont donc moins adaptés dans une optique de répétabilité et de reproductibilité. C'est donc l'oxygène qui est finalement utilisé dans l'essai [24].

### 3.3.2 Capillarité

La capillarité est due aux forces de tension superficielle entre l'eau liquide et la surface des différents capillaires. Les deux paramètres principaux influant sur ce phénomène sont le coefficient de sorption<sup>3</sup> et la porosité ouverte du mortier (ou de la Pdc). Cette dernière joue un rôle extrêmement important dans la problématique de la durabilité des bétons. La dimension de ces pores varie en fonction de la composition du mortier ou de la Pdc.

La loi de Jurin définit la force motrice de l'absorption capillaire, celle-ci étant due à une différence de pression au niveau du ménisque. Cette loi fournit la pression  $P$  à laquelle le fluide considéré remonte dans un capillaire (pore) de rayon  $r$ . La hauteur de remontée capillaire  $h$  ainsi que la vitesse d'ascension capillaire peuvent également être déterminées ([25] et [26]).

$$P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad [N/m^2] \quad (3.3)$$

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r \cdot g \cdot \rho} \quad [m] \quad (3.4)$$

$$\nu = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{4 \cdot d \cdot \mu} \quad [m/s] \quad (3.5)$$

Avec,

- $\gamma$  la tension superficielle du fluide considéré (l'eau)  $[N/m]$
- $\rho$  la masse volumique du fluide  $[kg/m^3]$
- $\mu$  la viscosité dynamique du fluide  $[Ns/m^2]$
- $\theta$  l'angle de contact solide-liquide  $[^\circ]$
- $g$  l'accélération de la pesanteur  $[m/s^2]$
- $d$  la profondeur de pénétration  $[m]$

L'absorption par capillarité dépend de paramètres liés au fluide (viscosité dynamique, tension superficielle, masse volumique), mais également de paramètres liés au solide (rayon de pore, tortuosité) ainsi que de l'énergie de surface.

### 3.3.3 Diffusion

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire qui a tendance à équilibrer la concentration entre deux solutions. La force motrice de ce mode de transport est donc un gradient de concentration. Dans ce cas, les chlores vont diffuser dans la solution interstitielle du mortier, et ce

---

3. Coefficient de sorption (absorptivité) = vitesse d'absorption par remontée capillaire.

via la porosité ouverte dite interconnectée.

Le phénomène de diffusion se produit de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion peut avoir lieu en phase gazeuse ou liquide. Le mécanisme de diffusion a été décrit par Fick, celui-ci fait une analogie entre la diffusion et la conduction de chaleur. Cette théorie fait donc l'hypothèse que le flux de transfert par diffusion à travers une section unitaire est proportionnel au gradient de concentration dans la direction parallèle au flux [15].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus de diffusion, les principaux sont repris ci-dessous :

- Le rapport E/C de par son influence directe sur la porosité.
- L'interconnectivité du réseau.
- Le degré d'hydratation, plus celui-ci est élevé, plus la diffusion est compliquée
- La compacité de par son impact sur la porosité ouverte
- La composition du mortier et notamment la teneur en  $C_3A$  qui à la faculté de piéger des chlorures ainsi que la teneur en laitier qui a tendance à réduire la diffusion en créant des pores de gel plutôt que des pores capillaires [18]

$$J_x = -D_{eff} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3.6)$$

Cette expression est appelée première loi de Fick où :

- $J_x$  est le flux de diffusion dans la direction x [ $kg/m^2s$ ]
- $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif [ $m^2/s$ ]
- $dC/dx$  est le gradient de concentration dans la direction x [ $kg/m^4$ ]

«Le coefficient de diffusion effectif dépend de l'ion considéré, de la concentration des ions chlore dans la solution interstitielle, de la structure poreuse du matériau, de l'âge ou du degré d'hydratation ainsi que de la température.»(passage extrait de [15])

## 3.4 L'adsorption-désorption

### 3.4.1 Définitions

#### 3.4.1.1 Phénomène d'adsorption [19]

Le phénomène d'adsorption réside en une augmentation de la densité d'un gaz à l'interface solide/gaz. Cette interface est une surface de discontinuité venant de la mise en contact d'un gaz avec un solide. Il se crée une interaction entre le champ de force présent à la surface du solide et les forces des molécules de gaz.

L'adsorption est un processus exothermique qui tend à diminuer l'entropie d'un système. En effet, les molécules adsorbées sont moins libres que dans leur état gazeux. De plus, cette adsorption tend également à diminuer l'énergie superficielle du solide.

La littérature distingue 2 types d'adsorption, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

L'adsorption physique correspond à la condensation de molécule sur la surface solide et ce surtout à basse température<sup>4</sup>. Les liaisons entre les molécules et la surface solide sont relativement faibles étant donné qu'il s'agit principalement de force de Van Der Waals. L'adsorption physique

4. Température proche de la température de liquéfaction de l'adsorbat

est donc un processus réversible, un échauffement du solide produit la désorption du gaz. À noter également que la physisorption est un phénomène multimoléculaire, c'est-à-dire que la première couche adsorbée peut être recouverte par une deuxième et ainsi de suite.

L'adsorption chimique quant à elle résulte de liaisons chimiques avec le solide, ces liaisons entraînent une modification de la réactivité et de la structure du matériau. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un phénomène irréversible qui se produit exclusivement à haute température<sup>5</sup>. Cette adsorption est monomoléculaire, mais peut être le siège d'une physisorption par la suite. Ce type d'adsorption est dit spécifique étant donné qu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les différents atomes en présence peuvent développer.

Les processus expérimentaux mis en œuvre dans ce travail de fin d'études font exclusivement intervenir les processus d'adsorptions physiques. Notons également que les informations énumérées ci-dessus proviennent de la thèse de doctorat V. Baroghel [19].

### 3.4.1.2 La condensation capillaire [19]

La vapeur d'eau peut se condenser à une température donnée, dans un pore cylindrique de rayon  $r$ , à une valeur de pression inférieure à sa valeur de pressions de vapeur saturante à la condition que le liquide et le gaz soient séparés par un ménisque concave.

À basse pression, la surface du pore se couvre d'une couche par adsorption. Ensuite, une fois la pression partielle de vapeur d'eau atteinte, il y a condensation dite capillaire. Le pore se remplit et le ménisque se déplace vers le début du pore sans modification de sa courbure, il y a donc une formation importante de liquide.

Étant donné que le rayon de courbure est constant, il en va de même pour la pression d'équilibre de par l'équation de Kelvin-Laplace 3.9. Pour une humidité relative donnée, la condensation capillaire se produit dans tous les pores dont le rayon est inférieur au rayon de Kelvin. Si le mouillage est parfait, le rayon de Kelvin est donné par :

$$r_k = -\frac{2 \cdot \sigma_{l/g} \cdot M}{R \cdot T \cdot \ln(H_r)} \quad (3.7)$$

### 3.4.2 Les isothermes de sorption

Seule l'adsorption physique d'un gaz (ou d'une vapeur) sur un solide est considérée. À l'équilibre thermodynamique, pour une température  $T$  fixée, la quantité de molécules adsorbée augmente avec la pression de gaz appliquée. Les isothermes d'adsorption indiquent donc la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression de vapeur relative (à température constante).

Notons qu'il peut y avoir une courbe d'hystéresis entre l'adsorption et la désorption. C'est-à-dire que le chemin suivi en adsorption peut être différent de celui suivi en désorption.

#### 3.4.2.1 Classification

L'I.U.P.A.C.<sup>6</sup> a réalisé une classification des différentes isothermes. Elle a répertorié les 6 types différents illustrés à la Figure 3.3.

5. Température largement supérieure à la température de liquéfaction de l'adsorbat

6. I.U.P.A.C. = International Union of Pure and Applied Chemistry

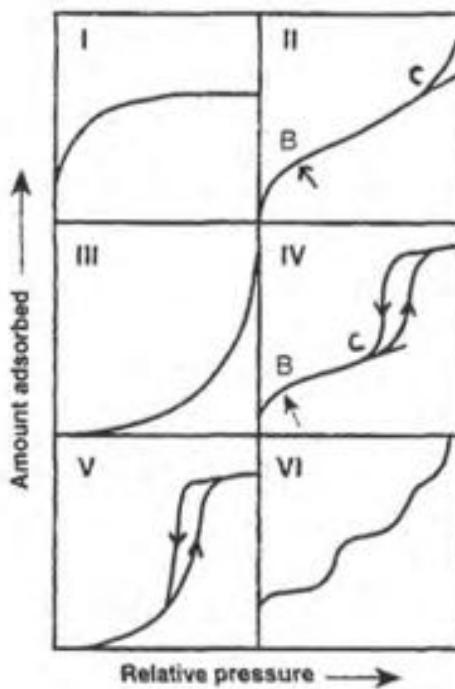


FIGURE 3.3 – Classification des isothermes de sorption selon la classification d'I.U.P.A.C. [19]

L'isotherme d'adsorption exprime le recouvrement de la surface solide par une ou plusieurs couches de molécules de gaz. Ces isothermes peuvent être vues comme une image de l'affinité qu'il existe entre une surface solide (l'adsorbant) et la vapeur (l'adsorbat).

Dans la zone des très faibles pressions, l'adsorption est également faible. Toutes les isothermes tendent vers une droite. Ceci traduit la proportionnalité entre la quantité adsorbée et la pression  $P$ . «Cette zone de faibles pressions dans les isothermes porte le nom de “région de la loi d'Henry”.» [19]

L'analyse des différents types d'isothermes de la classification I.U.P.A.C. permet de mettre en évidence les particularités propres à chaque type. Il est également important de noter qu'il s'agit ici d'une vue schématique, il est tout à fait possible de trouver des isothermes intermédiaires à ces 6 types.

**Isotherme de type I :** L'isotherme de type I, appelée isotherme de Langmur, s'applique bien à l'adsorption chimique et à l'adsorption physique sur des solides dits microporeux, c'est à dire avec une ouverture de pore d'inférieur à 20 Å et qui possède donc une surface spécifique élevée. La surface solide (de l'adsorbant) se couvre au maximum d'une couche monomoléculaire. Cette limitation du nombre de couches vient de la difficulté pour l'adsorbat de se mouvoir dans le réseau poreux une fois la première couche adsorbée. Le palier horizontal visible sur l'isotherme exprime la difficulté croissante que l'adsorption rencontre une fois que le nombre de sites d'adsorption augmente. [19]

Notons que seules les isothermes de type I traduisent une adsorption monomoléculaire, les 5 autres types illustrent une adsorption multimoléculaire.

**Isotherme de type II :** Ce type d'isotherme correspond aux solides non poreux ou macroporeux, il s'agit de solides où l'ouverture de pore est supérieure à 500 Å. La forme convexe de l'isotherme dans la zone des faibles pressions vient du fait que l'énergie molaire d'adsorption de la première couche est supérieure à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. Il s'agit d'une adsorption monomoléculaire suivie d'une adsorption multimoléculaire non restreinte. Le point B, illustré sur l'isotherme, est souvent assimilé à la fin de l'adsorption monomoléculaire. [19]

**Isotherme de type III :** Ce type d'isotherme correspond à une faible interaction entre le solide et la phase gazeuse vis-à-vis de l'interaction des molécules gazeuses entre elles. Dans ce cas, l'énergie molaire d'adsorption de la première couche est comparable à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. La forme concave de cette isotherme exprime que plus le nombre de couches d'adsorption augmente, plus l'adsorption de la couche suivante est favorisée. [19]

**Isotherme de type IV :** Les isothermes de type IV sont associées aux solides mésoporeux. Les solides mésoporeux sont des solides dont le rayon d'ouverture de pore est compris entre 20 et 500 Å. Ils sont aussi caractérisés par une énergie molaire d'adsorption de la première couche supérieure à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. Les matériaux cimentaires appartiennent à cette catégorie. [19]

Ce type d'isotherme est caractérisé par la présence d'une hystérésis entre le cycle d'adsorption et le cycle de désorption. Cette hystérésis est due au phénomène de condensation capillaire qui se produit dans les mésopores. L'isotherme traduit également une limitation de l'adsorption dans la zone des hautes pressions relatives (palier quasiment horizontal). [19]

La première partie de la courbe, identique à l'isotherme de type II, correspond à l'adsorption monomoléculaire suivie de la multimoléculaire (après le point B). Lorsque la condensation capillaire se produit, l'espace restant après l'adsorption multimoléculaire se remplit avec la phase condensée. Cette dernière est alors séparée de la phase gazeuse par des ménisques. [19]

**Isotherme de type V :** Ce type d'isotherme dérive du type IV, mais avec cette une énergie molaire d'adsorption de la première couche plus ou moins égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. [19]

**Isotherme de type VI :** Le type VI est appelé isotherme à marche et « traduit une adsorption multimoléculaire sur une surface solide non poreuse uniforme. Chaque marche correspond à l'édification d'une couche » [19].

### 3.4.3 Les phénomènes de sorption de vapeur d'eau [19]

L'hygroscopicité exprime la capacité d'un matériau à adsorber (ou à désorber) de l'eau et à la retenir, soit par adsorption moléculaire surfacique, soit par condensation capillaire, et ce en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant. Cette hygroscopicité est fonction de la microstructure du matériau. Lorsque l'humidité relative est faible, l'adsorption surfacique est prédominante et la grande surface spécifique hydrophile des pâtes de ciments tient le premier rôle. Lorsque l'humidité relative est plus élevée, le phénomène de condensation capillaire fait son apparition. La distribution des tailles de pores, et non plus leur surface spécifique, joue alors un rôle essentiel dans ce phénomène.

«Les phénomènes de sorption de vapeur d'eau sont essentiels, car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide-phase gazeuse au sein de la matrice poreuse.» [19]

#### Hypothèses :

1. La matrice solide est inerte et rigide.

La masse totale d'un échantillon est donc :

$$m_t = m_s + m_w \text{ avec } m_g \ll m_w, m_s$$

Et son volume est donné par :

$$V_t = V_s + V_w + V_g = V_s + V_P$$

2. L'air sec, la vapeur d'eau ainsi que leur mélange sont des gaz parfaits.
3. Le liquide est considéré comme incompressible et est de l'eau pure.

$$\rho_w = cst$$

4. L'effet de la gravité est négligeable.

### 3.4.3.1 L'équation de Kelvin-Laplace

L'équation de Kelvin à l'équilibre thermodynamique et à une température T donnée s'écrit :

$$-P_c = -(P_g - P_w) = \frac{R \cdot T \cdot \rho_w}{M} \cdot \ln(H_r) \quad (3.8)$$

Avec,

- $P_c$  la pression capillaire [Pa]
- $H_r$  l'humidité relative de la phase gazeuse à la température T
- $\rho_w$  la masse volumique de l'eau [kg/m<sup>3</sup>]
- $M$  la masse molaire de l'eau ( $M = 18 \cdot 10^{-3}$  kg/mol pour  $T \in [20; 25]^\circ C$ )

Cette expression donne la valeur de la dépression capillaire dans le pore lorsque l'humidité relative est égale à  $H_r$ .

L'équation de Laplace exprime l'équilibre hydrostatique de l'eau capillaire dans le pore. La combinaison de cette dernière avec l'équation de Kelvin donne la formule de Kelvin-Laplace (3.9) dans laquelle le ménisque à l'interface liquide/gaz est supposé sphérique.

$$\ln(H_r) = -\frac{2 \cdot \sigma_{l/g} \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho_w \cdot r_{ms}} \quad (3.9)$$

Avec,

- $\sigma_{l/g}$  la tension interfaciale eau liquide/ phase gazeuse
- $r_{ms}$  le rayon du ménisque sphérique

L'ajout de l'hypothèse d'un pore sphérique de rayon moyen r et celle d'un liquide parfaitement mouillant, permet d'écrire la relation suivante :

$$r = -\frac{2 \cdot \sigma_{l/g} \cdot M}{R \cdot T \cdot \ln(H_r)} \quad (3.10)$$

Cette équation permet donc de mettre en relation le rayon moyen (r) du pore et la valeur de l'humidité relative en équilibre avec le liquide condensé dans ce pore. Cette équation de Kelvin-Laplace est à la base de la méthode B.J.H. qui permet l'étude de la mésoporosité à partir des isothermes d'adsorption-désorption. Cette méthode est explicitée dans la partie relative à la description des essais (5).

### 3.4.3.2 Les isothermes de sorption de vapeur d'eau

Pour une température donnée, la quantité d'eau adsorbée par un matériau augmente avec l'humidité relative. Le matériau va retenir une certaine quantité d'eau sous forme adsorbée, mais également sous forme condensée. Les isothermes de sorption sont donc les courbes qui, à température donnée, donnent la valeur de la teneur en eau à l'équilibre du matériau en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant.

«Ces isothermes traduisent donc l'interaction eau/surface solide sur tout le domaine d'activité de l'eau. Elles permettent donc de quantifier les phénomènes de sorption de vapeur d'eau si importante au cours de la vie d'une structure.» [19]

## 3.5 Phénomène de séchage

Cette section a été rédigée sur base des thèses de doctorat d'A.Léonard [27] et de P.Gerard [28].

### 3.5.1 Définitions

Le séchage est un processus au cours duquel un solvant est extrait d'un matériau par vaporisation puis élimination de la phase gazeuse formée. Le solvant considéré ici est l'eau et l'énergie nécessaire à sa vaporisation est apportée sous la forme d'un flux d'air chaud. L'air chaud joue également le rôle de transport pour évacuer la phase gazeuse produite.

#### 3.5.1.1 L'air humide

L'air humide est composé d'un mélange de vapeur d'eau et d'air sec. La teneur en humidité peut être exprimée via différentes variables telles que l'humidité relative (HR) ou la pression partielle en vapeur d'eau. L'humidité relative vaut le rapport entre la pression partielle en vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à température fixée.

$$H_r = \frac{P_v}{P_v^{sat}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.11)$$

Une caractéristique importante de l'air est sa température humide  $^7T_h$ . Cette température est définie comme «la température d'équilibre évaporatoire dynamique indiquée par un thermomètre dont le bulbe est entouré d'une mèche de coton humidifiée» [27]. Sa valeur est déterminée grâce au diagramme psychométrique placé à l'annexe E.

### 3.5.2 Cinétique de séchage

Le dispositif permet d'enregistrer la masse de l'échantillon à intervalle régulier et de tracer la courbe de perte de masse en fonction du temps. L'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps permet de mettre en évidence différentes périodes de séchage, et ce en fonction de la courbure de la courbe. La première étape est linéaire alors que la seconde est non linéaire.

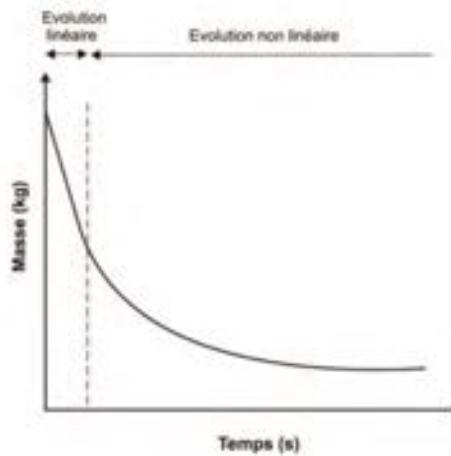


FIGURE 3.4 – Évolution théorique de la masse en fonction du temps (image extraite de [28])

La variation de la masse permet de déterminer les courbes de séchage qui représentent l'évolution la teneur en eau<sup>8</sup>, et non plus la masse, en fonction du temps.

7. Appelée également température de bulbe humide.

8. Teneur en eau sur base de la masse sèche.

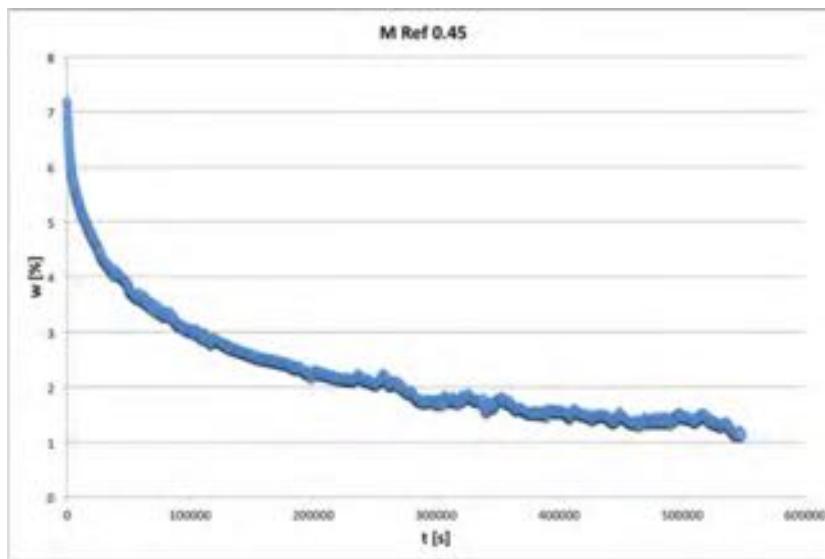


FIGURE 3.5 – Courbe de séchage

Les courbes de Krischer et de vitesse de séchage peuvent être tracées sur base des résultats. Ces deux courbes représentent respectivement l'évolution du flux ( $\bar{q}$  en  $[kg/m^2s]$ ) en fonction de la teneur en eau ou du temps. Si le matériau ne subit pas de déformations suite au séchage<sup>9</sup>, le flux obtenu est proportionnel à la vitesse de séchage (N en  $[kg/s]$ ).

$$\bar{q} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{A} \cdot N \quad [kg/m^2s] \quad (3.12)$$

Avec,

- $A$  la surface d'échange de l'échantillon  $[m^2]$
- $m$  la masse de l'échantillon  $[kg]$
- $N$  la vitesse de séchage  $[kg/s]$

Notons que si le matériau subit un retrait lors de cet essai, la surface externe change en fonction du temps.

### 3.5.2.1 Courbes de Krischer

Les courbes de Krischer (voir Figure 3.6) permettent d'analyser le comportement du matériau pendant le séchage et d'identifier 3 phases de la cinétique de désaturation du matériau (sur la courbe théorique) : une période de préchauffage (ou montée en température), une période à flux constant et une période à flux décroissant.

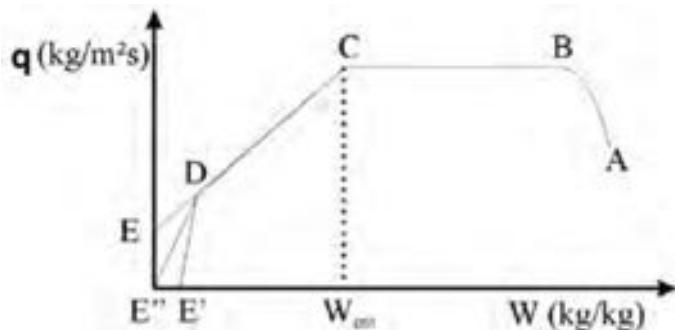


FIGURE 3.6 – Courbe théorique de Krischer (image extraite de [27])

9. Cette hypothèse doit être vérifiée ultérieurement.

## La montée en température

Cette phase peut être vue comme une période d'adaptation de l'échantillon vis-à-vis des nouvelles conditions appliquées. Lors de cette période, le flux de séchage augmente ainsi que la température du matériau. La température augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur de la température humide<sup>10</sup> ( $T_h$ ). Il s'agit de la zone A-B sur la figure 3.6. Cette période est habituellement courte comparativement au temps de séchage complet.

## Période à flux constant

Cette phase, illustrée par le palier B-C, représente le départ de l'eau liquide à flux constant (noté  $\bar{q}_{cst}$ ). La température reste donc constante et égale à la température humide. Cette période à flux constant se poursuit tant que le solide est capable de fournir de l'eau pour alimenter le film de surface. Le flux de chaleur correspondant à cette période est également constant.

L'hypothèse faite ici est l'existence d'une couche limite à la surface de l'échantillon. Ce film d'eau régit les échanges de vapeur et de chaleur entre l'échantillon et l'air et l'atmosphère. Pendant cette phase, la couche limite est considérée comme saturée en permanence et les transferts sont principalement fonction des conditions externes (la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air).

## Phase de décroissance

Lorsque la quantité d'eau liquide n'est plus suffisante pour alimenter la vaporisation, le flux commence à diminuer alors que la température augmente progressivement pour passer de la température humide  $T_h$  à la température de l'air chaud ( $T_{air}$ ). Lors de cette phase, ce sont les conditions de transfert interne qui deviennent le facteur limitant.

Le flux de séchage  $\bar{q}$  peut être exprimé comme le produit du coefficient de transfert de masse  $h_m$  et de la différence de masse volumique de la vapeur d'eau entre l'atmosphère et l'échantillon (potentiel moteur au transfert).

$$\bar{q} = h_m \cdot (\rho_{\nu,éch}^{\Gamma} - \rho_{\nu,air}) \quad (3.13)$$

Avec,

- $\rho_{\nu,éch}^{\Gamma}$  la masse volumique de la vapeur d'eau en paroi de l'échantillon
- $\rho_{\nu,air}$  la masse volumique de la vapeur d'eau de l'air
- $h_m$  le coefficient de transfert de masse

Le flux de chaleur  $\bar{t}$  de la frontière vers l'extérieur s'écrit :

$$\bar{t} = L \cdot \bar{q} - h_t \cdot (T_{air} - T_{éch}^{\Gamma}) \quad (3.14)$$

Avec,

- $T_{éch}^{\Gamma}$  la température de l'air en paroi de l'échantillon
- $T_{air}$  la température de l'air ambiant
- $h_t$  le coefficient de transfert de chaleur
- $L$  la chaleur latente de vaporisation (=2500  $kJ/kg$ )

«Ces coefficients de transfert caractérisent les échanges dans la couche limite.» [28]

10. Fonction des conditions du milieu

### 3.5.2.2 La classification de Sherwood

En 1936, Sherwood a proposé une classification des courbes de Krischer en fonction de la résistance aux transferts (voir Figure 3.7).

La courbe B correspond aux séchages contrôlés par des limitations intragranulaires. Pour ce type de courbe, le palier à flux constant (zone B-C) n'est pas toujours présent. La courbe D quant à elle illustre le cas d'un séchage où les transferts sont limités aux transferts externes dans la couche limite.

La courbe A est un mixte, la décroissance linéaire correspond à une zone contrôlée par les résistances externes au transfert tandis que la seconde décroissante est similaire à celle de la courbe B et illustre la présence de limitations intergranulaires en fin de séchage.

Finalement, la courbe C illustre le comportement d'un processus de séchage où le front de séchage se retire. C'est d'abord la diffusion liquide qui est limitante et à la fin du séchage c'est la diffusion de la vapeur d'eau qui le devient.

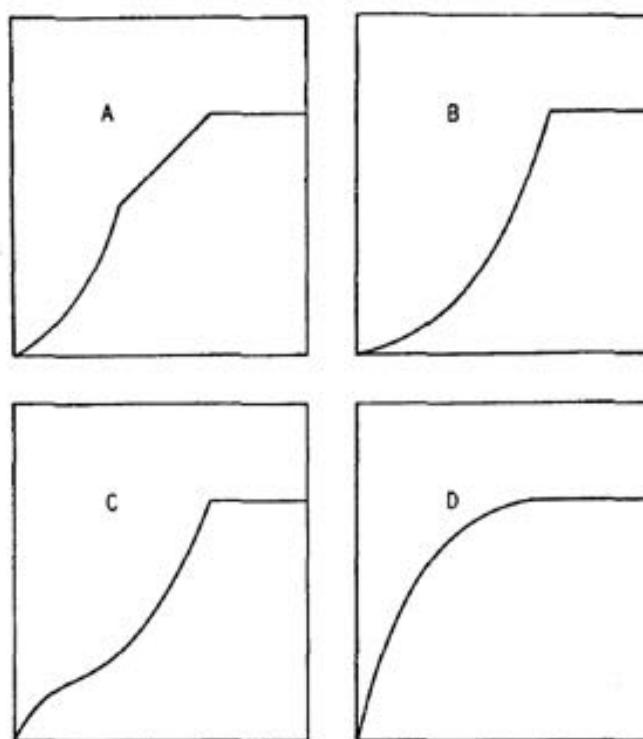


FIGURE 3.7 – Classification de Sherwood des courbes de flux en fonction de la teneur en eau (image extraite de [27])

### 3.5.2.3 L'évolution de la température

La température à la surface de l'échantillon augmente progressivement de la température de stockage jusqu'à la température humide. La température de surface reste alors constante<sup>11</sup> pendant toute la phase à flux constant. Une fois que la décroissance du flux commence, la température augmente jusqu'à atteindre la température de l'air (l'agent séchant) notée  $T_{air}$ . L'évolution théorique de la température est représentée à la figure 3.8. La température intérieure varie quasiment de la même manière, mais avec une augmentation moins rapide au cœur du matériau de par les difficultés de transfert de chaleur.

11. Si le séchage ne se produit pas dans des conditions isenthalpiques, la température augmente en permanence (absence de palier).

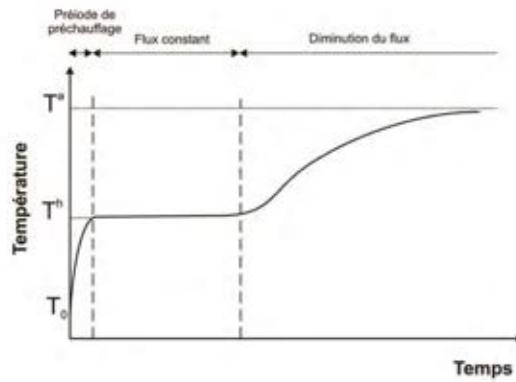


FIGURE 3.8 – Évolution de la température de surface lors du séchage convectif (image extraite de [28])

**Deuxième partie**

**Programme expérimental**

## Chapitre 4

# Matériaux utilisés

Les 5 ciments utilisés dans le cadre de ce travail de fin d'études ont été choisis parmi ceux des projets CEMCALC I [1] et CEMCALC II [2] réalisés en partenariat par le CRIC, le CSTC et l'Université de Liège. Ces deux projets s'inscrivent dans une optique environnementale. Le but est de substituer une partie du clinker Portland via l'utilisation d'additions cimentaires. En effet, le processus de production de clinker produit une grande quantité de  $CO_2$  et consomme une quantité importante d'énergie.

Les éléments de substitutions les plus souvent employés sont les cendres volantes et le laitier de haut fourneau. Cependant, l'industrie sidérurgique est actuellement en déclin en Belgique alors que les fillers calcaires sont présents en abondance en Wallonie. Le projet CEMCALC a donc pour but d'étudier le comportement de ciments ternaires plus riches, que les ciments courants, en fillers calcaires. Cette composition est illustrée pour le projet CEMCALC II à la Figure 4.1.

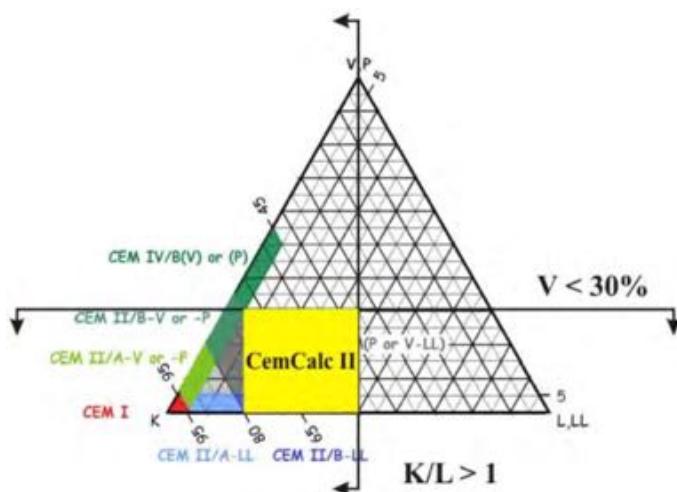


FIGURE 4.1 – Diagramme ternaire K-V-L (image extraite de [2])

Le projet CEMCALC I étudie des ciments ternaires composés de clinker, de fillers calcaires et de laitier de haut fourneau tandis que le CEMCALC II s'intéresse lui à des ciments ternaires de clinker, fillers calcaires et de cendres volantes.

**Remarque :** Les caractéristiques exprimées ci-dessous ne sont pas le résultat des investigations réalisées lors de ce travail, mais bien les résultats obtenus dans le cadre des projets.

Le ciment de référence utilisé est un ciment de type CEM I 52.5 R HES. Deux des quatre ciments proviennent du projet CEMCALC I tandis que les deux derniers sont issus du projet CEMCALC II. Il s'agit de ciments dont les constituants ont été pré-broyés industriellement.

	Clinker [%]	Laitier de haut fourneau [%]	Cendres volantes [%]	Filler calcaire [%]
<b>CEM I 52.5 R HES</b>	100	0	0	0
<b>10 S</b>	55	10	0	35
<b>30 S</b>	35	30	0	35
<b>10 V</b>	55	0	10	35
<b>30 V</b>	35	0	30	35

TABLE 4.1 – Composition des ciments choisis

Le choix des ciments n'est pas fait de manière anodine. En effet, à l'exception du ciment de référence, tous les autres ciments sont constitués du même pourcentage en fillers calcaires ceci ayant pour but de faciliter l'analyse de l'influence des additions de type II. Le choix des pourcentages a été effectué de telle manière qu'il permet d'étudier l'influence du type d'addition et de sa teneur.

Le choix s'est porté sur 4 rapports E/C différents, 2 pour les mortiers et 2 pour les pdc. Ce choix de rapport permet de tester d'une part l'influence du rapport E/C et d'autre part l'influence du sable via le rapport E/C charnière de 0.45.

Type	E/C	
<b>Mortier</b>	<b>0.45</b>	0.50
<b>Pdc</b>	0.40	<b>0.45</b>

TABLE 4.2 – Rapports E/C choisis

Les matériaux cimentaires sont des matériaux évolutifs, les réactions d'hydratations se poursuivent à très long terme. Ceci est d'autant plus vrai que nos ciments contiennent des cendres volantes voir des matériaux aux propriétés hydrauliques latentes. La réaction d'hydratation produit des CSH qui ont notamment tendance à diminuer la porosité du matériau. Ces modifications du réseau poreux peuvent modifier les résultats des essais entrepris.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, une hypothèse relativement forte est formulée. Celle-ci est que le temps de maturation est suffisamment long, et que bien que les réactions ne soient pas finies, ces réactions sont assez développées que pour éviter une modification fondamentale de la porosité. En résumé, cette hypothèse implique que la modification de la microstructure devient négligeable après le délai de conservation attendu (au moins 2 mois pour les mélanges à base de laitier et au moins 3 pour les cendres volantes).

## 4.1 Ciment de référence

Les informations relatives au ciment de référence sont extraites du projet CEMCALC II [2].

Le ciment utilisé comme référence est le ciment CEM I 52.5 R HES. La dénomination CEM I signifie qu'il est composé d'au moins 95 % de clinker Portland. Il s'agit d'un ciment de classe de résistance 52.5, c'est à dire que sa résistance<sup>1</sup> à 28 jours est d'au moins 52.5 MPa, avec une résistance initiale élevée (R). La dénomination HES signifie qu'il s'agit d'un ciment à haute résistance à court terme<sup>2</sup>.

1. Cette résistance est calculée sur un prisme de mortier normalisé.

2. Sa résistance à 1 jour est supérieure à 20 MPa.

**Masse volumique :**  $3.15 \text{ g/cm}^3$

**Surface spécifique Blaine :**  $4930 \text{ cm}^2/\text{kg}$

**Granulométrie laser :**

$< 8 \mu\text{m}$  : 43.87 %

$< 32 \mu\text{m}$  : 96.13%

Diamètre particulier	$\mu\text{m}$
$d_{10}$	1.7
$d_{20}$	3.2
$d_{50}$	9.4
$d_{80}$	18.1
$d_{90}$	23.2
$d_{99}$	34.7

TABLE 4.3 – Diamètres caractéristiques

La composition chimique du ciment de référence est reprise en annexe. Il ne s'agit peut-être pas de la composition exacte étant donné que le lot du ciment utilisé n'est pas défini. Cependant, les résultats du rapport CEMCALC II [2] indiquent que les différences entre les lots sont de l'ordre du dixième de pour cent.

De manière générale, le ciment de référence est composé d'environ :

- 62 – 63 % de  $\text{CaO}$
- 18 – 19 % de  $\text{SiO}_2$
- 5 – 6 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 4 – 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 2 – 3 % de  $\text{SO}_3$

L'analyse minéralogique<sup>3</sup> qui a été effectuée par DRX indique que notre ciment de référence contient un mélange de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), d'hémi-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) et d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). Les autres phases, habituelles, présentent dans le ciment sont le  $\text{C}_3\text{S}$ , le  $\text{C}_2\text{S}$ , le  $\text{C}_3\text{A}$ , le  $\text{C}_4\text{AF}$  le  $\text{CaO}$ , le  $\text{SiO}_2$ , l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Notons aussi la présence de 2 phases mineures, à savoir le  $\text{CaO}$  et le  $\text{MgO}$ . La référence contient donc logiquement les phases majeures du clinker ( $\text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S}, \text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ).

## 4.2 Ciment à base de laitier de haut fourneau

Les informations relatives au ciment à base de laitier de haut fourneau sont extraites du projet CEMCALC I [1].

Cette section est présentée en 2 sous parties, chacune dédiée à une certaine proportion de constituants. Les ciments utilisés sont les CEM 10 et CEM 12. Le CEM 10 est composé de 10% de laitier de haut fourneau, 55% de clinker et de 35 % de filler calcaire alors que le CEM 12 est lui constitué de 30% de laitier de haut fourneau, 35 % de clinker et de 35% de filler calcaire.

3. Le diffractogramme obtenu est placé dans l'annexe I.1.2

#### 4.2.0.4 CEM 10

Les principales caractéristiques de la composition sont reprises ci-dessous.

**Masse volumique** :  $2.94 \text{ g/cm}^3$

**Surface spécifique Blaine** :  $4260 \text{ cm}^2/\text{kg}$

**Granulométrie laser** :

< **8  $\mu\text{m}$**  : 38.93 %

< **32  $\mu\text{m}$**  : 80.77%

L'analyse chimique complète des deux ciments à base de laitier sélectionnés est placée dans l'annexe I.2.1.

Le tableau 4.4 reprend la teneur en constituant du ciment.

Nomenclature		Teneur	Teneur	Teneur en	Teneur
CEMCALC	TFE	en clinker [%]	en cendre [%]	filler calcaire [%]	en laitier [%]
<b>CEM 10</b>	<b>10 S</b>	55	0	35	10

TABLE 4.4 – Teneur en constituants du CEM 10 [1]

Les résultats de l'analyse minéralogique sont placés dans l'annexe I.2.1.

#### 4.2.0.5 CEM 12

**Masse volumique** :  $2.88 \text{ g/cm}^3$

**Surface spécifique Blaine** :  $4420 \text{ cm}^2/\text{kg}$

**Granulométrie laser** :

< **8  $\mu\text{m}$**  : 39.32 %

< **32  $\mu\text{m}$**  : 81.17%

Le tableau 4.5 reprend la teneur en constituant du ciment.

Nomenclature		Teneur	Teneur	Teneur en	Teneur
CEMCALC	TFE	en clinker [%]	en cendre [%]	filler calcaire [%]	en laitier [%]
<b>CEM 12</b>	<b>30 S</b>	35	0	35	30

TABLE 4.5 – Teneur en constituants du CEM 12 [1]

Les résultats de l'analyse minéralogique sont placés dans l'annexe I.2.1.

### 4.3 Ciment à base de cendres volantes

Les informations relatives au ciment à base de laitier de haut fourneau sont extraites du projet CEMCALC II [2].

Le choix des ciments s'est arrêté sur les CEM 10 et CEM 12. Le CEM 10 est composé de 10% de cendres volantes, 55% de clinker et de 35 % de filler calcaire alors que le CEM 12 est lui constitué de 30% de cendres volantes, 35 % de clinker et de 35% de filler calcaire.

La notation v2 indique que les cendres volantes utilisées sont des cendres volantes thermiques de combustion classique de type A provenant d'Allemagne. Ces cendres sont constituées à plus de 50% de  $\text{SiO}_2$  dont quasiment 40% de silice réactive. Il s'agit de cendres volantes de type siliceux étant donné que leur teneur en  $\text{CaO}$  réactive est inférieure à 10 % entraînant par conséquent des propriétés pouzzolaniques.

#### 4.3.0.6 CEM 10 v2

Les principales caractéristiques de cette composition sont :

**Masse volumique** :  $2.83 \text{ g/cm}^3$

**Surface spécifique Blaine** :  $4440 \text{ cm}^2/\text{kg}$

**Granulométrie laser** :

**< 8  $\mu\text{m}$**  : 42.15 %

**< 32  $\mu\text{m}$**  : 86.08%

L'analyse chimique de ce ciment (et du suivant) est reprise dans l'annexe I.3.1. «La teneur en chlорure dans ce ciment, ainsi que dans le CEM 12 v2, est bien inférieure au seuil maximal de 0.10 % imposé par la norme *NBN B12-110*.»

Le tableau 4.6 reprend la teneur en constituant du ciment.

Nomenclature		Teneur	Teneur	Teneur en	Teneur
CEMCALC	TFE	en clinker [%]	en cendre [%]	filler calcaire [%]	en laitier [%]
<b>CEM 10 v2</b>	<b>10 V</b>	55	10	35	0

TABLE 4.6 – Teneur en constituants du CEM 10 v2 [2]

Les résultats de l'analyse minéralogique sont placés dans l'annexe I.3.2.

#### 4.3.0.7 CEM 12 v2

Les caractéristiques sont :

**Masse volumique** :  $2.65 \text{ g/cm}^3$

**Surface spécifique Blaine** :  $3960 \text{ cm}^2/\text{kg}$

**Granulométrie laser** :

**< 8  $\mu\text{m}$**  : 39.22 %

**< 32  $\mu\text{m}$**  : 79.88 %

«La différence de finesse entre le CEM 10 v2 et le CEM 12 v2 n'est pas assez grande pour avoir un effet marqué sur l'évaluation des performances des ciments. Le critère de la finesse n'est donc pas prépondérant dans les différences de comportements des ciments à base de cendres de combustion CV2.»[2]

Le tableau 4.7 reprend la teneur en constituant du ciment.

Nomenclature		Teneur	Teneur	Teneur en	Teneur
CEMCALC	TFE	en clinker [%]	en cendre [%]	filler calcaire [%]	en laitier [%]
<b>CEM 12 v2</b>	<b>30 V</b>	35	30	35	0

TABLE 4.7 – Teneur en constituants du CEM 10 v2 [2]

Les résultats de l'analyse minéralogique sont placés dans l'annexe I.3.2.

## 4.4 Type d'échantillon

Ces ciments sont utilisés pour fabriquer des mortiers et des pdc. Le terme "béton" est souvent employé alors que l'étude expérimentale porte sur des mortiers et des pâtes de ciment durcies (notées Pdc). Le parallèle avec le béton peut néanmoins facilement être fait étant donné que le rôle

des granulats dans les phénomènes d'écoulement multiphasiques est négligeable vis-à-vis de celui de la pâte de ciment.

L'avantage des mortiers et des pdc sur le béton est sans aucun doute l'absence des granulats. En effet, certains des essais réalisés nécessitent des échantillons de faibles dimensions difficilement exploitables sur un béton (taille du granulat  $\cong$  taille de l'échantillon).

La fabrication de ces échantillons est explicitée au point 4.6 de ce travail.

A noter que les mortiers réalisés ont, approximativement, une composition en volume de :

**58 % de sables**

**22 % de pdc**

**20 % de vides**

Cette composition est déterminée sur base du volume d'un mélange complet en supposant le matériau comme homogène et en prenant une valeur moyenne de la porosité égale à 20 % en volume.

## 4.5 Nomenclature utilisée

La nomenclature utilisée dans la suite de ce travail est composée de différentes parties. La première partie du nom est fonction du type d'élément considéré à savoir une pâte de ciment durcie (P) ou un mortier (M). Vient ensuite la teneur en addition de type II (en pourcentage) du ciment lorsque celle-ci en contient ( 10 ou 30 %). Ce pourcentage est bien évidemment suivi de l'addition en question, S s'il s'agit de laitier de haut fourneau et V lorsqu'il s'agit de cendres volantes siliceuses. S' il s'agit du ciment de référence (CEM I 52.5 R HES), l'abréviation choisie est Ref. La nomenclature se termine par la valeur du rapport E/C du mélange effectué.

Afin d'éviter toute méprise, le tableau ci-dessous reprend toutes les nomenclatures possibles (à l'exception du rapport E/C<sup>4</sup>). Le nom utilisé dans le projet CEMCALC (I ou II) est également repris dans le tableau.

Dénomination	Type	Pourcentage d'addition	Addition	CEMCALC
<b>M Ref</b>	Mortier	0 %	Référence	CEM I 52.5 R HES
<b>P Ref</b>	Pdc	0 %	Référence	CEM I 52.5 R HES
<b>M 10 S</b>	Mortier	10 %	Laitier de haut fourneau	CEM 10 (I)
<b>P 10 S</b>	Pdc	10 %	Laitier de haut fourneau	CEM 10 (I)
<b>M 30 S</b>	Mortier	30 %	Laitier de haut fourneau	CEM 12 (I)
<b>P 30 S</b>	Pdc	30 %	Laitier de haut fourneau	CEM 12 (I)
<b>M 10 V</b>	Mortier	10 %	Cendres volantes	CEM 10 v2 (II)
<b>P 10 V</b>	Pdc	10 %	Cendres volantes	CEM 10 v2 (II)
<b>M 30 V</b>	Mortier	30 %	Cendres volantes	CEM 12 v2 (II)
<b>P 30 V</b>	Pdc	30 %	Cendres volantes	CEM 12 v2 (II)

TABLE 4.8 – Nomenclature

Un exemple complet de nomenclature est illustré afin d'évacuer les dernières zones d'ombres que le lecteur pourrait ressentir. Un mortier fabriqué à base de ciment et de cendres volantes dont les

4. Afin de ne pas allonger inutilement la liste.

proportions sont les suivantes 10% de cendres volantes, 55% de clinker et 35 % de fillers calcaires, et dont le rapport E/C choisi est de 0.45, est noté  $M 10 V 0.45$ .

## 4.6 Réalisation des échantillons

Les échantillons ont été réalisés durant le premier quadrimestre afin qu'ils puissent rester sous eau pendant au moins 2 à 3 mois pour que la microstructure ait le temps de se développer correctement étant donné que les ciments contiennent soit du laitier de haut fourneau ou des cendres volantes. Le mode opératoire suivi pour leur confection est celui explicité dans la norme EN 196-1 [29]. Ce chapitre va donc être, en grande partie, inspiré par cette norme. Quelques précisions sur la réalisation des Pdc sont également apportées.

La réalisation des échantillons a commencé le 9 octobre 2014 et le dernier a été démoulé le 12 décembre 2014. Les premiers échantillons réalisés sont ceux à base de cendres volantes pour qu'il puisse rester au minimum 3 mois sous eau tout en s'assurant que ceux à base de laitier sont conservés au moins 2 mois sous eau.

### 4.6.1 Réalisation du mortier

#### 4.6.1.1 Composition du mortier

Les proportions en masse des constituants du mortier sont les suivantes :  $(450 \pm 2)$  g de ciment,  $(1350 \pm 5)$  g de sable normalisé (voir Figure 4.2) et la quantité d'eau varie en fonction du rapport E/C considéré ( $(225 \pm 1)$  g si  $E/C = 0.5$  et  $(202.5 \pm 1)$  g si  $E/C = 0.45$ ). En ce qui concerne les Pdc, les proportions en masse sont les suivantes :  $(450 \pm 2)$  g de ciment et  $(225 \pm 1)$  g d'eau si  $E/C = 0.5$  ( $(180 \pm 1)$  g si  $E/C = 0.4$ ).



FIGURE 4.2 – Sable normalisé

#### 4.6.1.2 Réalisation du mortier

Le mode opératoire employé est le suivant :

- Peser le ciment et l'eau au moyen de la balance de précision B.1.1.
- Introduire toute l'eau dans le bol.
- Ajouter l'entièreté du ciment.
- Mélanger, avec le malaxeur B.2, pendant 30 secondes à la vitesse 1.
- Ajouter le sable normalisé pendant 30 secondes (en continu) en laissant le malaxeur tourné sur la vitesse 1.
- Continuer à mélanger pendant 30 secondes à la vitesse 2.

- Arrêter le malaxeur pendant 90 secondes :
  - Pendant les 30 premières secondes, enlever le mortier des bords et du fond et replacer au centre à l'aide d'une spatule.
  - Pendant les 60 secondes restantes, couvrir le bol avec un drap humide.
- Reprendre le malaxage pendant 60 seconds à vitesse 2.

**Remarque :** Le mode opératoire suivi pour la réalisation des pâtes de ciment est identique à celui des mortiers excepté l'étape d'ajout du sable.

#### 4.6.1.3 Réalisation des éprouvettes

Les échantillons sont réalisés dans les moules servant à effectuer les barrettes 40x40x160 mm mais sans placer les intercalaires. Le résultat obtenu est donc un parallélépipède rectangle de (160x140x $\pm$ 40) mm (voir Figure 4.3).



FIGURE 4.3 – Moule

- Fixer le moule et sa hausse sur la table à chocs (voir Figure 4.4).
- Placer la première couche dans le moule à l'aide d'une spatule.
- Lisser la couche à l'aide de la spatule.
- Effectuer 60 secousses en 60 secondes via la table à chocs (voir Annexe B.6).
- Introduire la seconde couche.
- Étaler à l'aide de la spatule.
- Effectuer 60 secousses en 60 secondes via la table à chocs.
- Retirer le moule de sa fixation.
- Enlever la hausse puis araser le surplus de mortier.



FIGURE 4.4 – Moule fixé sur la table à chocs

#### 4.6.1.4 Conservation des éprouvettes

Après confection, les échantillons sont placés pendant 24 heures dans la chambre humide (B.3). Les échantillons sont ensuite démoulés, marqués et placés sous eau dans cette même chambre humide.

L'eau utilisée est de l'eau du robinet dont la température est conditionnée par celle de la chambre humide à savoir  $21^{\circ}C$ . Les échantillons contenant des cendres volantes et ceux contenant du laitier de hauts fourneaux sont placés dans des bacs de conservation distincts.

# Chapitre 5

## Description des essais

### 5.1 Introduction

Ce chapitre recense l'ensemble des essais réalisés lors de ce TFE. Il y a deux grands types d'essais : les essais "classiques" et les essais "non-conventionnels". Les essais "classiques" jouent le rôle de variables d'entrée (de référent) alors que les "non conventionnels" jouent celui de variables de sortie.

L'objectif est de déterminer si les essais peu courants permettent une meilleure caractérisation de la microstructure des matériaux et notamment des matériaux ternaires.

**Essais "classiques" :**

- Absorption par capillarité
- Absorption par immersion
- Diffusion des chlorures en régime stationnaire
- Perméabilité à l' $O_2$
- Adsorption-Désorption statique

**Essais "non-conventionnels" :**

- Adsorption-Désorption dynamique
- Séchage convectif

Les essais peuvent être réalisés sur plusieurs types d'échantillons : des mortiers, des Pdc ou encore sur les deux.

Le premier essai exposé ici est celui de l'absorption par capillarité suivie d'un essai d'absorption d'eau par immersion, et ce sur le même échantillon.

L'essai de diffusion aux chlorures réalisé est l'essai en régime stationnaire consistant à placer un disque d'épaisseur réduite entre deux solutions de teneur en chlorure différente et à observer la diffusion de ces ions. Cet essai permet de déterminer le coefficient de diffusion (stationnaire) via la courbe de teneur en ions chlorures obtenue.

La perméabilité intrinsèque du matériau est déterminée grâce à l'essai de perméabilité à l' $O_2$ . Cet essai est réalisé via un perméamètre à charge constante en suivant la méthode dite Cembureau.

Les essais d'adsorption-désorption sont réalisés de manière statique (approche classique) via des chambres d'humidité relative fixée, mais également de manière dynamique via l'utilisation d'un DVS<sup>1</sup>. L'objectif est de savoir si l'emploi du DVS permet d'obtenir des informations supplémentaires, mais également de pouvoir comparer les résultats à ceux de l'essai statique.

---

1. DVS = Dynamic Vapour Sorption

Le dernier type d'essai effectué est un séchage convectif réalisé avec un microsécheur convectif. Cet essai permet de déterminer le coefficient de diffusion sur base du flux de matière déterminé à partir d'une courbe de perte de masse.

Les sections relatives aux différents essais contiennent une description du mode opératoire, des échantillons utilisés ainsi que du type de résultats pouvant être obtenus.

## 5.2 Absorption d'eau par capillarité

### 5.2.1 Principe

L'absorption d'eau par capillarité d'un mortier est déterminée, conformément à la norme EN 13 057, en plaçant une éprouvette préalablement séchée dans un récipient rempli d'eau, de telle manière que le niveau d'eau se situe  $(2 \pm 1) \text{ mm}$  au-dessus de la face inférieure de l'échantillon, et en pesant cedit échantillon à différents laps de temps fixés. Ces mesures permettent de déterminer la prise de masse de l'échantillon due à la quantité d'eau absorbée par capillarité dans notre éprouvette.

### 5.2.2 Échantillons

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes prismatiques, obtenues par sciage, de  $\pm (40 \times 40 \times 160) \text{ mm}$ . Les dimensions réelles des nos éprouvettes sont reprises à l'annexe C.1.

Les éprouvettes sont ensuite conservées sous eau dans une chambre humide de température de  $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$  et d'humidité relative supérieure à 90%.

Au cours de cet essai, toutes les compositions sont testées et ce pour les deux rapports E/C des mortiers et des Pdc.

### 5.2.3 Mode opératoire

Le mode opératoire explicité ci-dessous est un résumé de celui décrit dans la norme [30].

Placer l'éprouvette dans une étude à  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$  pendant minimum 7 jours<sup>2</sup> et en tirer la masse initiale  $m_0 \text{ [g]}$ . Placer ensuite les éprouvettes sur des supports permettant de surélever leur face inférieure vis-à-vis du fond du récipient (éprouvettes placées sur une petite face).

Remplir le récipient d'eau de telle manière que le niveau d'eau soit au-dessus de la face inférieure de l'échantillon d'une hauteur de  $(2 \pm 1) \text{ mm}$ . Une fois cette opération effectuée, fermer le tout d'un couvercle.

Peser les éprouvettes partiellement immergées après  $[5 ; 10 ; 15 ; 30 ; 45] \text{ min}$  et  $[1 ; 2 ; 3 ; 6 ; 24] \text{ h}$  afin d'obtenir les masses  $m_i \text{ [g]}$  et de pouvoir calculer le coefficient d'absorption d'eau par unité de surface  $Ca_t$ , le coefficient de sorption et le taux de saturation. Les points de mesure cités ci-dessus sont les points minimums à déterminer. En réalité l'essai se poursuit jusqu'à obtention du palier afin de connaître la quantité d'eau maximale absorbable par capillarité.

### 5.2.4 Résultats

L'absorption d'eau par capillarité au temps  $t$ <sup>3</sup>, après immersion partielle, peut être déterminée via la masse obtenue par pesée au temps correspondant [16].

$$Ca_t = \frac{m_t - m_0}{A} \quad [kg/m^2] \quad (5.1)$$

2. Jusqu'à masse constante, ie., jusqu'à obtenir une variation de masse inférieure à 0.2% entre 2 pesées successives de deux heures.

3. Ici,  $t = \text{temps d'immersion}$

Avec,

- $Ca_t$  le coefficient d'absorption d'eau par unité de surface [ $kg/m^2$ ]
- $m_t$  la masse de l'éprouvette au temps  $t$  [ $kg$ ]
- $m_0$  la masse initiale de l'éprouvette (à la sortie de l'étuve) [ $kg$ ]
- $A$  la surface de contact de l'éprouvette avec l'eau [ $m^2$ ]

Le coefficient de sorption, noté  $S$ , est déterminé via la pente de la droite obtenue en traçant le graphique de  $Ca_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$ . La courbe obtenue, correspondant à la cinétique d'absorption, est composée de 3 parties distinctes [16]. La première et la deuxième partie de la courbe représentent respectivement le remplissage des capillaires des plus importants aux plus fins. La pente décroissante de cette courbe indique que plus le temps passe (plus l'essai avance), plus les capillaires concernés par l'absorption d'eau sont fins [26]. Tandis que la dernière partie, correspondant à l'asymptote horizontale, représente le moment où la remontée capillaire est maximale.

Le coefficient de sorption est déterminé en calculant la pente de la partie linéaire du coefficient d'absorption [31]. En pratique, la durée considérée est choisie en fonction de l'allure des graphiques obtenus<sup>4</sup>. La pente est déterminée dans la partie linéaire initiale de la courbe.

$$S = \frac{\Delta Ca_t}{\Delta \sqrt{t}} \quad [kg/m^2/h^{1/2}] \quad (5.2)$$

Le taux de saturation de l'échantillon en fonction du temps peut également être obtenu, et ce via l'équation suivante :

$$\tau = \frac{m_t - m_0}{m_{sat} - m_0} \quad [-] \quad (5.3)$$

Avec,

- $\tau$  le taux de saturation
- $m_t$  la masse au temps  $t$  [ $kg$ ]
- $m_0$  la masse «sèche» (à la sortie de l'étuve) [ $kg$ ]
- $m_{sat}$  la masse saturée après conservation sous eau [ $kg$ ]

## 5.3 Absorption d'eau par immersion

### 5.3.1 Principe

L'essai d'absorption d'eau par immersion à pression atmosphérique est employé pour donner une image de la porosité d'un mortier. La porosité déterminée correspond aux pores accessibles à l'eau via des mouvements capillaires [32].

L'absorption d'eau par immersion est la quantité d'eau présente dans le mortier après une immersion dans l'eau jusqu'à masse constante. L'échantillon est ensuite séché dans une étuve à 105 °C jusqu'à obtention d'une masse constante. L'absorption est exprimée en % de la masse sèche<sup>5</sup> [33].

### 5.3.2 Échantillons

Les échantillons utilisés pour cet essai sont ceux qui ont été employés pour l'essai d'absorption d'eau par capillarité. À noter qu'il est important de procéder d'abord à l'essai d'absorption par capillarité étant donné que celle par immersion est plus «agressive» pour l'échantillon de par le

4.  $Ca_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$

5. Ici, masse sèche = masse constante à la sortie de l'étuve à 105 °C

passage à une étuve à 105 °C.

Au cours de cet essai, toutes les compositions sont testées et ce pour les deux rapports E/C des mortiers et des Pdc.

### 5.3.3 Mode opératoire

Le mode opératoire explicité ci-dessous est un résumé de celui décrit dans la norme [34].

Déterminer la masse sous eau de l'échantillon ( $m_{eau}$ ) déterminée par pesée hydrostatique puis la masse dite humide ( $m_h$ ) calculée, après une immersion d'au moins 48 heures, par pesage à l'air.

Finalement, détermination de la masse dite sèche ( $m_s$ ) via l'utilisation de l'étuve à 105 °C. L'échantillon est placé dans l'étuve jusqu'à masse constante<sup>6</sup> ( $m_s$ ). Celle-ci est considérée comme constante lorsque que la variation de masse est inférieure à 0.1% entre deux pesées successives espacées d'au moins 24 h. La période d'étuvage devant au moins être supérieure ou égale à 72 h.

### 5.3.4 Résultats

L'absorption d'eau par immersion, notée  $A$ , est exprimée en pourcentage de la masse sèche et est calculée comme suit :

$$A = \frac{m_h - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.4)$$

Il est également possible de déterminer le volume ( $V$ ), la masse volumique apparente sèche ( $\rho_s$ ) et humide ( $\rho_h$ ) [34] ainsi que la porosité accessible à l'eau ( $\varepsilon_v$ ) [18].

$$V = \frac{m_h - m_{eau}}{\rho_w} \quad [m^3] \quad (5.5)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{V} = \frac{m_s}{m_h - m_{eau}} \cdot \rho_w \quad [kg/m^3] \quad (5.6)$$

$$\rho_h = \frac{m_h}{V} = \frac{m_h}{m_h - m_{eau}} \cdot \rho_w \quad [kg/m^3] \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_v = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_{eau}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.8)$$

Avec,

- $\rho_w$  la masse volumique de l'eau prise égale à 1000  $kg/m^3$

## 5.4 Diffusion des chlorures en régime stationnaire

### 5.4.1 Principe de l'essai

Le principe de cet essai est de disposer un disque de mortier entre deux cellules (voir Figure 5.1) contenant chacune une concentration en chlorures différente. La cellule 1 est composée d'une solution d'eau de chaux et de NaCl tandis que la seconde est composée d'eau de chaux uniquement.

---

6. La masse est déterminée par des pesages effectués toutes les 24 h.

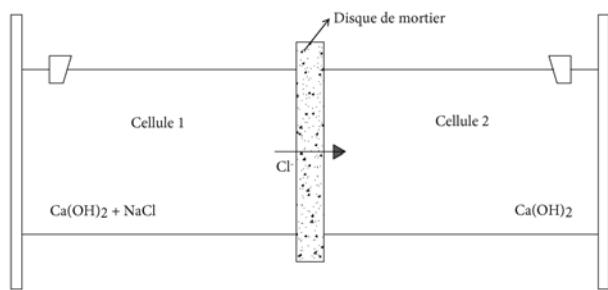


FIGURE 5.1 – Cellule de diffusion en régime stationnaire

De par la différence de concentration en chlorure de part et d'autre du disque, il se crée un gradient de concentration ayant pour conséquence une diffusion des ions chlorures de la cellule 1 vers la cellule 2 [35].

Le calcul du coefficient de diffusion peut donc être effectué sur base de la courbe donnant l'évolution de la concentration en chlorures<sup>7</sup> en fonction du temps. La teneur en ions chlorures est déterminée via un titrage potentiométrique faisant suite à un prélèvement de solution dans la cellule (Annexe F.1).

L'essai effectué est en régime stationnaire, c'est-à-dire que le flux d'ions passant à travers l'échantillon est constant au cours du temps [16]. Il existe une certaine période, en début d'essai, où la concentration en ions chlore dans la cellule 2 reste nulle. Il s'agit de la période dite transitoire, celle-ci correspond au temps nécessaire pour que les premiers ions chlorures aient eu le temps de diffuser à travers l'éprouvette.

#### 5.4.2 Cellules de diffusion

Les cellules de diffusion sont composées de deux cylindres en plexiglas entre lesquels un disque de mortier est scellé. Le disque est fixé au cylindre en plexiglas à l'aide d'une résine polymérique<sup>8</sup> et d'un durcisseur<sup>9</sup> de la marque *Ciba*. Afin d'éviter toute perte d'ions chlorure, via une diffusion de ceux-ci vers le milieu extérieur, les parties de l'éprouvette exposées à l'air libre sont recouvertes d'une résine époxy<sup>10</sup> afin de les rendre imperméables[16].

La solution contenue dans la cellule est composée d'eau saturée en chaux (3 g/l) et de NaCl de concentration 3 M tandis que la cellule 2 est exclusivement composée d'eau saturée en chaux. Les cellules sont complètement remplies afin de s'assurer que le disque est parfaitement immergé.

À noter que pour cet essai, les échantillons sont préalablement saturés en eau de chaux afin que la diffusion puisse se faire aisément dans la phase liquide.

#### 5.4.3 Échantillons

Les 5 compositions de mortier pour le rapport E/C de 0.45 sont testées ainsi que la composition dite de référence pour le rapport E/C de 0.5 afin de pouvoir comparer l'influence de ce dit rapport.

7. L'évolution de la teneur en chlorures dans la cellule, qui en était initialement dépourvue, est suivie au cours du temps.

8. *ARALDITE PY 340-2* 100g

9. *HARDENER HY 850* 65g

10. La résine est appliquée en deux couches.

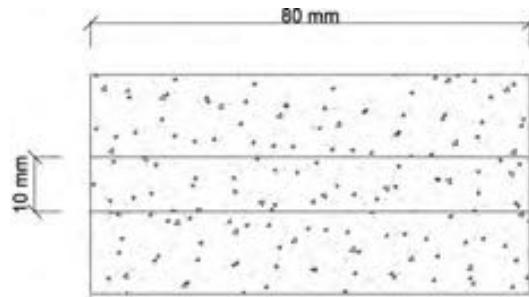


FIGURE 5.2 – Échantillon pour la diffusion en régime stationnaire

Les éprouvettes sont réalisées par carottage de nos échantillons. Le disque obtenu mesure 80 mm de diamètre et 40 mm d'épaisseur. Ce disque est scié de part et d'autre afin de conserver la partie centrale sur une épaisseur de 10 mm. Les dimensions exactes sont reprises dans l'annexe C.2. Les échantillons sont ensuite placés dans un bain d'eau de chaux afin qu'ils puissent se saturer.

#### 5.4.4 Mode opératoire

Le premier prélèvement de solution dans la cellule 2 a lieu 21 jours après le début de l'essai les suivant étant espacés de 7 jours. La concentration en ions chlorure de la cellule 2 est déterminée via un titrage potentiométrique (F.1). La quantité de chlorures ayant traversé le disque de mortier après un laps de temps donné est alors déterminable. [16]

Une fois la concentration connue, on vient remettre dans la cellule 2 une solution de même concentration que celle prélevée afin de ne pas modifier le processus de diffusion. Le calcul de la quantité de NaCl est explicité dans l'annexe F.2,

La quantité de chlorure extraite est déterminée en multipliant le volume ( $V_{p_i} [l]$ ) extrait lors du prélèvement par la concentration obtenue ( $C_{m,i} [g/l]$ ). La quantité de chlorures restant dans la cellule après prélèvement est obtenue en multipliant la concentration obtenue à ce temps par le volume restant dans la cellule.

$$Q_i = C_{m,i} \cdot V_{p_i} \quad [g] \quad (5.9)$$

#### 5.4.5 Calcul du coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé sur base de la première loi de Fick. Le flux parallèle à la direction de diffusion, lorsque le régime permanent est atteint, s'exprime selon Kumar et Roy comme suit [25] :

$$J = \frac{D_{eff}}{e} \cdot (C_1 - C_2) \quad [kg/m^2s] \quad (5.10)$$

Avec,

- $J$  le flux constant parallèle à la direction de la diffusion [ $kg/m^2s$ ]
- $e$  l'épaisseur du disque de mortier [ $m$ ]
- $C_1$  la concentration en chlorures dans la cellule 1 [ $kg/m^3$ ]
- $C_2$  la concentration en chlorures dans la cellule 2 [ $kg/m^3$ ]

Une deuxième manière d'exprimer le flux est la suivante :

$$J = \frac{V_2}{\pi \cdot r_i^2} \cdot \frac{dC_2}{dt} \quad [kg/m^2s] \quad (5.11)$$

Avec,

- $V_2$  le volume de la cellule 2 [ $m^3$ ]
- $r_2$  le rayon intérieur de la cellule 2 [ $m^3$ ]

D'où :

$$\frac{D_{eff}}{e} \cdot (C_1 - C_2) = \frac{V_2}{\pi \cdot r_i^2} \cdot \frac{dC_2}{dt} \quad (5.12)$$

L'intégration de cette relation entre  $t_0$  (l'instant où les premiers chlorures passent dans la cellule 2) et  $t$  (le temps correspondant à la période de la diffusion) donne :

$$\ln\left(1 + \frac{C_2}{C_1 - C_2}\right) = \frac{D_{eff} \cdot A}{V_2 \cdot e} \cdot (t - t_0) \quad (5.13)$$

Avec,

- $A$  l'air de diffusion ( $A = \pi \cdot r^2$ ) [ $m^2$ ]

Si  $C_2 \ll C_1$  alors,

$$C_2 = C_1 \cdot \frac{D_{eff} \cdot A}{V_2 \cdot e} \cdot (t - t_0) \quad (5.14)$$

Cette relation peut être exprimée sur un graphique en représentant la concentration en chlorure dans la cellule 2 en fonction du temps [16]. Étant donné que seul le régime stationnaire est envisagé, il est logique d'obtenir une droite dont la pente est donnée par  $\frac{\Delta C_2}{\Delta t}$ .

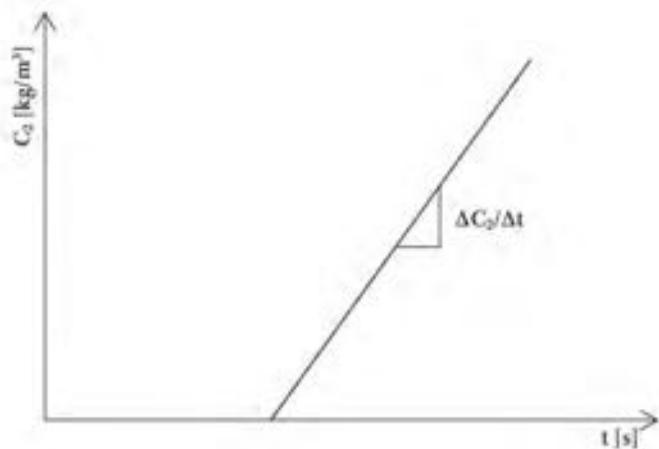


FIGURE 5.3 – Diffusion en régime stationnaire

En considérant que la première loi de Fick est applicable lorsque le flux stationnaire s'est instauré, le coefficient de diffusion effectif (des ions chlorures) peut être déterminé via l'équation suivante.

$$D_{eff} = \frac{V_2}{A} \cdot \frac{\Delta C_2}{\Delta t} \cdot \frac{e}{C_1 - C_2} \quad [m^2/s] \quad (5.15)$$

Avec,

- $\Delta C_2/\Delta t$  l'augmentation de la concentration en chlorure dans la deuxième cellule en fonction du temps [ $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$ ]

## 5.5 Perméabilité à l' $O_2$

### 5.5.1 Principe

Le principe de cet essai est d'imposer en continu une certaine pression, absolue, d'oxygène sur la face inférieure d'un échantillon cylindrique et de mesurer le débit d'oxygène qui sort par la face supérieure gardée à pression atmosphérique [18]. La mesure du débit se fait via un compte bulles (débitmètre).

Le flux est exclusivement axial de par la présence d'une résine époxy sur la surface latérale de l'éprouvette testée et ce via la méthode Cembureau.

Le but de l'essai est de pouvoir déterminer une perméabilité à l'oxygène pour chaque valeur de pression absolue imposée et d'en déduire une valeur de perméabilité intrinsèque.

### 5.5.2 Échantillons

L'essai est effectué sur les 5 compositions pour le rapport E/C de 0.45 ainsi que la composition de référence pour le rapport de 0.5.

Les éprouvettes sont obtenues par carottage dans nos plaques d'échantillon. Le résultat obtenu est un cylindre de 80 mm de diamètre et d'environ 40 mm d'épaisseur. Afin de s'assurer que les deux faces de l'éprouvette soient bien planes, elle est légèrement sciée. Les dimensionnes exactes sont reprises dans l'annexe C.3.

### 5.5.3 Mode opératoire

Une fois les échantillons réalisés, ils sont pesés avant d'être enrobés d'une résine époxy<sup>11</sup> sur toute la surface latérale du cylindre. La résine permet de canaliser le flux au sein de l'éprouvette en s'assurant que celui-ci progresse bien dans la direction axiale du cylindre.

La résine sèche alors pendant 24 heures, après quoi les échantillons sont disposés dans une étuve à 80 °C pendant 28 jours, avant de les placer dans une étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Les échantillons sont ensuite conservés au sec dans un dessiccateur en attendant le début de l'essai [18].

Placer ensuite l'échantillon dans le perméamètre via l'adaptateur, fermer l'appareil et serrer les écrous à oreilles.

Utiliser la bonbonne d'oxygène pour gonfler la chambre à air à une pression de 9 bars alors que le détendeur est sur 10 bars. Ensuite, baisser la pression du détendeur à 8 bars et brancher les différents tubes sur le tableau. Régler le  $\Delta P$  sur 2 bars et laisser le système au repos pendant 30 minutes afin que le régime permanent de l'écoulement puisse s'établir. Le régime permanent signifie que la vitesse d'écoulement à travers une section donnée est constante dans le temps.

Prise de la première mesure. Formation d'une bulle et mesurage du temps nécessaire pour que celle-ci passe à travers le volume considéré<sup>12</sup>. Étant donné que le temps nécessaire pour traverser un certain volume est connu, le débit d'oxygène passant à travers l'éprouvette est calculable. Le temps mesuré doit être compris entre 30 secondes et 30 minutes afin d'être valide si ce n'est pas le cas, il faut utiliser un autre tube<sup>13</sup>.

---

11. Application en deux couches .

12. Fonction du tube choisi.

13. Si le temps de parcours est inférieur à 30 secondes, il faut choisir un tube de volume supérieur.

Il faut ensuite s'assurer que le régime permanent s'est bien instauré. Pour ce faire, la valeur de  $\Delta P$  est gardée constante, le système est laissé au repos pendant 15 minutes et une deuxième mesure est prise. Les deux mesures sont alors comparées afin de voir si le régime stationnaire est établi. Le système est jugé en régime stationnaire lorsque la différence entre 2 mesures consécutives espacées de 15 minutes est inférieure à 3 %. Le débit considéré, correspondant à la dernière mesure effectuée, permet le calcul de la perméabilité apparente.

Le même processus est alors réalisé pour différentes valeurs de  $\Delta P$  (3,4 et 5 bars). Un débit<sup>14</sup> peut alors être calculé pour chaque  $\Delta P$  considéré.

Le graphique reprenant la perméabilité en ordonnée et l'inverse de la pression moyenne appliquée permet de déterminer la valeur du coefficient de Klinkenberg et de la perméabilité intrinsèque.

#### 5.5.4 Calcul de la perméabilité à l'oxygène

La perméabilité apparente, pour une pression absolue donnée, est calculée via la formule de Hagen-Poiseuille pour un flux laminaire d'un fluide compressible à travers un matériau poreux avec de petits capillaires et sous la condition d'état d'équilibre [24].

$$k_{app} = \frac{2 \cdot Q \cdot P_{atm} \cdot e \cdot \eta}{A \cdot (P^2 - P_{atm}^2)} \quad [m^2] \quad (5.16)$$

Avec,

- $k_{app}$  la perméabilité apparente [ $m^2$ ]
- $Q$  le débit mesuré [ $m^3/s$ ]
- $P_{atm}$  la pression atmosphérique ( $P_a = 1.01325 \cdot 10^5 [N/m^2]$ )
- $P$  la pression absolue appliquée en base de l'échantillon [ $N/m^2$ ] ( $P = P_{atm} + \Delta P$ )
- $e$  l'épaisseur de l'éprouvette [ $m$ ]
- $\eta$  la viscosité dynamique de l'oxygène à la température de réalisation de l'essai, ici  $20^\circ C$  ( $\eta = 2.02 \cdot 10^{-5} [Ns/m^2]$ )
- $A$  la section de l'éprouvette [ $m^2$ ]

La formule suivante exprime que la relation entre l'inverse de la pression moyenne<sup>15</sup> et la perméabilité apparente est linéaire. Cette relation a été développée par Klinkenberg[36].

$$k_{app} = k_{int} \cdot \left( 1 + \frac{\beta}{P_m} \right) = k_{int} + k_{int} \cdot \frac{\beta}{P_m} \quad (5.17)$$

Avec,

- $k_{int}$  la perméabilité intrinsèque [ $m^2$ ]
- $\beta$  le coefficient de Klinkenberg
- $P_m$  la pression moyenne [ $m^2$ ] ( $P_m = \frac{P + P_{atm}}{2} = \frac{\Delta P + 2 \cdot P_{atm}}{2}$ )

A la fin de l'essai, une valeur de perméabilité apparente est obtenue pour chaque pression considérée. La valeur moyenne de la pression ainsi que son inverse sont déterminées. La perméabilité intrinsèque est obtenue par régression linéaire des moindres carrés du graphique  $(\frac{1}{P_m}, k_{app})$ .

14. Le débit considéré étant celui qui correspond à la dernière mesure obtenue avant le changement de  $\Delta P$ .

15. La pression moyenne est égale à la moyenne des pressions qui s'exercent sur les deux facettes de l'éprouvette.

## 5.6 Adsorption-Désorption statique

### 5.6.1 Description du dispositif expérimental

Les essais statiques sont effectués via différentes cellules. Ces cellules sont des enceintes hermétiques (Figure 5.4) dans lesquelles sont placées des solutions salines saturées permettant de définir une certaine humidité relative.



FIGURE 5.4 – Caisson utilisé pour les désorptions statiques

Les solutions salines considérées sont reprises dans le tableau ci-dessous avec l'humidité relative théorique attendue ainsi que celle réellement obtenue. Le monitoring de la température et des humidités relatives est effectué via des sondes permettant de relever tant la température que l'humidité relative (Figure 5.5).



FIGURE 5.5 – Sonde hygrométrique

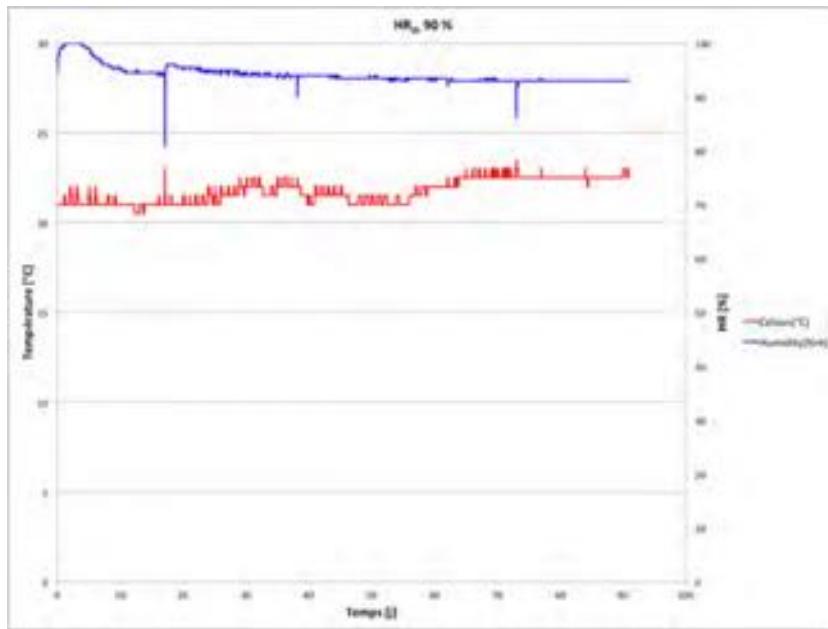


FIGURE 5.6 – Exemple de relevé hygrométrique

Les valeurs d'humidité relative utilisées pour l'obtention des divers résultats sont les valeurs théoriques. En effet, une fois les valeurs des sondes corrigées en fonction de la calibration, les humidités obtenues sont quasi identiques aux théoriques. Les résultats de la calibration sont placés en annexe (Annexe D).

Numéro de l'enceinte	Sels	$H_r$ théorique[%]	$H_r$ réelle[%]
Chambre 1	$MgCl_2$	33	34
Chambre 2	$Ca(NO_3)_2$	55	53.5 54.5
Chambre 3	$NH_4NO_3$	65	67.5 - 68
Chambre 4	$NaCl$	76	77.4
Chambre 5	$KCl$	86	86.1 - 86.6
Chambre 6	$ZnSO_4$	90	88
Chambre 7	$K_2SO_4$	97	96.7

TABLE 5.1 – Humidité relative des enceintes à  $T = 20^\circ C$  [37]

Les expériences de sorption de vapeur d'eau ont pour but de fournir les isothermes d'adsorption et/ou de désorption du matériau. Ces isothermes donnent la valeur de la teneur en eau à l'équilibre et à une température constante, et ce en fonction de l'humidité relative.

### 5.6.2 Principe

Le principe de l'essai est de placer des échantillons de mortier dans des cellules de différentes humidités relatives. Les éprouvettes sont pesées plus ou moins régulièrement jusqu'à stabilisation de la masse<sup>16</sup>. Le nombre de pesées est limité étant donné que chaque ouverture d'enceinte vient perturber la valeur de l'humidité relative.

Les essais sont réalisés exclusivement en désorption (i.e. en humidité relative décroissante). Pour une température T constante, l'échantillon de masse initiale  $m_0$  est placé dans une enceinte

16. Une date butoir est fixée pour la fin de cet essai, et ce même si la masse n'est pas stabilisée à 100 %.

dont l'humidité relative  $H_{r_1}$  telle que le matériau (initialement saturé) subisse une désorption. L'échantillon perd de l'eau jusqu'à atteindre un certain équilibre fonction de l'humidité relative considérée. L'avancée de la mise en équilibre peut être représentée en calculant une perte relative de masse globale par rapport à la masse initiale telle que :

$$\Delta_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.18)$$

De même, il est également possible de déterminer la teneur en eau massique globale au temps  $t$  par rapport à la masse sèche ( $m_s$ ) via l'équation suivante :

$$w_t = \frac{m_t - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.19)$$

### 5.6.3 Échantillon

Les éprouvettes sont obtenues par sciage des échantillons principaux. La première étape est de scier tout le contour de l'échantillon sur une épaisseur de 1 cm afin d'éviter les effets de bords. Ensuite les échantillons sont débités en tranche d'environ 4 mm d'épaisseur.

Les cinétiques de désorption étant relativement lentes, les échantillons ont été choisis les plus fins possible afin d'accélérer au maximum cette cinétique de mise à l'équilibre.

Les éprouvettes sont conservées sous eau dans la chambre humide du laboratoire de construction en attendant le début de l'essai. Le matériau est donc considéré comme saturé.

L'essai de désorption statique est réalisé pour les 5 compositions de mortier et de pdc pour le rapport E/C de 0.45.

### 5.6.4 Mode opératoire

Le mode opératoire utilisé est relativement simple. Les échantillons sont placés dans les enceintes étanches. Le nombre d'éprouvette, de même composition, dans un même caisson est de 3 éprouvettes pour les mortiers et de 2 pour les Pdc<sup>17</sup>. Cette manœuvre permet de calculer la moyenne et donc de limiter la marge d'erreur.

Les échantillons sont alors pesés à divers moments (environ 6 fois). Les prises de mesures sont assez espacées afin de limiter l'impact de l'ouverture de ces enceintes.

Une fois les essais terminés, les éprouvettes sont mises à l'étuve 105°C afin d'obtenir la masse sèche ( $m_s$ ) et ce dans l'optique de déterminer la teneur en eau.

Une fois l'équilibre atteint, un point du graphique liant l'humidité relative et la teneur par enceinte est obtenu. Les points des différentes enceintes sont placés dans le graphique, il s'agit de l'isotherme de désorption du matériau.

A noter que les isothermes sont obtenues pour la température de 21°C.

### 5.6.5 Résultats

#### 5.6.5.1 Isothermes de désorption

Chaque point de l'isotherme est en fait la moyenne des résultats obtenus pour les 3 (ou 2) échantillons, et ce afin de limiter les erreurs dues à l'hétérogénéité du matériau. Les teneurs en eau sont exprimées par rapport à la masse sèche<sup>18</sup>.

17. Idéalement il faut également 3 échantillons pour les pdc mais le nombre de mélanges effectué est insuffisant.

18. La masse sèche considérée ici est la masse obtenue à la sortie d'une étuve à 105°C.

### Type d'isotherme

Il est possible de comparer les isothermes obtenues avec celles de la classification I.U.P.A.C. et d'en tirer des conclusions sur les caractéristiques du matériau.

### Comparaison des isothermes

Les isothermes sont comparées entre elles afin d'analyser l'influence de la teneur et du type d'addition. La présence du sable est aussi analysée par comparaison des résultats des mortiers et des pdc. Finalement, les résultats statiques et dynamiques obtenus pour les pdc de ciment sont mis en parallèle.

#### 5.6.5.2 Courbes de succion

Les courbes de succion représentent l'évolution de la pression capillaire ( $P_c$ ) en fonction de la teneur en eau du matériau (ou de son degré de saturation). Ces courbes portent également le nom de courbes de rétention d'eau.

La pression capillaire (ou succion) est donnée par la loi de Kelvin 3.8 rappelée ci-dessous.

$$-P_c = \frac{R \cdot T \cdot \rho_w}{M} \cdot \ln(H_r)$$

Les courbes obtenues peuvent être comparées entre elles pour identifier d'éventuelles différences entre les compositions et le type d'échantillon.

#### 5.6.5.3 Distribution de la porosité [38]

La distribution de la porosité ( $r$ ) peut être déduite des isothermes de désorption de type IV, grâce à la méthode B.J.H., à la condition de formuler quelques hypothèses.

### Hypothèses

La détermination de la distribution de la porosité se fait en utilisant des hypothèses simplificatrices. Le réseau poreux est supposé constitué de pores capillaires cylindriques accessibles. Ceci permet d'appliquer la loi de Kelvin-Laplace à l'eau contenue dans la porosité et permet de calculer le diamètre ( $d$ ) du plus petit pore désaturé à une humidité relative HR donnée.

$$d = \frac{4 \cdot \gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho_w \cdot \ln(H_r)} \quad (5.20)$$

Avec,

- $\gamma$  la tension superficielle de l'eau ( $= 73 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $= 70 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}$  à  $40^\circ\text{C}$ )
- $M$  la masse molaire de l'eau ( $= 18 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$ )
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $= 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}$ )
- $T$  la température [ $K$ ]
- $\rho_w$  la masse volumique de l'eau ( $= 1000 \frac{kg}{m^3}$ )

La méthode B.J.H. spécifie que l'épaisseur des couches adsorbées sur le solide est fonction de l'humidité relative imposée. La difficulté de prise en compte de cette variation d'épaisseur est grande et n'est donc pas considérée dans ce travail. Cette simplification sous-estime les diamètres obtenus. Cette sous-estimation est due à la perte de masse entre deux paliers d'humidité relative successifs.

Cette perte de masses provient de la vidange de l'eau capillaire et de la diminution du film d'eau adsorbé dans les pores déjà vidés de l'eau capillaire. [38]

L'hypothèse d'égale accessibilité de pore de diamètre  $d$  implique, pour une humidité relative donnée, que les pores dont le diamètre est supérieur à  $d$  sont vides d'eau. Dans les matériaux cimentaires, le réseau poreux est tel que certains pores, de diamètre supérieur à  $d$ , ne parviennent pas à se vidanger de par la présence de pore plus fin empêchant le passage de l'eau. Cette caractéristique à tendance à faire paraître le réseau poreux plus fin qu'il ne l'est en réalité. [38]

La répartition de la porosité en fonction de l'humidité relative se note :

$$r(H_r^{i+1}) = \frac{S(H_r^i) - S(H_r^{i+1})}{H_r^i - H_r^{i+1}} \quad (5.21)$$

Avec,

- $H_r^i$  l'humidité relative au palier  $i$
- $S$  la saturation en eau de l'échantillon à l'humidité relative considérée

La saturation se calcule comme suit :

$$S(H_r) = \frac{m_{H_r} - m_s}{m_{sat} - m_s} \quad (5.22)$$

Avec,

- $m_{H_r}$  la masse de l'échantillon à l'humidité relative considérée
- $m_s$  la masse sèche
- $m_{sat}$  la masse dite saturée

Sous réserve de l'hypothèse de l'applicabilité de la loi de Kelvin-Laplace, le diamètre  $d$  du plus petit pore désaturé est :

$$d(d^{i+1}) = \frac{S(H_r^i) - S(H_r^{i+1})}{\log(d^i) - \log(d^{i+1})} \quad (5.23)$$

A noter que le diamètre des pores à 100 % d'humidité relative n'est pas défini et correspond à l'ensemble des pores de l'échantillon. Ce diamètre peut tout de même être calculé en se basant sur des résultats de prorosimétrie au mercure. Le diamètre à 100% est supposé égal à 100 nm (résultat obtenu par L. Kahlerras). [38]

## 5.7 Adsorption-Désorption dynamique

### 5.7.1 Description du dispositif expérimental

L'appareil utilisé pour cette expérience est un DVS intrinsèque (DVS Intrinsic). Il est conçu pour pouvoir mesurer avec précision les variations de masse dues à un changement d'humidité relative.

L'appareil permet de définir un cycle de désorption et/ou adsorption en fixant la température ainsi que les paliers d'humidité relative considérés. La figure 5.7 illustre le schéma d'un DVS intrinsèque. [39]

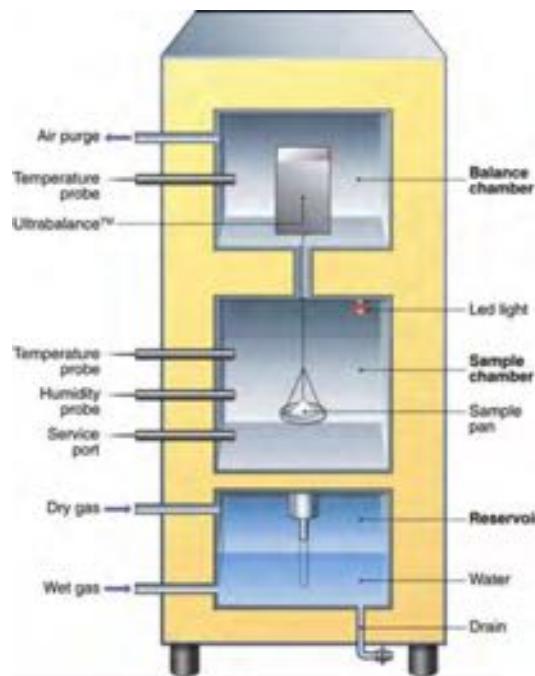


FIGURE 5.7 – Schéma d'un DVS intrinsèque (image extraite de [39])

L'humidité relative est obtenue par mélange de gaz sec et de gaz saturé en eau dans les proportions adéquates. L'humidité est contrôlée à l'aide d'un régulateur de débit massique. La balance utilisée est une balance d'ultra-haute précision ( $0.1 \mu\text{g}$ ).

Le dispositif passe à l'humidité relative suivante, c'est-à-dire qu'il considère le système à l'équilibre, lorsque la variation de masse est inférieure à une valeur de donnée (critère  $dm/dt$ ) ou lorsque la mise à l'équilibre est plus longue qu'un temps prédéfini.

### 5.7.2 Principe

Le principe est d'infliger à nos échantillons une désorption entre 90 et 0 % d'humidité relative. Le dispositif permet le suivi en continu de la cinétique de séchage, et ce à chaque humidité relative imposée. Le dispositif passe automatiquement à l'humidité relative suivante lorsqu'il considère le système à l'équilibre (voir 5.7.1). Un cycle désorption-adsorption a également été réalisé.

### 5.7.3 Échantillon

Les échantillons sont obtenus par broyage. Les concassas sont ensuite passés au tamis 2 mm puis 1 mm et le refus à 1 est conservé. Les échantillons obtenus ont une taille de grains comprise entre 1 et 2 mm.

«Un broyage millimétrique n'affecte pas le spectre poreux de la pdc, car les gammes des pores sont plutôt inférieures à  $10^{-7} \text{ m}$ .»[19]

Les échantillons testés sont exclusivement constitués de pdc et non de mortier. Ce choix se base sur le caractère inerte du sable combiné à la faible dimension des échantillons.

Les 5 compositions sont testées en désorption pour un rapport E/C de 0.45. L'échantillon de référence à E/C 0.45 est aussi testé pour un cycle désorption-adsorption.

### 5.7.4 Mode opératoire

La première étape est de définir les conditions opératoires pour notre essai. Dans notre cas, les désorptions sont effectuées de 90 à 0 % d'humidité relative à la température de 40°C (température

identique au séchage convectif).

Une fois les conditions stabilisées, l'échantillon est déposé dans la chambre, en s'assurant de toujours avoir plus ou moins la même masse (165 mg), avant de placer le contrepoids nécessaire<sup>19</sup>.

Le programme est ensuite lancé et les données sont automatiquement enregistrées.

### 5.7.5 Résultats

Les résultats exploitables sont identiques à ceux exprimés pour l'adsorption-désorption statique. Il est cependant possible de déterminer un coefficient de diffusion grâce au suivi de la cinétique de séchage. Ce coefficient n'est pas calculé dans ce travail de fin d'études. La méthode utilisée pour le séchage convectif (5.8.6.4) n'est pas applicable ici de par la difficulté d'assimiler notre échantillon à une forme prédéfinie.

Les résultats obtenus pour cet essai sont donc : l'isotherme de désorption, la courbe de succion et la distribution de la porosité.

L'ensemble de ces résultats est comparé aux résultats obtenus de manière statique, et ce afin de comparer les 2 méthodes.

## 5.8 Séchage convectif

Cette section est consacrée à l'essai de séchage convectif. La théorie relative à cet essai, ainsi que la description du sécheur utilisé se base sur la thèse de doctorat de A. Léonard [27] et sur celle de P. Gerard [28].

Les sécheurs convectifs font partie de la catégorie des sécheurs directs, c'est-à-dire que le matériau séché est mis en contact direct avec la source de chaleur qui dans notre cas est de l'air chaud.

### 5.8.1 Description du dispositif expérimental

Le microsécheur convectif (Figure 5.8) présent à la halle de chimie a été réalisé dans le cadre de la thèse de doctorat de A. Léonard. Il s'agit d'un microsécheur conçu pour de petits échantillons et dont le schéma de fonction est repris à la Figure 5.9.

Le microsécheur est composé de deux parties principales :

- Le conditionnement de l'air et le système d'alimentation
- La chambre de séchage (cellule)

Le dispositif permet le contrôle de l'humidité relative, la température et la vitesse de l'air. Le réseau d'air comprimé du bâtiment fournit l'air utilisé pour le séchage. Une vanne pneumatique permet de réguler le débit d'air préalablement fixé et contrôlé par un débitmètre massique.

Le contrôle de l'humidité relative de l'air se fait avec un générateur de vapeur. L'air passe ensuite dans un corps chauffant (résistance) afin d'être amené à la température désirée.

19. Ce contrepoids est nécessaire car la masse de notre échantillon est supérieure à 150 mg.



FIGURE 5.8 – Microsécheur convectif

L'air est ensuite envoyé vers la cellule de séchage où l'échantillon est placé sur un support permettant un séchage sur toute la surface externe de l'éprouvette. Le support est fixé à une balance dont la précision est de 0.001 g. Pour plus d'informations quant au dispositif, consulter la thèse de doctorat d'A.Léonard [27].

Les caractéristiques de l'air (sa température et son humidité relative) sont vérifiées à l'aide d'une sonde placée en amont de l'échantillon. La précision des mesures de température et d'humidité relative sont respectivement de 0.4 °C jusque 50°C et de 2 % d'HR.

Le microsécheur fonctionne sur une plage de température comprise entre 20 et 180°C et avec un débit massique compris entre 30 et 300 lN/min permettant d'atteindre des vitesses superficielles comprises entre 0.3 et 5 m/s.

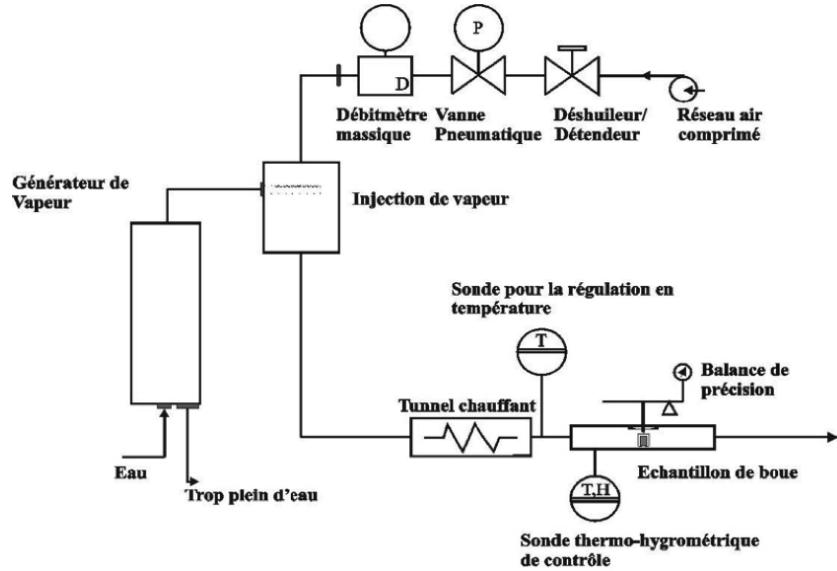


FIGURE 5.9 – Schéma du microsécheur convectif (image extraite de [27])

### 5.8.1.1 Conditions opératoires

Les trois variables opératoires contrôlées sont : la température, l'humidité relative et la vitesse superficielle. Attention, la vitesse superficielle ne dépend pas uniquement du débit massique, la température et l'humidité relative considérées ont aussi leur importance.

En pratique, le souhait est d'imposer une certaine vitesse superficielle à une température et une humidité relatives données. Pour ce faire, la méthode suivie est la suivante :

- Choix de la température, de l'humidité relative et de la vitesse désirée ( $v$ )
- Détermination du débit total en fonction de la section [ $m^3/h$ ]
- Calcule du débit normal total [ $Nm^3/h$ ] puis du débit massique [ $kg/h$ ]
- Calcule du débit normal [ $Nl/min$ ]

$$Q_t = A \cdot v \cdot 3600 \quad [m^3/h]$$

$$Q_{N,t} = Q_t \cdot \frac{273}{273 + T_{air}} \quad [Nm^3/h]$$

$$Q_N = \frac{Q_{N,t} \cdot 1000}{60} \quad [Nl/min]$$

Avec,

- $v$  la vitesse de l'air [ $m/s$ ]
- $T_{air}$  la température de l'air [ $^{\circ}C$ ]
- $Q_t$  le débit total [ $m^3/h$ ]
- $Q_{N,t}$  le débit normal total [ $Nm^3/h$ ]
- $Q_N$  le débit normal [ $Nl/min$ ]

### 5.8.2 Principe

Le principe de cet essai est de placer un échantillon dans un flux d'air à température et à humidité relative contrôlée. Ce flux d'air permet de sécher l'éprouvette jusqu'à masse constante. Cette masse est fonction de la température de l'air, mais également de l'humidité relative considérée. L'échantillon est laissé dans la cellule jusqu'à stabilisation de la masse (environ 1 semaine).

### 5.8.3 Échantillons

Le sécheur convectif m'étant exclusivement alloué, une multitude d'essais a pu être réalisée. Les 5 compositions de mortier ont été testées afin de voir l'influence des additions et de leur teneur. La référence à E/C 0.45 est expérimentée à maintes reprises afin de tester la reproductibilité de l'essai sur les matériaux cimentaires. L'effet du rapport E/C est analysé via un essai sur la composition de référence à E/C égale à 0.50. Finalement l'effet du sable est observé via l'emploi de pdc à E/C 0.45.

Le séchage se déroule sur l'entièreté de la surface externe de l'échantillon. Afin d'optimiser ce séchage, la forme de l'échantillon doit être sphérique. Cependant, la difficulté d'obtenir une telle forme d'échantillon saute aux yeux. Le choix a donc été fait d'employer un échantillon de forme cylindrique dont la hauteur est approximativement égale au diamètre à savoir environ 15 mm, les dimensions réelles des échantillons sont reprises en annexe (C.4). A noter que cette annexe reprend les dimensions avant et après séchage.



FIGURE 5.10 – Échantillon pour le sécheur convectif

L'éprouvette est carottée dans les échantillons puis sciée aux dimensions voulues. Le sciage est effectué de part et d'autre du cylindre obtenu afin de conserver la partie centrale et de limiter les effets de bord engendrés par des faces moulées. Les échantillons sont ensuite conservés sous eau, et ce même durant le voyage entre le laboratoire de construction et la halle de chimie.

#### 5.8.4 Mode opératoire

Une fois la température ainsi que le débit massique défini (calcul à l'annexe G), l'essai peut débuter. La première étape est d'arrimer le support à la balance sans y placer l'échantillon afin de s'assurer que le programme d'enregistrement de la masse fonctionne bien.

Pendant ce temps, aller peser l'échantillon sur la balance analytique, après l'avoir essuyé avec un linge humide, afin d'obtenir la masse initiale de l'échantillon. Placer ensuite l'échantillon dans le sécheur convectif et s'assurer de la prise de mesure.

La température ainsi que l'humidité relative sont mesurées par une sonde afin de s'assurer que les conditions soient bien stables.

Une fois l'essai terminé, la masse de l'échantillon est directement déterminée sur la balance analytique afin de pouvoir corriger la masse obtenue de manière dynamique. L'échantillon est alors mesuré afin de déterminer s'il a subi un quelconque retrait.

Finalement, l'éprouvette est placée à l'étuve 105°C pour déterminer la vraie masse sèche et ainsi calculer la teneur en eau.

Les conditions opératoires de nos essais sont : une température de 40°C, une humidité relative de 0 % et une vitesse de 2.5 m/s.

#### 5.8.5 Traitement des données

Les données sont recueillies dans un fichier Excel afin d'être traitées et analysées. La masse à l'équilibre, à température et à humidité relative donnée, est déterminée en prenant la valeur enregistrée minimum de la masse de l'échantillon. Afin de limiter la quantité d'informations "inutiles", seules les valeurs antécédentes à cette masse d'équilibre. En effet, une fois ce minimum atteint, il ne s'agit plus que d'oscillations autour de celui-ci.

Le flux s'obtient par dérivation des masses obtenues en fonction du temps. Or la dérivation d'une courbe expérimentale bruitée entraîne une amplification de ce bruit. Il est alors nécessaire de filtrer ou de lisser les données expérimentales en augmentant le pas de temps considéré ou en appliquant une méthode de filtrage.

L'augmentation du pas de temps est une solution relativement efficace de filtrage, mais limitée en pratique de par la perte d'informations. En effet, une augmentation trop importante de l'intervalle de sauvegarde conduit à un manque d'informations. Ce déficit en données se fait surtout ressentir au début du processus de séchage. Le pas de temps choisi est de 2 minutes.

La seconde méthode revient à appliquer un filtrage. Le choix s'est porté sur celui proposé par A. Leonard, à savoir la méthode de Lanczos (1956). Il s'agit d'une formule de dérivation numérique avec utilisation d'un filtrage à moyenne glissante des données. L'inconvénient de cette méthode est la perte des premiers et derniers points<sup>20</sup> de la courbe. Les courbes de flux sont représentées avec un LAG 15<sup>21</sup>. Ce choix est, conseillé dans les thèses de doctorat ([27] et [28]), vérifié expérimentalement en représentant les résultats pour diverses valeurs de ce LAG.

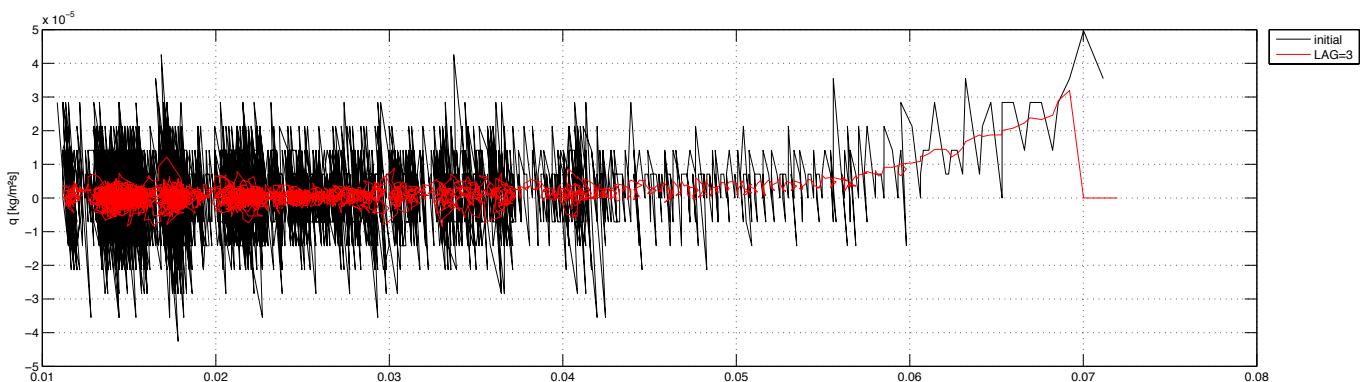


FIGURE 5.11 – Flux en fonction de la teneur en eau avec un LAG 3

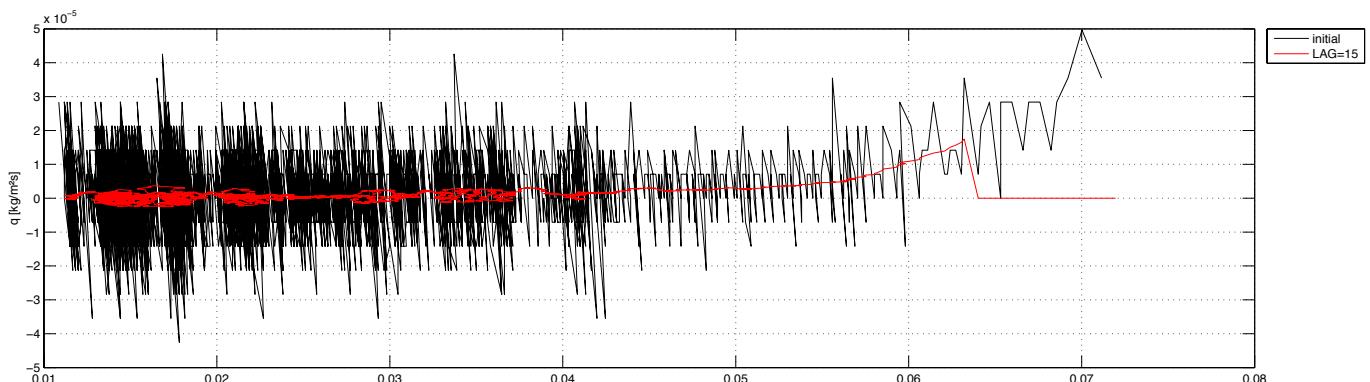


FIGURE 5.12 – Flux en fonction de la teneur en eau avec un LAG 15

Le code ci-dessous décrit le fonctionnement de la méthode de filtrage.

$$\forall i \in [1 + \text{LAG}, n - \text{LAG}]$$

$$k = [-\text{LAG}, -\text{LAG} + 1, -\text{LAG} + 2, \dots, 0, \dots, (\text{LAG} - 2), (\text{LAG} - 1), \text{LAG}]$$

$$\text{dériv}(m_i) = \frac{k \cdot m \cdot [-\text{LAG} + i, (-\text{LAG} + 1) + i, \dots, i, \dots, (\text{LAG} - 1) + i, \text{LAG} + i]}{k k' dt}$$

Avec,

- LAG la demi-longueur du filtre [nombre de points expérimentaux]
- $dt$  l'intervalle d'échantillonnage
- $n$  le nombre d'observation
- $m$  la masse de l'échantillon

20. Le nombre de points perdus est fonction de la longueur du filtrage.

21. L'utilisation du LAG 15 implique la perte des 15 premiers et des 15 derniers points expérimentaux

### 5.8.6 Résultats

#### 5.8.6.1 Évolution de la masse

L'analyse de l'évolution de la masse de l'éprouvette permet une première comparaison entre les différents résultats. Ces courbes permettent de comparer le temps nécessaire à la stabilisation, mais également la forme générale de la courbe.

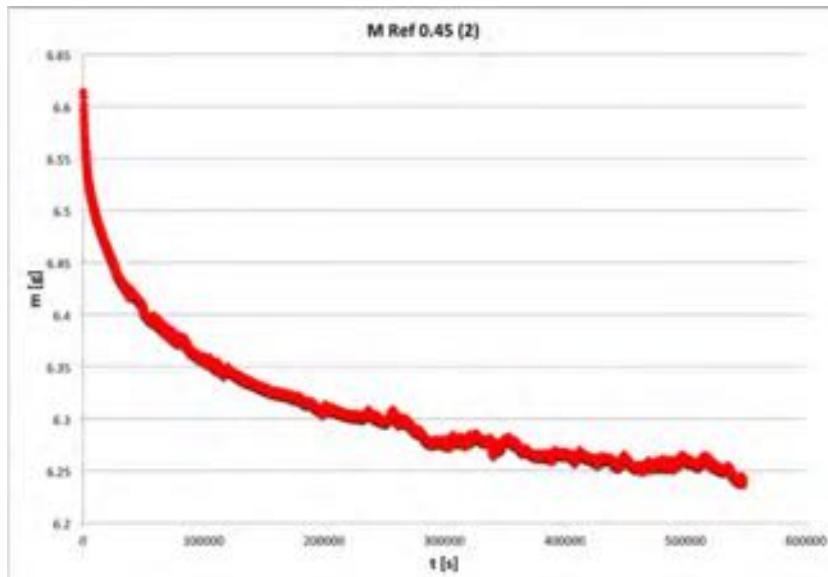


FIGURE 5.13 – Exemple de l'évolution de la masse de l'éprouvette

L'évolution de la masse peut être complétée par une représentation de la perte de masse par rapport à la masse initiale de l'échantillon.

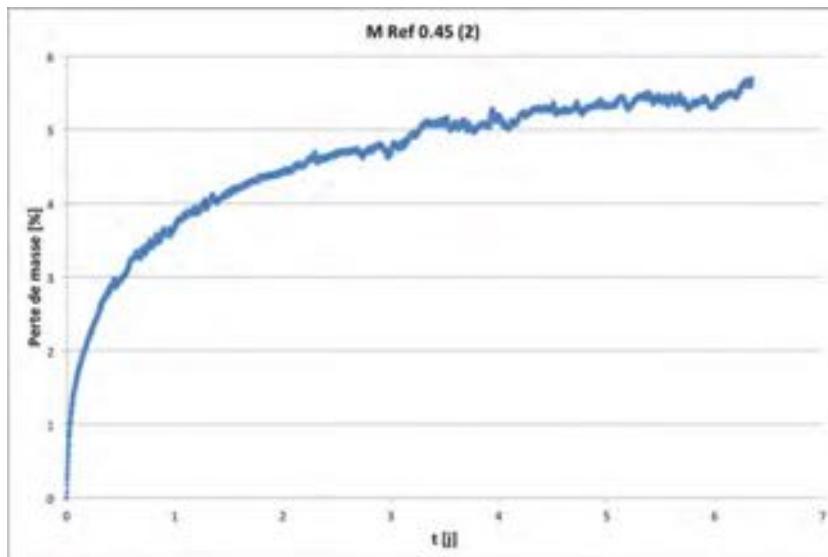


FIGURE 5.14 – Exemple de perte de masse de l'éprouvette

#### 5.8.6.2 Courbes de flux

Les informations nécessaires au calcul du flux massique sont la vitesse de séchage et la surface externe de l'échantillon. Rappelons qu'il est nécessaire de filtrer les données expérimentales pour que celles-ci soient exploitables.

$$\bar{q} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \quad [kg/m^2 s]$$

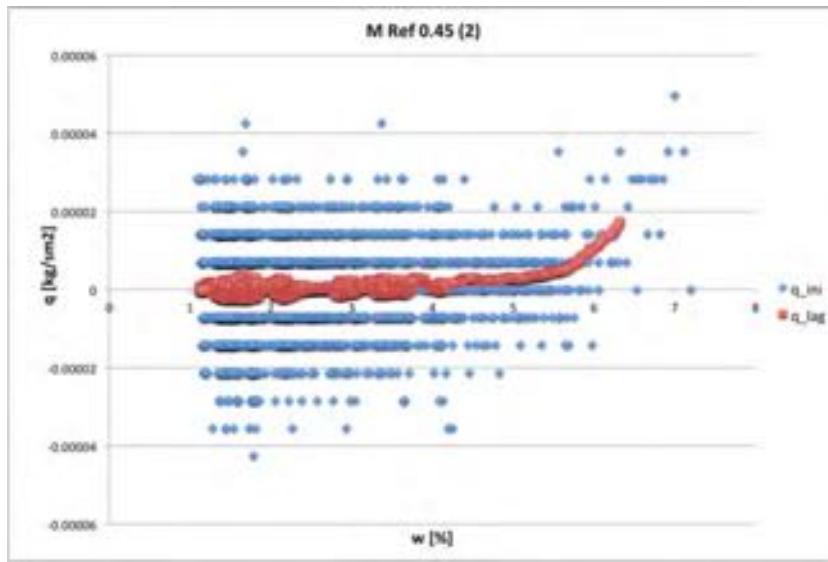


FIGURE 5.15 – Exemple du filtrage d'un flux

Les courbes de flux présentées ci-après sont obtenues avec un  $LAG = 15$ . Cette longueur de filtre semble être un bon compromis entre le nombre de points perdus et l'efficacité du filtrage.

Ces courbes sont également analysées en fonction de classification de Sherwood évoquée précédemment.

#### 5.8.6.3 Les coefficients de transfert

Les courbes de séchage permettent de déterminer les coefficients de transfert de masse et de chaleur grâce à la période à flux constant. Pendant cette phase, la couche limite est supposée parfaitement saturée, et la température en paroi est constante et égale à  $T_h$ . Le palier n'apparaît pas au cours des expérimentations réalisées dans ce travail, une hypothèse est donc faite pour parvenir à calculer ces coefficients. Cette hypothèse est exprimée et expliquée dans la suite de ce travail. [27]

Les coefficients de transfert de masse et de chaleur sont déterminés à partir de la valeur du flux constant (au palier). Les coefficients de transfert de chaleur et de masse se calculent respectivement comme suit :

$$h_t = \frac{L \cdot \bar{q}_{cst}}{T_{air} - T_h} \quad (5.24)$$

$$h_m = \frac{\bar{q}_{cst}}{\rho_{\nu 0, \text{éch}}^{\Gamma} (T_h) - \rho_{\nu, \text{air}}} = - \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A_{cst} \cdot (\rho_{\nu 0, \text{éch}}^{\Gamma} (T_h) - \rho_{\nu, \text{air}})} \quad (5.25)$$

Avec,

- $\bar{q}_{cst}$  le flux de séchage pendant la période à flux constant
- $\rho_{\nu 0, \text{éch}}^{\Gamma}$  la masse volumique de vapeur saturante en paroi de l'échantillon ( $\rho_{\nu 0, \text{éch}}^{\Gamma} (T_h) = 1.096 \text{ kg/m}^3$ )
- $\rho_{\nu, \text{air}}$  la masse volumique de la vapeur d'eau ( $\rho_{\nu, \text{air}} = 1.095 \text{ kg/m}^3$ )
- $A_{cst}$  la surface externe de l'échantillon pendant la période à flux constant

#### 5.8.6.4 Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion illustre le flux d'humidité dans le matériau pendant le séchage. Ce flux se propage principalement via un mécanisme de diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion

efficace est déterminé sur base de la loi 2<sup>e</sup> loi de diffusion de Fick qui s'exprime pour un cas unidimensionnel et en régime transitoire par :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \cdot \left( \frac{1}{y^n} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left[ y^n \cdot \frac{\partial X(y, t)}{\partial y} \right] \quad (5.26)$$

Où  $X$  représente l'humidité et est assimilé par la suite à la teneur en eau  $w$  et où la valeur de  $n$  est fixée par la forme considérée.

Plan  $\Rightarrow n = 0$

Cylindre  $\Rightarrow n = 1$

Sphère  $\Rightarrow n = 2$

Cette équation est compliquée, Crank ([40]) a donc proposé des solutions analytiques plus simples, mais toujours relativement compliquées. Il est donc courant d'utiliser une hypothèse simplificatrice sur la forme de l'échantillon. Ce dernier est considéré comme étant de forme infinie.

Pour un cylindre de dimensions infinies et dans des conditions de séchage convectif, l'équation devient :

$$w^* = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \cdot J_1^2(\lambda_n)}{J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)} \cdot J_0 \cdot \left( \lambda_n \cdot \frac{r}{R} \right) \cdot \exp \left( -\lambda_n^2 \cdot Fo \right) \quad (5.27)$$

Avec  $B_i = \lambda \cdot \frac{J_1(\lambda)}{J_0(\lambda)}$  et  $Fo$  est le nombre dimensionnel de Fourier.

Cependant la réalité de notre expérimentation est un peu éloignée de cette simplification théorique. En pratique, le diamètre de l'échantillon cylindrique est approximativement égal à sa hauteur ( $h \approx \phi$ ). Il est alors possible d'utiliser le principe de superposition qui considère un cylindre fini comme le produit de plaque et de cylindres infinis [41].

L'équation finalement utilisée dans ce travail de fin d'études est donc une autre solution de l'équation de diffusion apportée par Crank. Cette version simplifiée est valable pour des particules dans un cylindre circulaire de dimensions finies avec l'hypothèse que l'humidité relative migre par diffusion et que le coefficient de diffusion est constant [42].

$$w^* = \frac{w}{w_0} = \frac{8 \cdot r^2}{h^2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{\lambda_i^2 \cdot \beta_j^2} \cdot \exp \left( - \left( \lambda_i^2 + \beta_j^2 \right) \cdot \frac{D_{eff}}{r^2} \cdot t \right) \quad (5.28)$$

Où  $\beta_j = \frac{(2 \cdot j - 1)}{2 \cdot h} \cdot \pi \cdot r$ ,  $j = 1, 2, 3$

Avec,

- $D_{eff}$  le coefficient de diffusion efficace [ $m^2/s$ ]
- $r$  le rayon [ $m$ ]
- $h$  la hauteur de l'échantillon [ $m$ ]
- $t$  le temps de séchage [ $s$ ]
- $\lambda_i$  la  $i$ <sup>ème</sup> racine de la fonction de Bessel d'ordre zéro

Si le temps de séchage est long et que  $r$  et  $h$  sont petits, l'équation 5.28 est réduite à son premier terme.

$$w^* = \frac{32}{\lambda_1^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp \left( - \left( \lambda_1^2 + \beta_1^2 \right) \cdot \frac{D_{eff}}{r^2} \cdot t \right) \quad (5.29)$$

Application du logarithme népérien à cette relation afin de pouvoir isoler le coefficient de diffusion efficace.

$$\ln(w^*) = \ln\left(\frac{32}{\lambda_1^2 \cdot \pi^2}\right) - \left(\left(\lambda_1^2 + \beta_1^2\right) \cdot \frac{D_{eff}}{r^2} \cdot t\right) \quad (5.30)$$

Avec  $\lambda_1 = 2.4048$

La représentation de  $\ln(w^*)$  sur un graphique en fonction du temps de séchage fournit une droite dont la pente peut être exprimée comme suit :

$$\text{pente} = \frac{(5.7831 + \beta_1^2)}{r^2} \cdot D_{eff} \quad (5.31)$$

Où  $\lambda_1^2 = 5.7831$

Cette méthode s'appelle logiquement "méthode de la pente". La connaissance de la pente permet donc de déterminer le coefficient de diffusion désiré. Si cette méthode est utilisée alors que le graphique obtenu ne représente pas une droite, cela implique que l'équation de diffusion est supposée applicable à des sections de la courbe de séchage [43].

La courbe obtenue avec nos matériaux cimentaires n'étant pas une droite, seul le début de la courbe (la partie linéaire) est considéré en ne prenant en compte que les 15 premiers points.

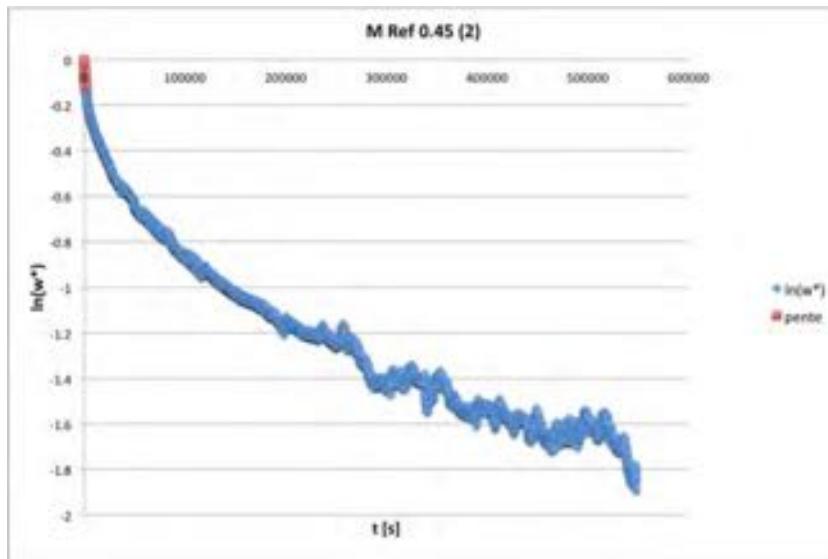
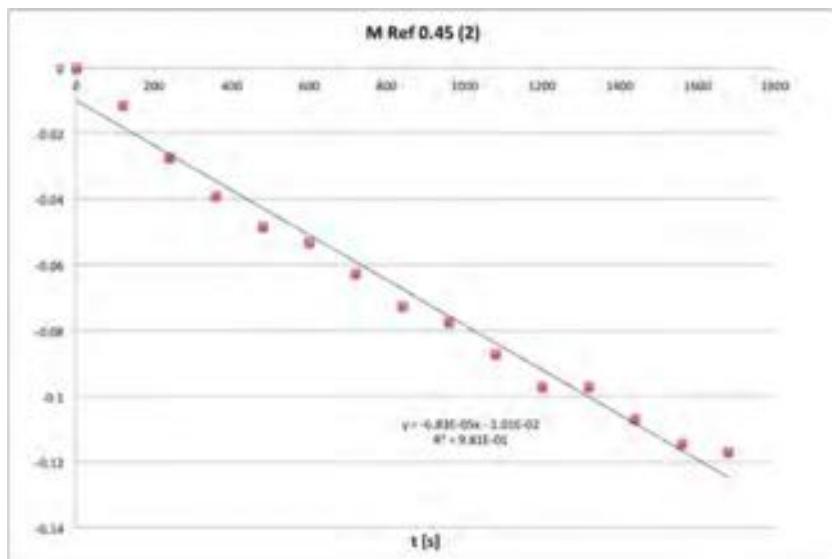


FIGURE 5.16 – Exemple de courbe pour le calcul de  $D_{eff}$

FIGURE 5.17 – Exemple de courbe pour le calcul de  $D_{eff}$

# Chapitre 6

## Résultats des essais

Ce chapitre reprend les résultats obtenus pour les différents essais décrits précédemment. Les résultats sont analysés de manière "intra-essai". Les liens entre les divers essais sont réalisés dans la partie consacrée à l'interprétation.

### 6.1 Absorption d'eau par capillarité

Il est important de noter que l'essai n'a été effectué que sur un échantillon de chaque composition. Il faut donc être vigilant sur l'exactitude des conclusions et des observations.

#### 6.1.1 Coefficient d'absorption par unité de surface

Les figures 6.1 et 6.2 représentent le coefficient d'absorption d'eau par unité de surface en fonction de la racine carrée du temps. Elles illustrent respectivement le comportement des mortiers et des pdc pour le rapport E/C de 0.45.

Plus la pente obtenue est raide, plus la dimension des capillaires considérés est importante. La décroissance de la pente signifie que l'absorption d'eau se fait par des capillaires de plus en plus fins. Pour la caractérisation de la durabilité, c'est l'absorption initiale (gros capillaires) qui est importante.

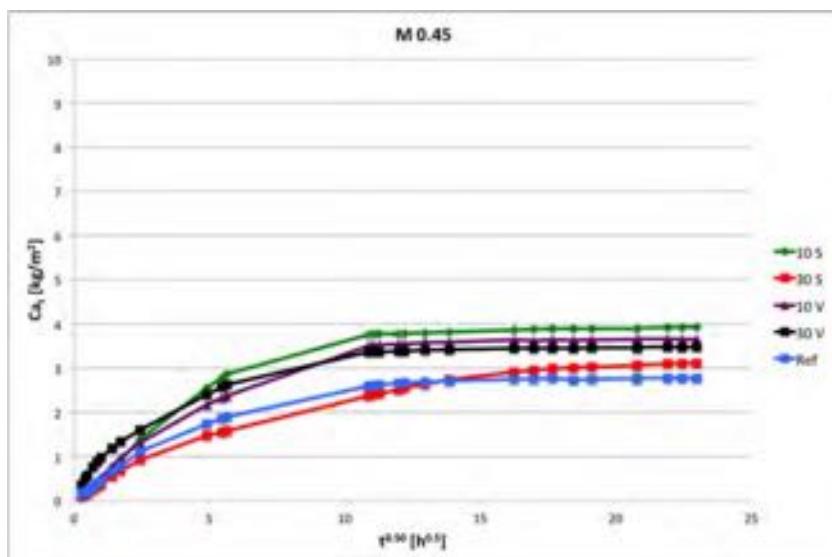


FIGURE 6.1 – Coefficient d'absorption d'eau des mortiers

D'un point de vue général, les pdc possèdent un plus grand coefficient d'absorption que les mortiers (sable inerte). Le palier correspondant à la saturation maximale apparaît également plus

rapidement, ce qui signifie que la vitesse d'absorption capillaire est plus importante pour les pdc étant donné qu'elles sont capables d'absorber plus d'eau en moins de temps.

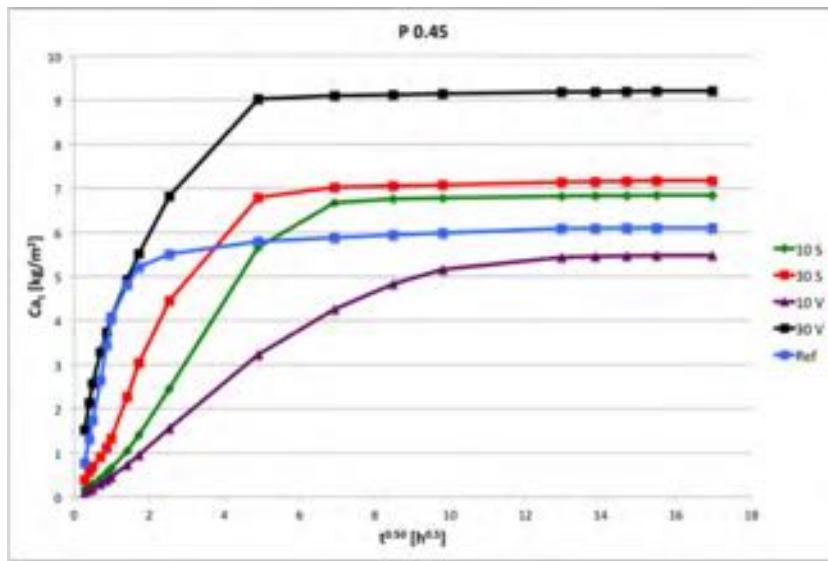


FIGURE 6.2 – Coefficient d'absorption d'eau des pâtes de ciment

### 6.1.2 Coefficient de sorption

Le coefficient de sorption représente la vitesse d'absorption d'eau par unité de surface du matériau. Plus ce coefficient est important, plus la vitesse est grande. Ce coefficient croît avec la raideur de la pente des graphiques illustrés ci-avant et donc avec la taille des capillaires intervenant dans le mécanisme de transport.

La figure 6.3 illustre les résultats obtenus pour les différentes compositions des mortiers à E/C 0.45. Afin de ne pas surcharger ce travail avec l'ensemble des graphiques, l'analyse des résultats est appuyée par les graphiques combinant les rapports E/C (Figure 6.4 et 6.5) ou le type d'échantillon (Figure 6.6) pour un même rapport E/C.

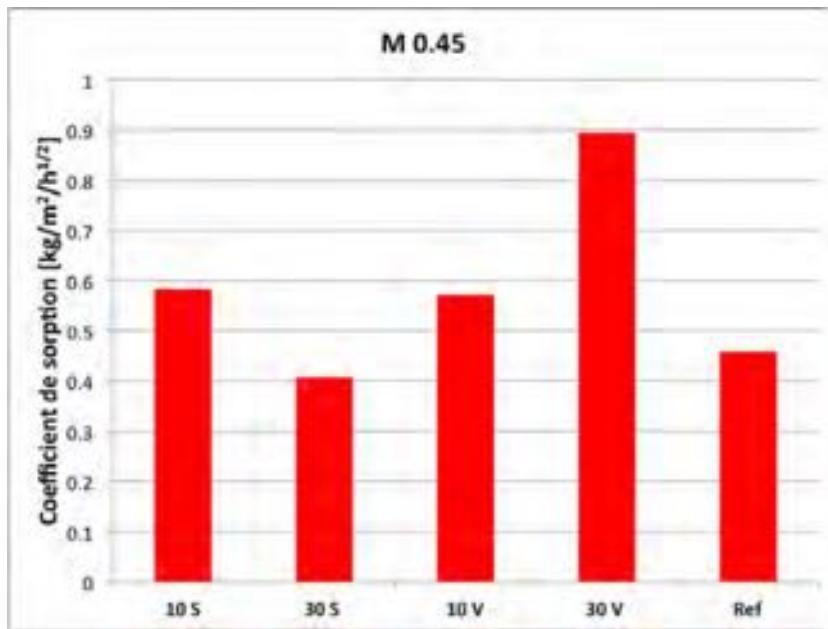


FIGURE 6.3 – Coefficients de sorption pour les mortiers à E/C 0.45

Les coefficients de sorption augmentent lorsque le rapport E/C des mortiers augmente. Ceci semble logique étant donné que toute l'eau excédentaire (non strictement nécessaire à l'hydratation) va créer des pores capillaires de dimensions plus importantes. Par conséquent, plus le rapport

eau sur ciment est important plus le nombre de gros pores augmente, plus la pente du coefficient d'absorption en fonction de la racine du temps se raidit et donc plus le coefficient de sorption augmente.

Le résultat s'inverse pour la référence. Cependant, le résultat obtenu pour le rapport E/C 0.45 de la référence semble problématique étant donné qu'il est le seul à ne pas aller dans le sens présupposé.

Les mortiers (et pdc) ternaires sont composés de pores de plus grandes dimensions. Les coefficients de sorption des mélanges modifiés sont plus importants que ceux de la référence à même E/C (sauf pour la référence 0.45).

Tirer des conclusions sur les mortiers ternaires semble néanmoins délicat de par le manque de répétabilité et le peu de différences observées.

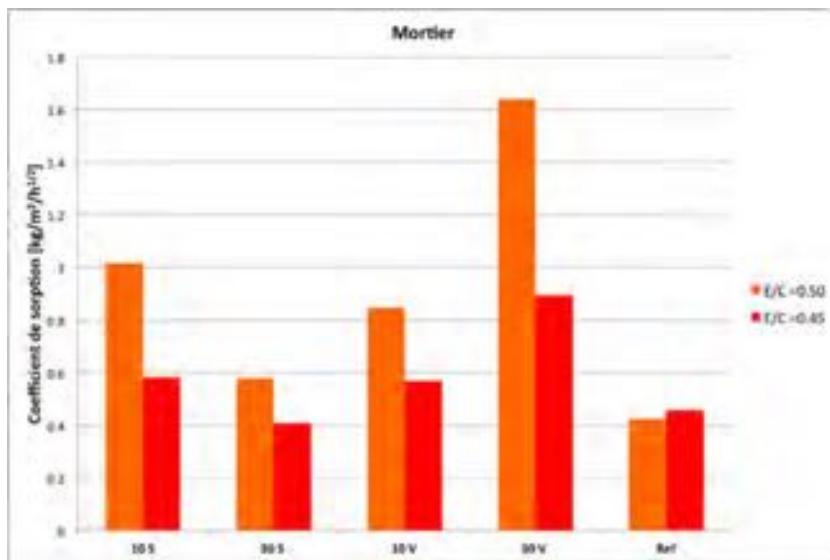


FIGURE 6.4 – Coefficient de sorption des mortiers

Pour les pdc, l'influence du rapport E/C est moins évidente. Il est difficile de déterminer si le rapport E/C 0.45 engendre des pores plus gros, car le rapport E/C 0.40 est similaire à la quantité d'eau minimum nécessaire à la réaction d'hydratation du clinker.

L'utilisation des additions semble dans le cas présent jouer un rôle plus positif en diminuant le coefficient de sorption des pdc (à l'exception de la composition 30 V ).

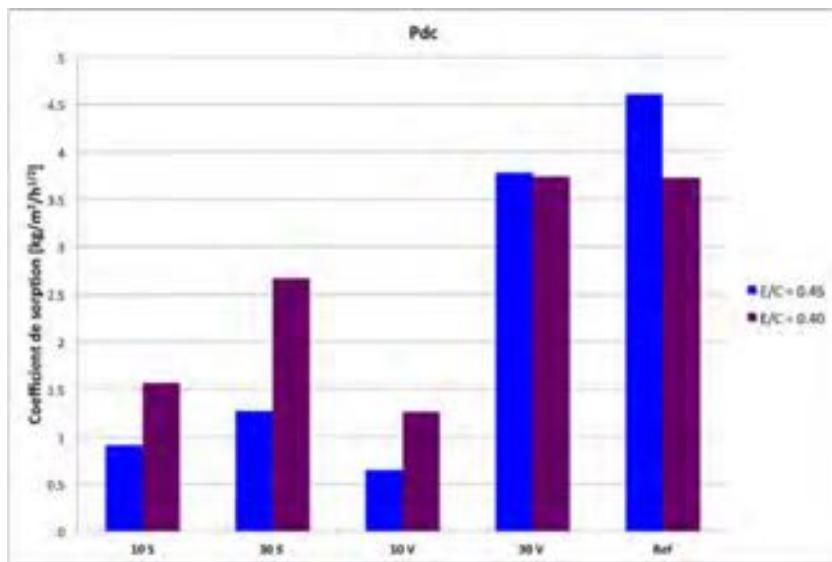


FIGURE 6.5 – Coefficient de sorption des pdc

Le coefficient de sorption des pâtes de ciment est supérieur à celui des mortiers, quelle que soit la composition. À l'exception de la composition à base de 30% de cendres volantes, l'utilisation d'addition amoindrit les différences entre pdc et mortier.

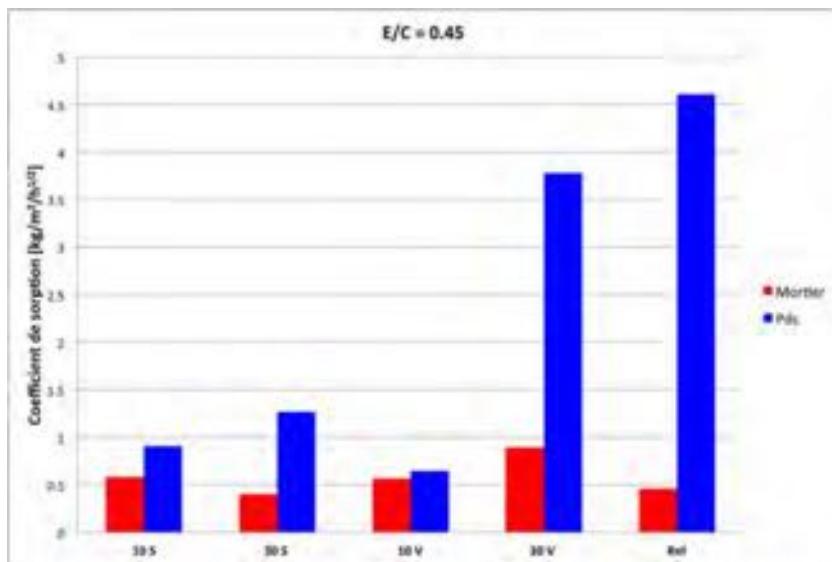


FIGURE 6.6 – Comparaison des coefficients de sorption pour un même rapport E/C

De manière générale, la composition 10 V donne un coefficient de sorption inférieur à celui obtenu pour la composition 10 S et ce quelque soit le type d'échantillon ou le rapport E/C. Il est également à chaque fois inférieur à la composition 30 V. La formulation d'une analyse de l'influence de la teneur en laitier est plus complexe étant donné que la tendance s'inverse entre les mortiers et les pdc. Attention, ne pas oublier de manipuler les résultats avec prudence.

### 6.1.3 Taux de saturation

Le taux de saturation des pâtes de ciment est supérieur à celui des mortiers (à l'exception du 10 V). Il augmente avec le rapport E/C. Plus le rapport E/C est important, plus le taux de saturation est élevé (à l'exception du 10 V).

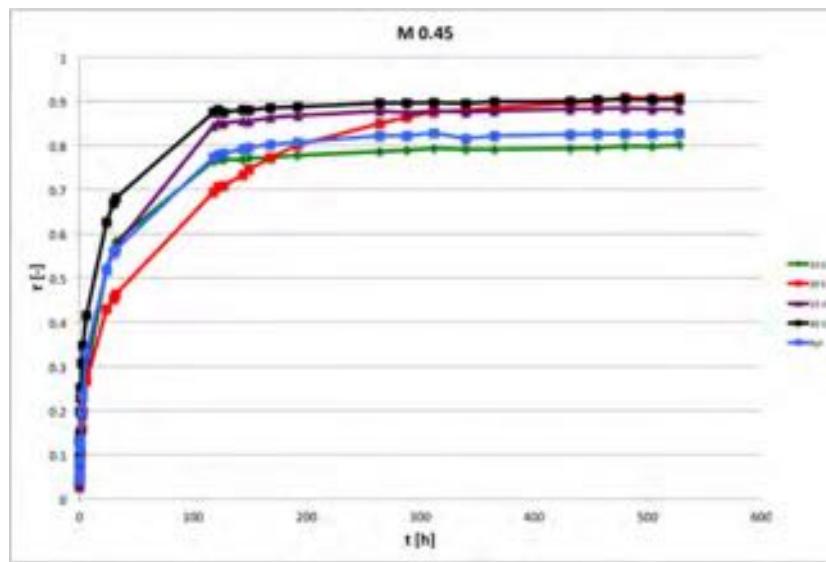


FIGURE 6.7 – Évolution du taux de saturation des mortiers pour  $E/C = 0.45$

Le taux de saturation des pdc de ciment est globalement compris entre 0.9 et 1 alors que celui des mortiers est plutôt de l'ordre de 0.8 à 0.9. Une explication peut être que de l'eau évaporée, lors du passage à l'étuve, a laissé des espaces vides à proximité des grains de sable qui ne peuvent être remplis par capillarité.

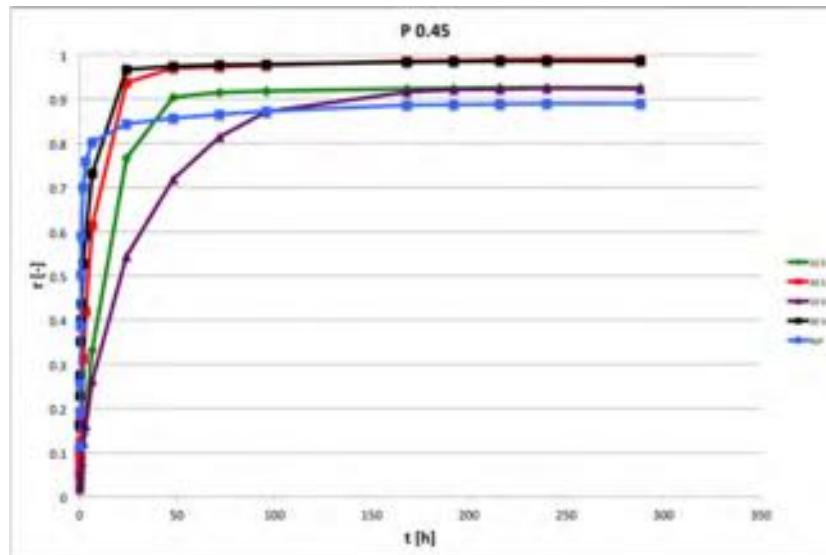


FIGURE 6.8 – Évolution du taux de saturation des pdc pour  $E/C = 0.45$

## 6.2 Absorption d'eau par immersion

### 6.2.1 Masse volumique sèche apparente

Cet essai permet de déterminer la masse volumique sèche apparente du matériau sur base d'une pesée hydrostatique. La masse volumique est globalement identique, quel que soit la composition et le rapport  $E/C$  considéré. L'indifférence du rapport  $E/C$  semble logique étant donné qu'il est question de masse volumique sèche. La seule différence marquée est celle entre la masse volumique des pdc et des mortiers. La masse volumique du mortier est logiquement supérieure à celle de la pdc de ciment seule étant donné que le mortier contient une part relativement importante de sable siliceux (58 %). Or le sable siliceux a une masse volumique plus importante que la pâte ( $2600 \text{ kg/m}^3$ ).

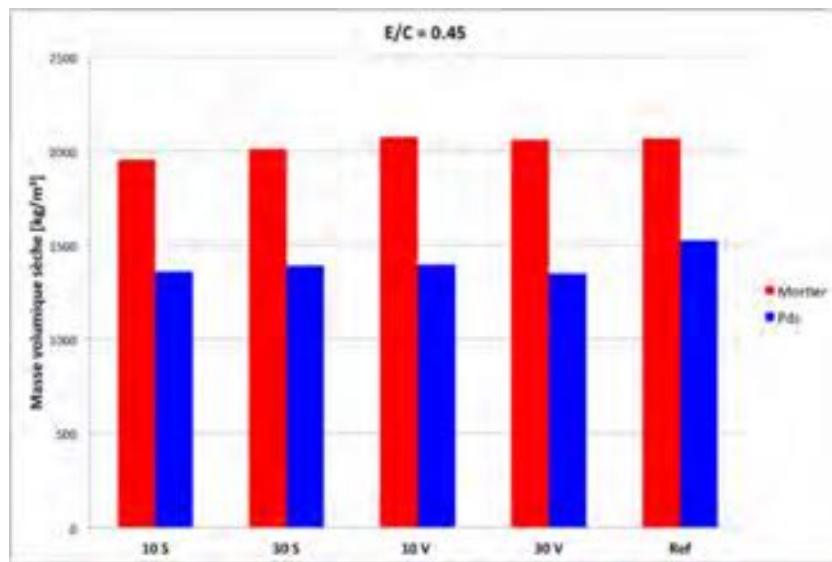


FIGURE 6.9 – Masse volumique sèche apparente

### 6.2.2 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est un élément primordial dans la caractérisation de la microstructure et notamment vis-à-vis de la durabilité. Une preuve de cette importance est que ce paramètre est repris dans la liste des indicateurs de durabilité (3.2.4).

Les différences de porosité entre un même type d'échantillon (i.e. mortier ou pdc) sont relativement faibles, et de par le manque de reproductibilité de l'essai, ces différences peuvent difficilement être considérées comme significatives.

Cependant, il paraît clair que la porosité des matériaux étudiés ne va pas différer de 25%. En considérant la faible variabilité de la porosité, une analyse des résultats a quand même été effectuée. Cette analyse est évidemment à regarder avec un œil critique.

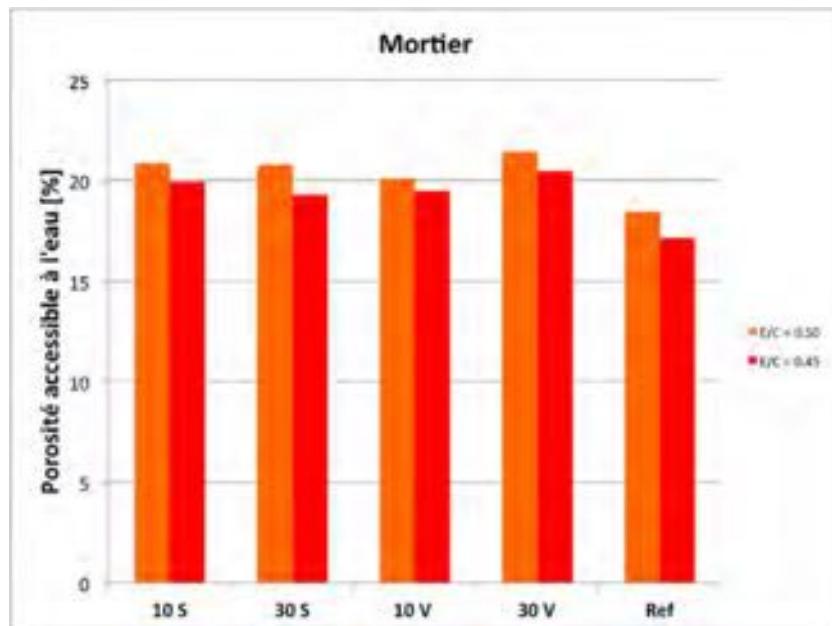


FIGURE 6.10 – Porosité accessible à l'eau des mortiers en fonction du rapport E/C

Les figures 6.10 et 6.11 montrent que les ciments ternaires ont une porosité plus importante que la référence composée exclusivement de clinker. La différence entre les diverses compositions n'est que de quelques pour cent. Une façon d'analyser est de conclure que la substitution du clinker par les fillers et les additions n'amplifie pas fondamentalement la porosité du matériau alors que le gain

écologique est bien réel.

L'effet du rapport E/C semble logique et attendu. La porosité augmente bien lorsque le rapport E/C augmente.

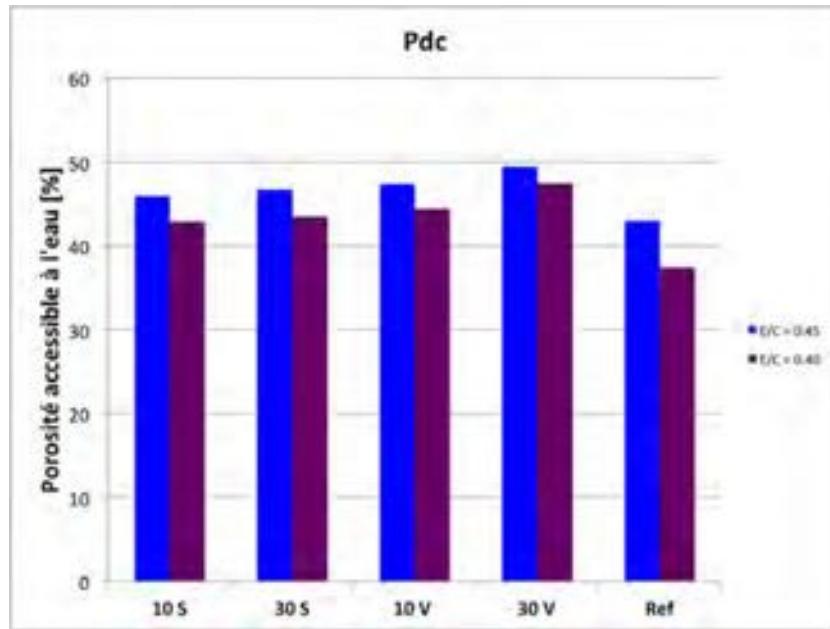


FIGURE 6.11 – Porosité accessible à l'eau des pdc en fonction du rapport E/C

A priori, cet essai laisse supposer que le mélange composé de 30% de cendres volantes et de 30% de fillers calcaires est celui qui donne la porosité la plus importante tant dans les mortiers (environ 21 %) que dans les pâtes de ciment (environ 49 %).

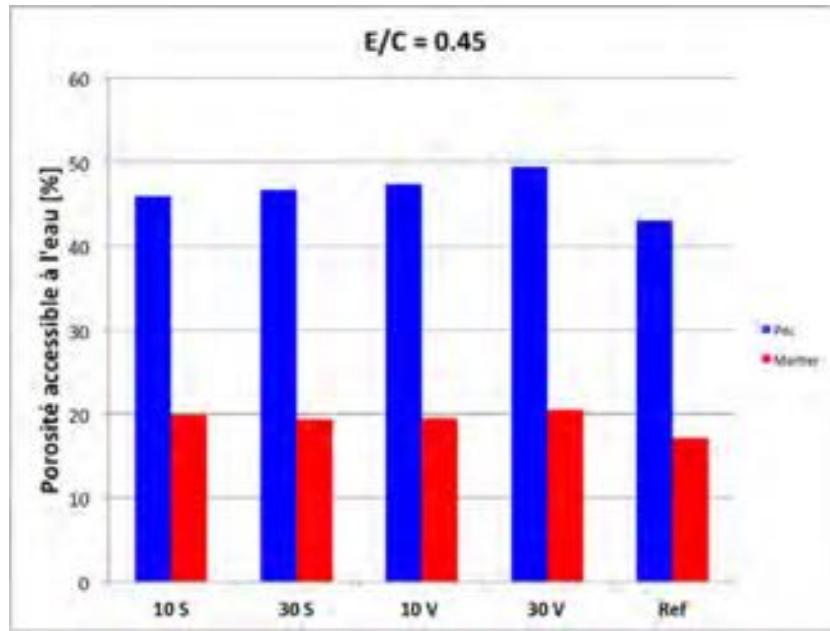


FIGURE 6.12 – Comparaison de la porosité accessible à l'eau en fonction du type d'échantillon pour un même rapport E/C

La porosité des pdc (40-50 %) est de loin supérieure à celle des mortiers (facteur 2-2.5) de même rapport E/C. Ceci s'explique par la présence du sable. La présence des granulats conduit à la formation de pores relativement importants dans la zone interfaciale entre ces granulats et la pâte. Cependant, le sable utilisé est un matériau non poreux. Le volume des mortiers est donc composé d'une partie importante de matériau de porosité nulle diminuant de par se fait la porosité

totale.

Pour rappel, les mortiers utilisés sont approximativement composés de 58 % de sable, 20 % de vide et 22 % de pâte de ciment.

La porosité peut aussi être représentée en fonction de la teneur en addition de type II. À noter que le point correspondant à 0% ne comporte ni d'addition de type II ni de fillers calcaires.

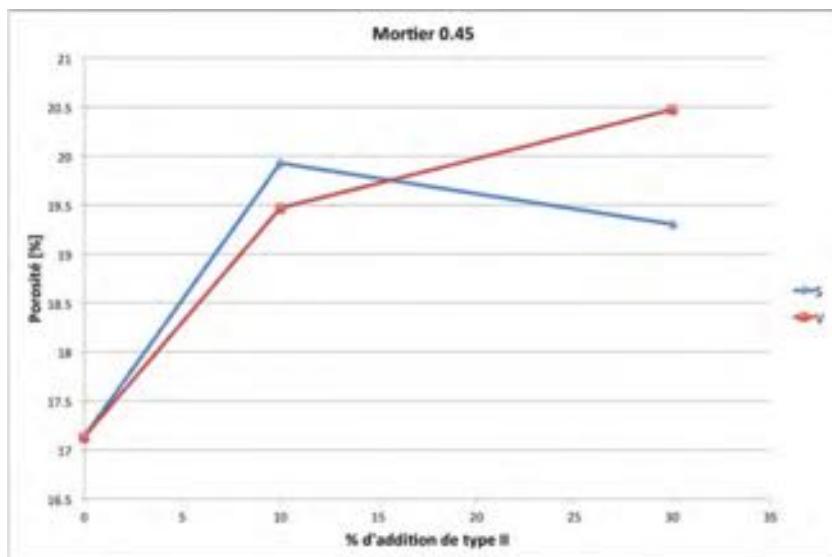


FIGURE 6.13 – Évolution de la porosité en fonction de la teneur en additions de type II

### 6.3 Diffusion des chlorures en régime stationnaire

#### 6.3.1 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion effectif des chlorures est un paramètre important pour la caractérisation de la durabilité. Il est d'ailleurs repris dans les indicateurs de durabilités évoqués dans l'étude bibliographique de ce travail. Ce coefficient peut également être utilisé pour fournir une image de la porosité ouverte (interconnectée). Le coefficient de diffusion illustre la facilité avec laquelle les ions chlorures parviennent à traverser le matériau. En effet, la diffusion d'ions se fait exclusivement par la phase liquide présente dans le matériau. Si des chlorures arrivent à traverser l'échantillon, cela signifie qu'il existe un chemin (pores) continu qui traverse le matériau de part en part.

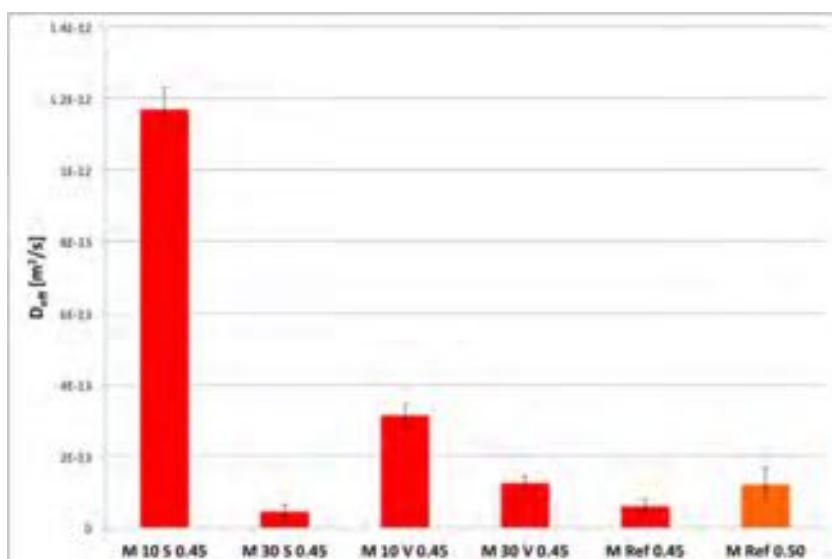


FIGURE 6.14 – Comparaison des coefficients de diffusion effectifs

Les barres d'erreurs présentent sur les histogrammes correspondent aux valeurs minimales et maximales du coefficient de diffusion de la composition en question alors que l'histogramme est lui une valeur moyenne.

Le résultat obtenu pour l'échantillon 10 S semble étrange, en effet il est de loin supérieur aux autres compositions sans raison apparente. Les résultats sont analysés en omettant cette composition afin de voir plus précisément les différences (voir figure 6.15).

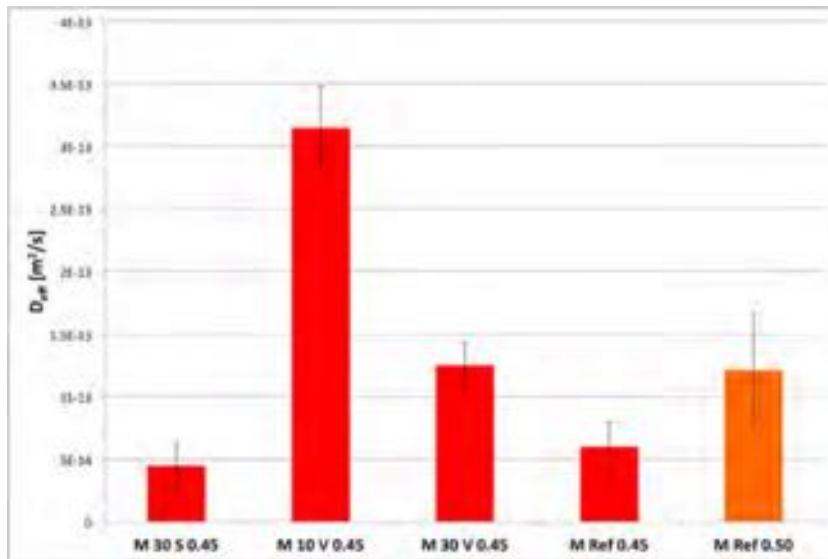


FIGURE 6.15 – Comparaison des coefficients de diffusion effectifs

Il est compliqué de tirer des conclusions sur base de ces résultats étant donné que les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur. L'influence du rapport E/C est tout de même visible. Plus il augmente, plus le coefficient de diffusion augmente. Une faible augmentation du rapport eau sur ciment semble avoir une relativement grande conséquence sur la modification du coefficient de diffusion. En effet, une simple augmentation de 0.45 à 0.5 induit un doublement du coefficient de diffusion effectif.

Le passage de 10 à 30 % en additions de type II semble améliorer la situation.

### 6.3.2 Temps de passage des premiers ions

Les relevés effectués permettent de tracer une droite (régime stationnaire) représentant la relation entre la concentration des ions chlores, passés d'une cellule à l'autre, et le temps.

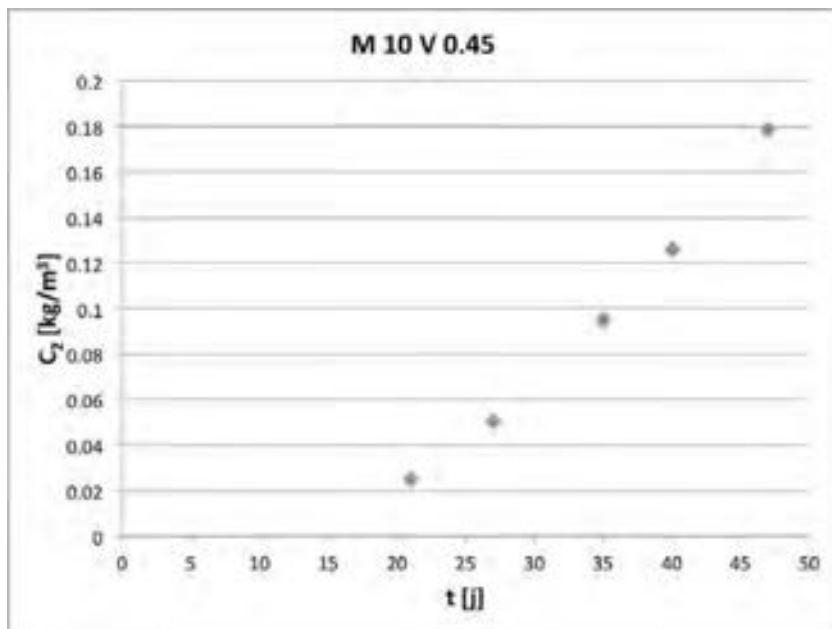


FIGURE 6.16 – Exemple d'évolution de la concentration des ions chlorures dans la cellule 2

Il est possible d'estimer le temps après lequel les premiers ions ont franchi le disque de mortier en prolongeant la droite pour obtenir une abscisse à l'origine<sup>1</sup>. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 6.17.

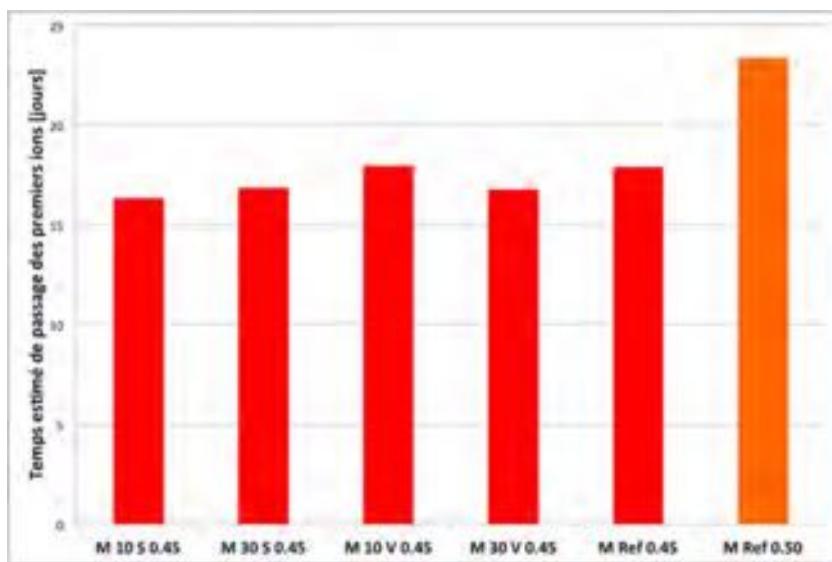


FIGURE 6.17 – Temps estimé de passage des premiers ions chlorures sans la cellule 2

Il a fallu entre 16 et 18 jours aux ions chlores pour traverser le disque de mortier (à l'exception de la référence à 0.50). Cette méthode ne met pas en évidence une différence significative entre les temps de traversée. Le résultat obtenu pour la composition de référence à E/C 0.50 (23 jours) est contradictoire. En effet, le résultat attendu est plutôt une diminution du temps de traversée avec l'augmentation du rapport eau/ciment.

À noter que cet essai n'est pas répété, il est donc compliqué de savoir si les résultats obtenus sont réellement corrects et significatifs.

1. Valeur de l'abscisse lorsque l'ordonnée est nulle.

## 6.4 Perméabilité à l’O<sub>2</sub>

### 6.4.1 Perméabilité apparente

L’essai permet de déterminer une perméabilité apparente du matériau en fonction de la pression appliquée. La perméabilité apparente est reprise dans les indicateurs de durabilité .

Deux des compositions ne comportent que 3 points et non 4. Le point correspondant à un  $\Delta P$  de 5 bars a été enlevé, car les mesures étaient fausses. Il semble y avoir eu un problème pour ce palier de pression et pour quasiment tous les échantillons.

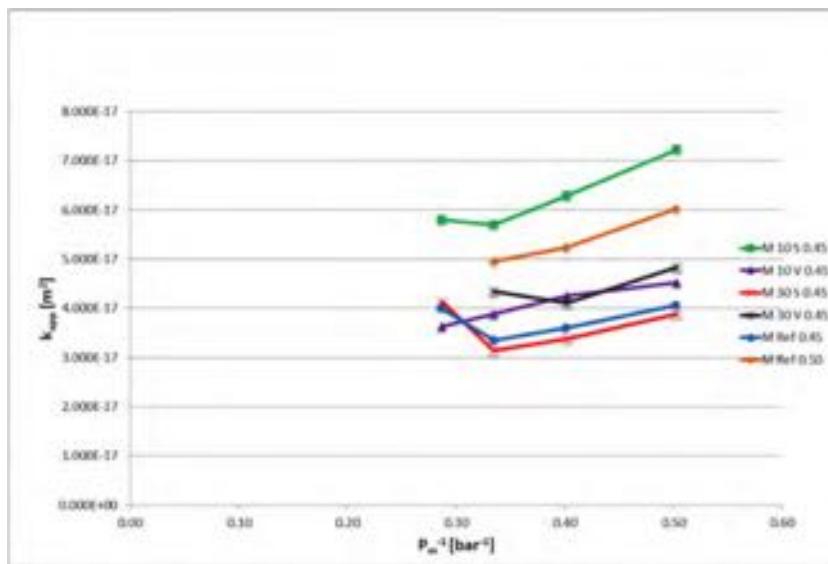


FIGURE 6.18 – Perméabilité apparente en fonction de l’inverse de la pression moyenne

Les perméabilités apparentes ont toutes le même ordre de grandeur. Il est de nouveau délicat de formuler une quelconque affirmation vis-à-vis de ces résultats. À l’exception, une nouvelle fois, de l’effet visible et attendu du rapport E/C. La perméabilité apparente augmente avec le rapport.

### 6.4.2 Perméabilité intrinsèque

La perméabilité intrinsèque du matériau est une grandeur intéressante étant donné qu’il s’agit de la «valeur limite de la perméabilité apparente au gaz lorsque la pression moyenne tend vers l’infini, i.e. lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide)» [44].

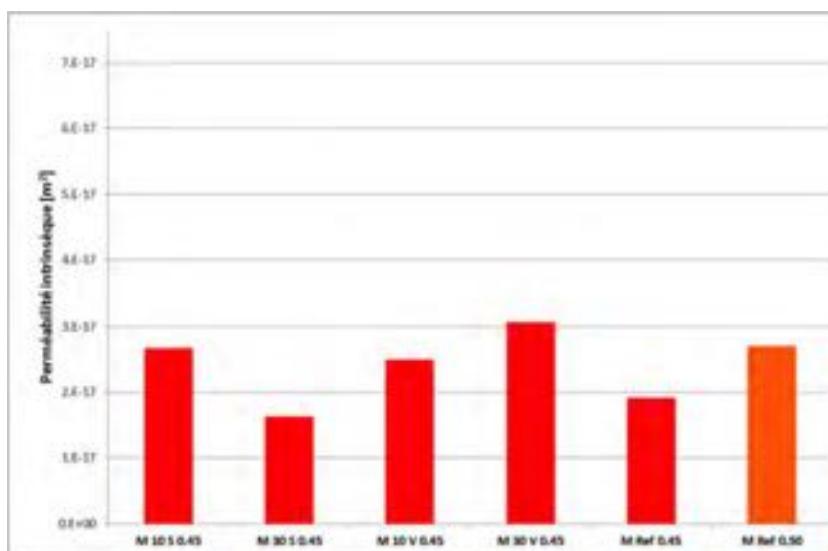


FIGURE 6.19 – Perméabilité intrinsèque des échantillons

La comparaison des perméabilités intrinsèques confirme l'effet du rapport E/C. Il semble également que la composition à base de 30% de cendres volantes soit la plus perméable<sup>2</sup>.

## 6.5 Désorption statique

Pour rappel, la teneur en eau est déterminée sur base de la masse sèche obtenue en mettant les échantillons à l'étuve 105°C.

### 6.5.1 Isotherme de désorption

L'ensemble des isothermes est placé en annexe.

La littérature annonce que les isothermes de sorption des matériaux cimentaires appartiennent au type IV de la classification I.U.P.A.C., avec une ressemblance vis-à-vis du type II. Cette ressemblance aux deux types vient de la grande distribution de taille de pores dans le matériau (mésopores + macropores).

Cependant, la comparaison avec la classification est laborieuse vu que les échantillons ne sont pas forcément tout à fait à l'équilibre et que l'essai a seulement été réalisé en désorption. Sans compter le manque important de points dans la zone des faibles humidités relatives.

#### 6.5.1.1 Mortier

Les isothermes présentent une cassure de pente relativement forte suivie d'un petit palier plus horizontal aux alentours de 85-90 % d'humidité relative. Ce petit palier peut être vu comme un "trou" (un manque) dans la distribution de taille de pores.

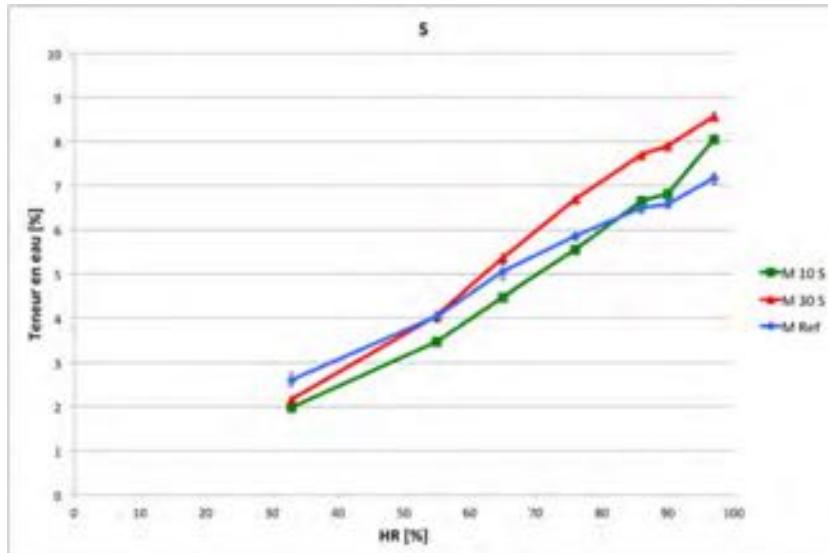


FIGURE 6.20 – Isotherme de désorption statique (S)

Les différences entre les compositions ne semblent pas significatives. Un paramètre semble toutefois interpellant. Le palier horizontal propre aux isothermes de type IV n'est pas présent.

Le point d'inflexion caractéristique des isothermes de type II et IV semble être situé aux alentours de 60 % d'humidité relative.

2. Attention, l'essai n'a été effectué que sur un échantillon de chaque composition.

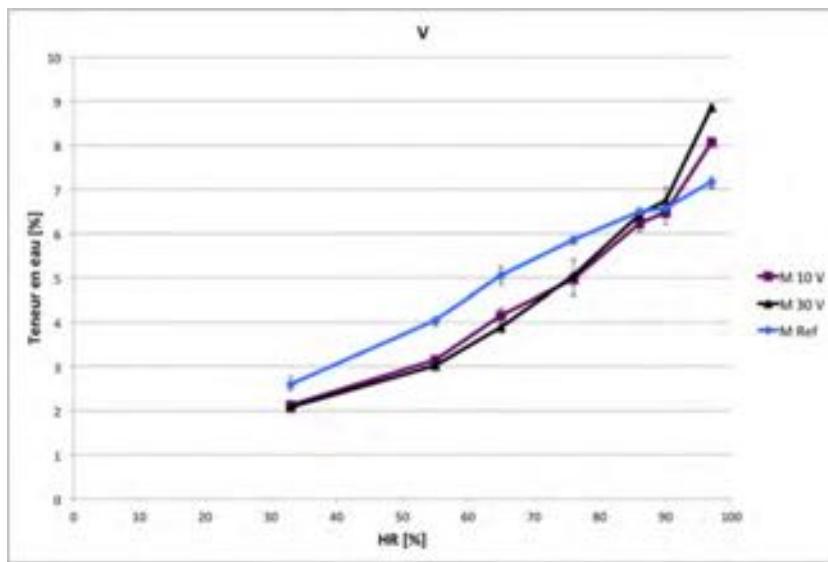


FIGURE 6.21 – Isotherme de désorption statique (V)

Les isothermes propres aux compositions contenant des cendres volantes sont quasiment confondues, laissant ainsi penser que l'augmentation de la quantité de cendres n'a pas réellement d'influence sur la quantité d'eau adsorbée dans le matériau aux humidités intermédiaires et faibles.

#### 6.5.1.2 Pâte de ciment

Le point d'infexion est également situé aux alentours de 60 % d'humidité relative.

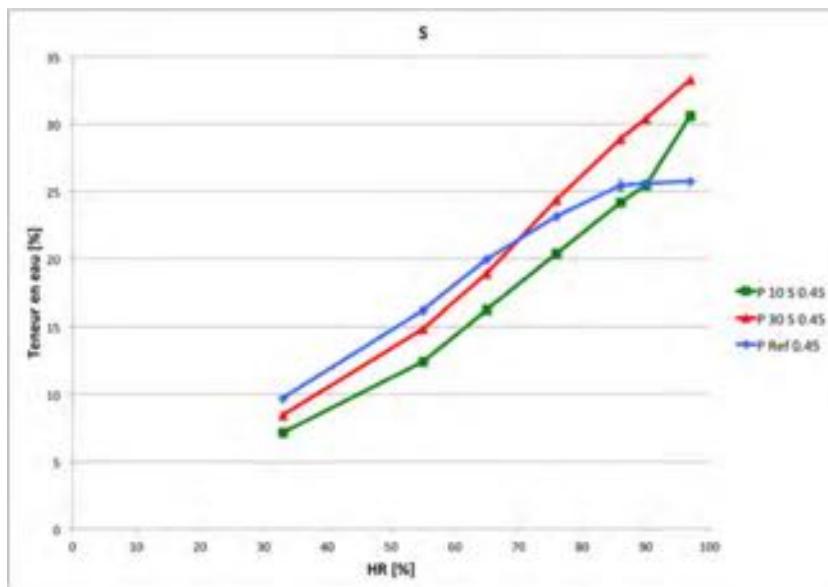


FIGURE 6.22 – Isotherme de désorption statique (S)

Bien que l'hystérésis ne puisse être représentée, la forme de l'isotherme des compositions de référence semble toutefois confirmer l'appartenance au type IV alors que pour les autres la ressemblance tend plutôt vers l'isotherme de type II.

Les isothermes de types IV correspondent à des matériaux mésoporeux alors que le type II a des matériaux macroporeux. Cette ressemblance vient du fait que les matériaux cimentaires possèdent une large distribution de taille de pores.

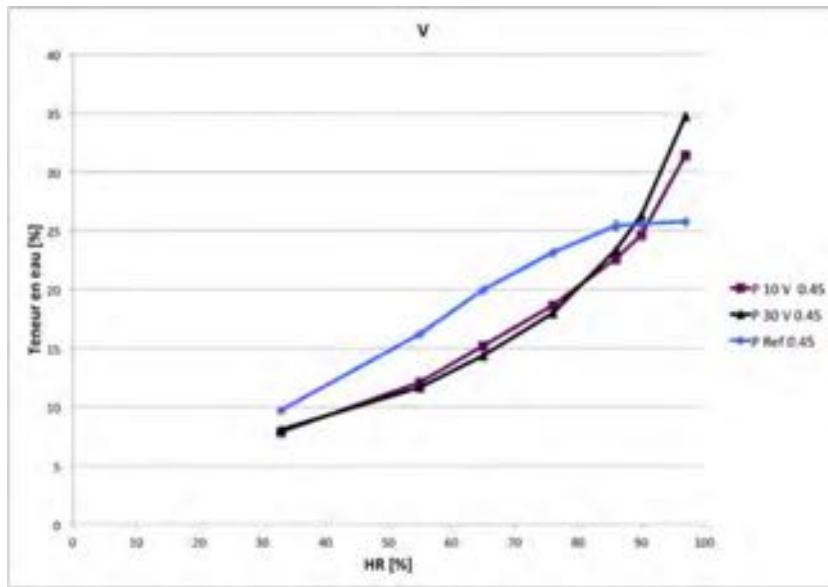


FIGURE 6.23 – Isotherme de désorption statique (V)

Les isothermes des compositions 10 et 30 % de cendres volantes sont de nouveau quasiment confondues (sauf pour les hautes HR).

#### 6.5.1.3 Comparaison

L’information la plus évidente est que les pdc possèdent une plus grande teneur en eau que les mortiers à une humidité relative donnée. Ceci s’explique par la quantité importante de sable en proportion volumique dans le mortier.

Le profil des courbes est également différent. La pente des isothermes des pdc est plus raide que celle des mortiers. Selon la littérature, cette différence est due à la présence du sable. En effet, plusieurs auteurs ont déterminé que si les isothermes se référaient à la quantité de pâte de ciment, elles devenaient similaires ([19] et [38]). Ceci a également été confirmé par L.Kahlerras en montrant que l’isotherme obtenue via un cycle désorption sur sable est quasiment nulle et qu’il peut être considéré comme inerte.

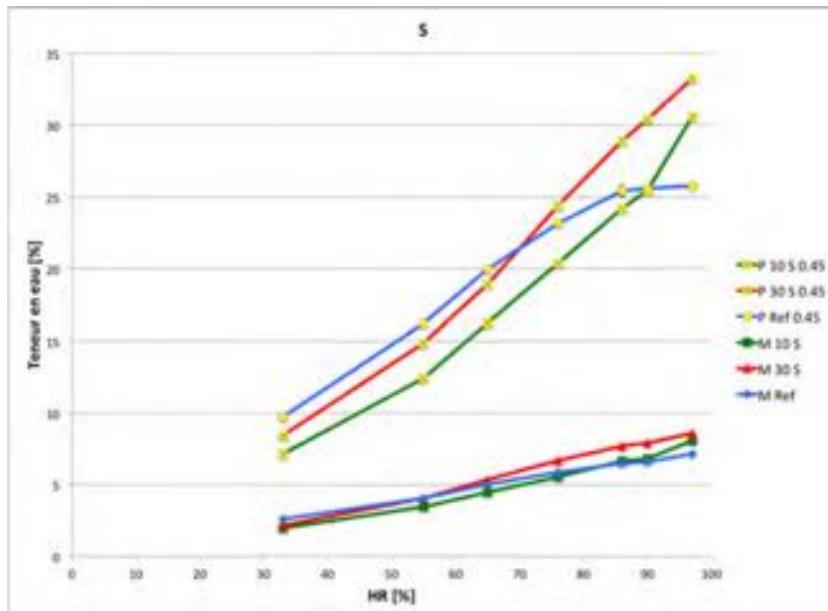


FIGURE 6.24 – Comparaison entre les isothermes de désorption statiques des mortiers et des pdc

La comparaison des deux types d’échantillons permet d’effectuer quelques observations supplémentaires. En effet, la disposition de courbes l’une par rapport à l’autre ne semble pas être

fondamentalement influencée par la présence du sable.

Il est donc possible de tirer des conclusions, prudentes, vis-à-vis de la composition. L'augmentation de la teneur en cendres volantes ne semble pas réellement modifier les isothermes de désorption. Alors que le passe de 10 % de laitier à 30 % augmente la teneur en eau à une humidité relative donnée. De ce point de vue, la composition à 10 % de laitier semble assez intéressante étant donné qu'elle permet de réduire la teneur en eau par rapport à la référence.

Au niveau des compositions en cendres volantes, celle à 30 % peut être considérée comme plus intéressante (malgré la similitude avec 10%), car une plus grande partie de clinker est substituée.

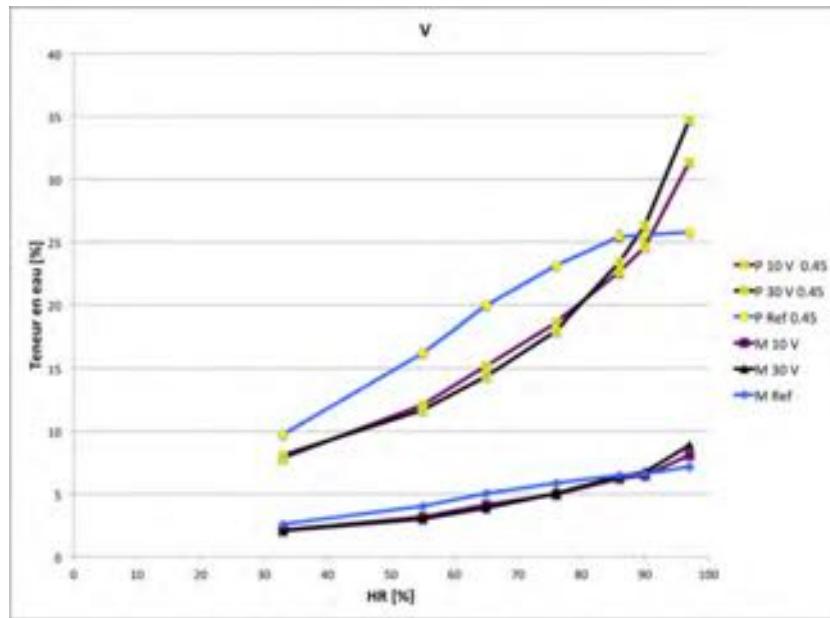


FIGURE 6.25 – Comparaison entre les isothermes de désorption statiques des mortiers et des pdc

D'un point de vue général, l'essai peut être qualifié de significatif vu la faible dispersion des résultats (certaines barres d'erreurs ne sont même pas visibles).

### 6.5.2 Courbe de rétention d'eau

Les courbes de rétention lient la pression de succion dans le matériau en fonction avec la teneur en eau. La pression de succion est générée par l'humidité relative de l'atmosphère. Plus l'air ambiant est sec, plus la pression de succion dans les capillaires est importante.

Plus la pente est importante, plus l'eau a facile de partir, car la teneur en eau diminue plus fort pour une même différence de pression.

#### 6.5.2.1 Mortier

La pression de succion générée dans les échantillons n'est pas fondamentalement modifiée par une quelconque composition. La différence la plus marquée est celle avec le ciment de référence. C'est le switch qui est intéressante à regarder. Pour de faibles valeurs de la pression de succion, le matériau de référence a une teneur en eau moindre alors que la tendance s'inverse aux alentours de 100 MPa.

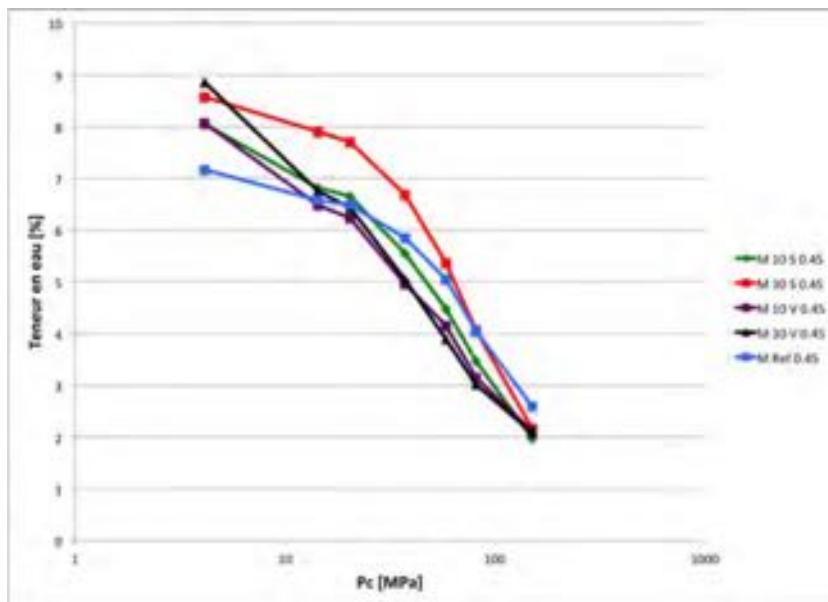


FIGURE 6.26 – Comparaison des courbes de succion

#### 6.5.2.2 Pâte de ciment

Le comportement semble identique pour les pâtes de ciment si ce n'est la présence d'un palier horizontal pour les échantillons de référence. Ce palier signifie que l'eau présente dans le matériau est suffisamment liée que pour résister à la pression de succion. Cette pression augmente, mais la teneur en eau reste relativement constante.

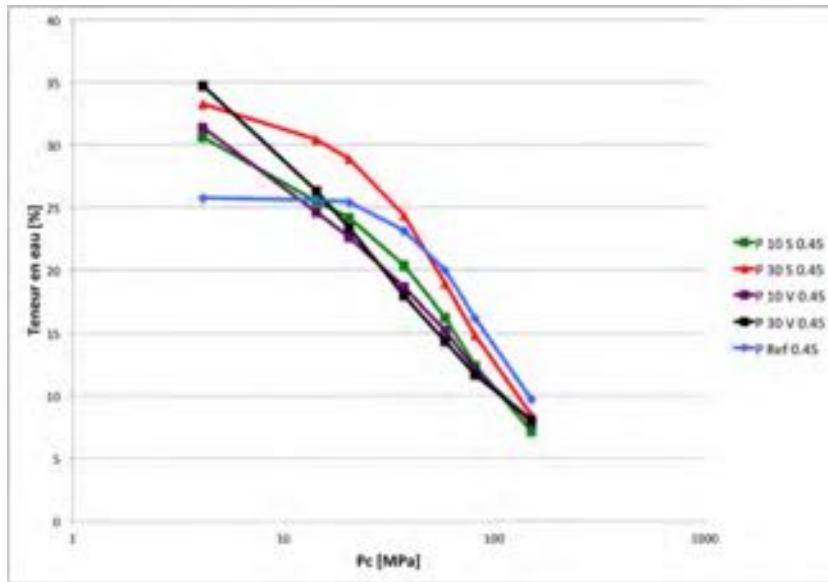


FIGURE 6.27 – Comparaison des courbes de succion obtenues via l'essai de désorption

#### 6.5.3 Répartition de la porosité

La méthode B.J.H. permet de déterminer une répartition de la porosité en fonction du diamètre des pores dans le domaine de la mésoporosité. Un pic illustre une persistance du mode poreux. La persistance signifie que la désorption d'un pore de diamètre particulier en fonction d'une certaine humidité relative est maximale (L.Kahlerras). Cette maximisation est interprétée par une quantité importante de pores du diamètre en question à ce palier d'humidité relative.

À noter que le diamètre des pores fourni par cette méthode est sous-estimé. En effet, l'interconnexion de pores plus fins et plus larges conduit à la sous-estimation des dimensions. De l'eau présente dans un pore large peut voir son évacuation empêchée par la présence d'un pore plus fin.

Il doit donc attendre que la dépression soit suffisamment forte que pour vider le pore plus fin. Pour rappel, les sous-estimations sont également dues à l'hypothèse consistant à négliger le film d'eau adsorbé à la surface du pore.

Attention la méthode B.J.H. permet d'analyser la mésoporosité (2-100 nm). Cependant, les pores correspondant à la partie supérieure de cet intervalle sont parfois repris sous la dénomination de macropores [45].

### 6.5.3.1 Mortier

Les graphiques de répartition de la porosité des mortiers montrent 2 pics. Il y a donc à priori deux tailles de pores particulièrement présentes. Le premier pic correspond à un diamètre d'environ 3.6 nm alors que le deuxième se situe à environ 70.5 nm. Par comparaison avec la littérature ([19] et [38]), les pores de 70.5 nm sont assimilés aux macropores de la matrice cimentaire alors que les pores de 3.6 nm correspondent plutôt aux pores de gel.

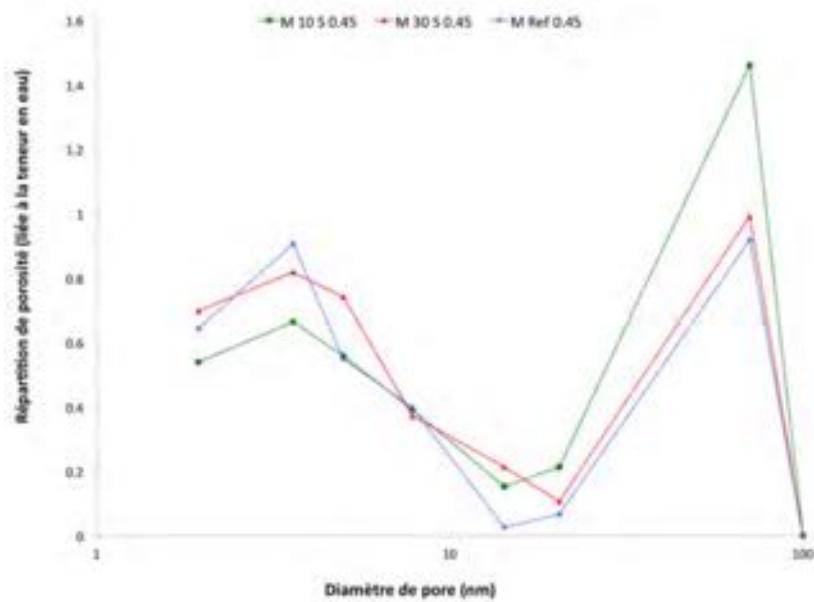


FIGURE 6.28 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (S)

Les compositions à base de cendres volantes présentent un troisième pic pour le diamètre 7.8 nm.

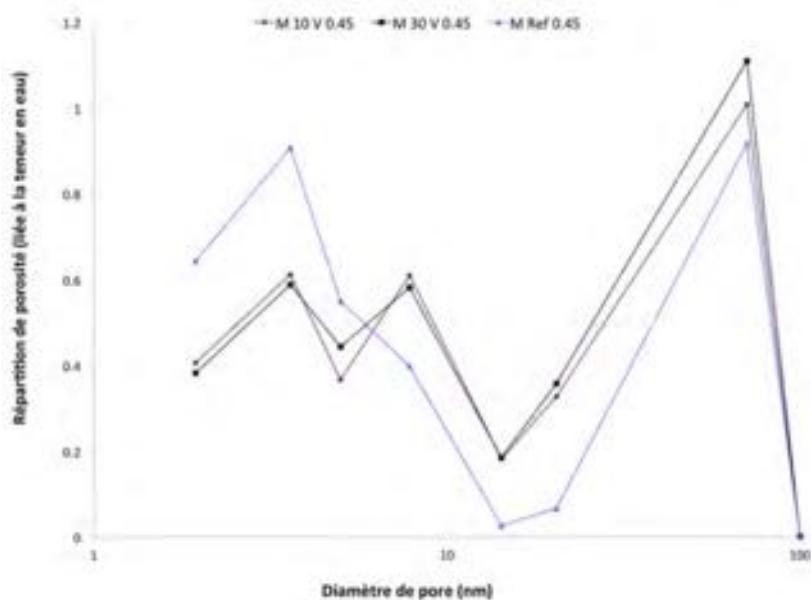


FIGURE 6.29 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (V)

L'utilisation des ciments ternaires semble augmenter la quantité de gros pores au détriment des pores les plus fins. Le pic assimilé aux pores de gel est plus marqué dans la composition de référence étant donné qu'elle est composée de beaucoup plus de clinker.

#### 6.5.3.2 Pâte de ciment

Il n'y a qu'un seul pic (fortement marqué) de répartition de la porosité pour 3.6 nm. La proportion de gros pores semble moins importante que dans le mortier. Ceci peut éventuellement être expliqué par l'absence de sable et donc de la zone de transition interfaciale, mais également par une plus rapide mise à l'équilibre.

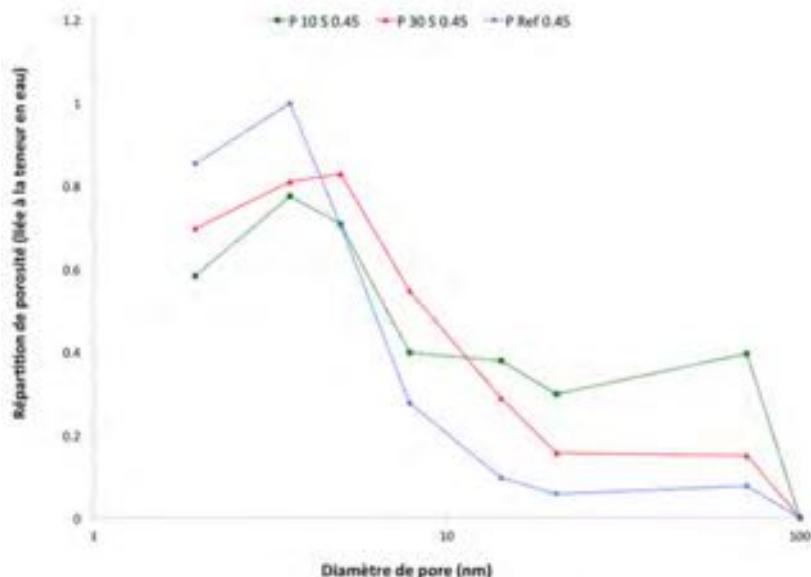


FIGURE 6.30 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (S)

Les résultats obtenus pour les ciments de cendres volantes laissent supposer une répartition équivalente de toutes les tailles de pores dans le domaine de la mésoporosité.

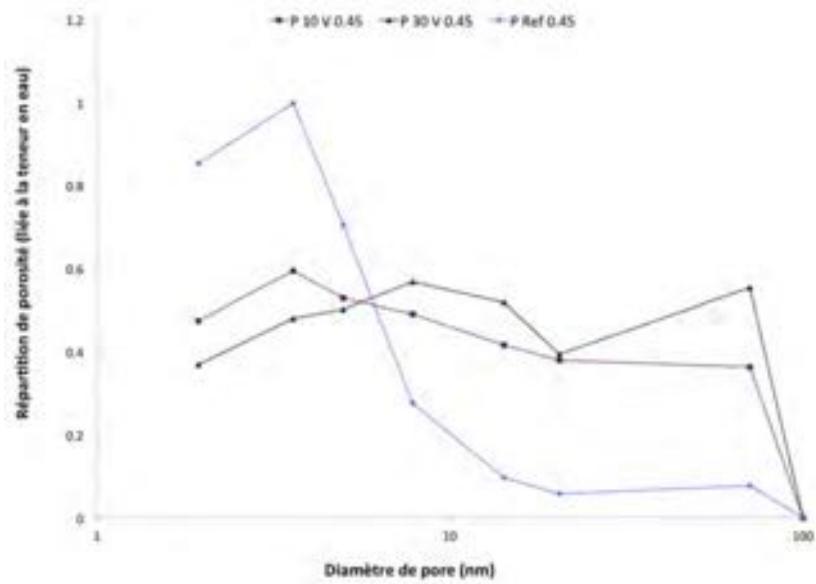


FIGURE 6.31 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (V)

Les pores dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres peuvent être identifiés comme les pores de gel de la matrice cimentaire [38]. Il paraît donc logique que le ciment de référence possède une plus grande quantité de ces pores étant donné qu'il possède plus de clinker. De plus, la distribution autour de cette taille de pore semble plus répartie dans le cas des mélanges ternaires (moins pure).

Il convient de rester prudent avec l'interprétation de ces résultats. En effet, les facteurs d'erreurs sont potentiellement multiples. Il y a les hypothèses dues à la méthode elle-même, d'éventuels problèmes liés à la fabrication des échantillons mais aussi le problème d'atteinte de l'équilibre. Les échantillons sont restés beaucoup moins longtemps que ceux trouvés dans la littérature. Il est donc possible que l'équilibre ne soit pas complètement satisfait et influence grandement les résultats. Cependant, la figure 6.32 indique que la perte de masse commence à se stabiliser et que les résultats sont donc exploitables.

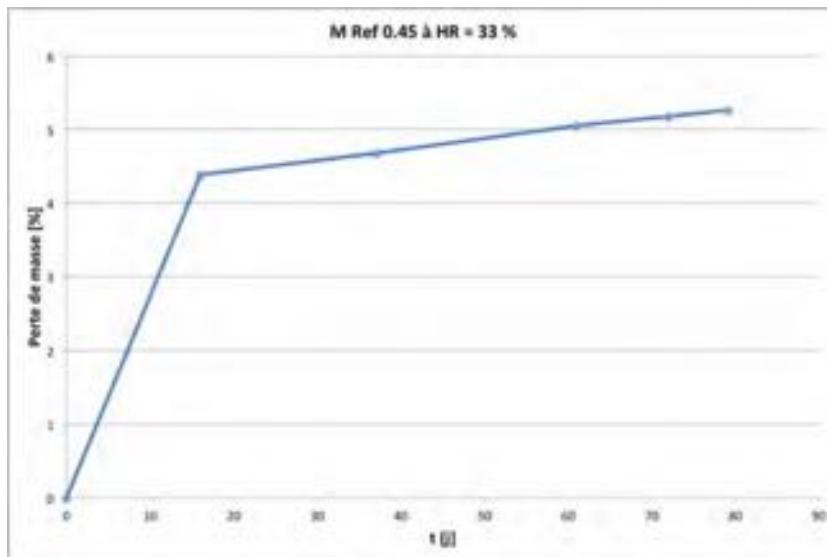


FIGURE 6.32 – Exemple d'évolution de la perte de masse des échantillons de désorption statique

Le manque de points dans les faibles humidités relatives ainsi que l'importance des paliers entre 2 HR successives peuvent aussi être source d'approximations.

## 6.6 Désorption dynamique

Pour rappel, les désorptions dynamiques ont été exclusivement réalisées sur des pdc à la température de 40°C. L'essai passe de 90 à 0% d'humidité relative.

À noter que la teneur en eau est calculée à partir de la masse finale (à 40°C et environ 0% d'HR).

### 6.6.1 Isotherme de désorption

Toutes les isothermes obtenues sont mises dans l'annexe consacrée aux résultats.

La forme de ces isothermes ressemble aux isothermes de type II de la classification I.U.P.A.C. correspondant à des solides macroporeux alors qu'à priori les matériaux cimentaires sont plutôt mésoporeux (type IV).

L'isotherme de l'échantillon de référence montre un rapprochement avec les isothermes de type IV de la classification étant donné que le palier de limitation de l'adsorption semble apparaître.

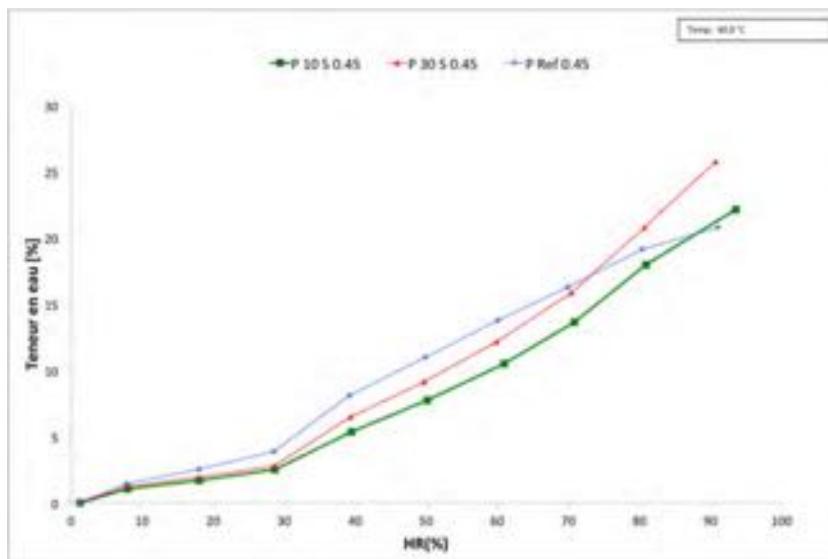


FIGURE 6.33 – Isothermes de désorption dynamique (S)

L'échantillon de référence semble capable de fixer plus d'eau à une humidité relative donnée (en dessous de 70-80 %). Dans la zone des hautes humidités, la pente de l'échantillon de référence s'adoucit vis-à-vis des autres compositions. Les compositions à bases de cendres volantes sont quasiment confondues jusqu'à une humidité relative de 70 %. Alors que celles à base de laitier le sont jusqu'à environ 30 %.

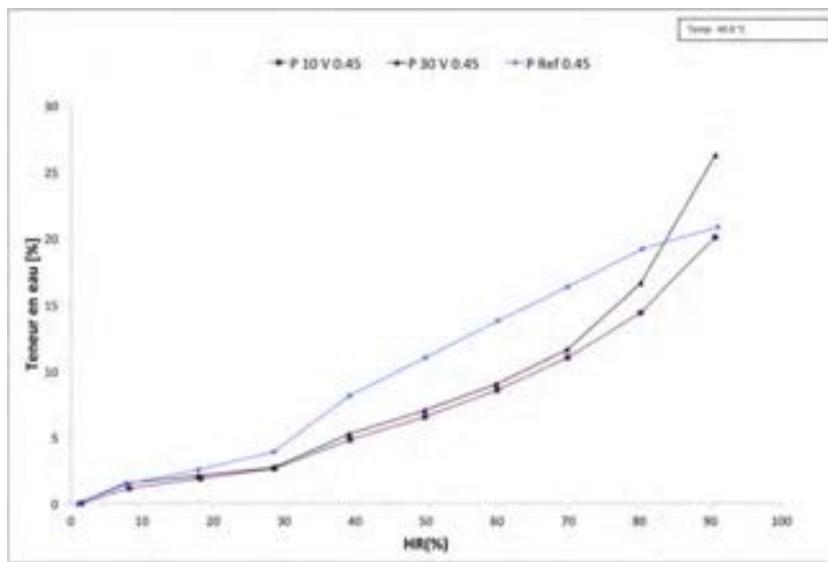


FIGURE 6.34 – Isothermes de désorption dynamique (V)

Les isothermes de désorption présentent toutes une cassure de pente aux environs de 30 % d'humidité relative. Cette cassure peut être expliquée par la désaturation d'une nouvelle gamme de pores.

#### 6.6.1.1 Cycle désorption-adsorption

L'objectif de ce cycle était de confirmer l'appartenance au type IV via la présence d'une hystérésis. Le cycle complet correspond dans la légende de la figure 6.35 aux courbes avec l'annotation (2).

La courbe d'adsorption ne rejoint pas celle de la désorption, alors que selon la littérature ([19]) elles sont censées se rejoindre étant donné que le phénomène d'adsorption à un caractère réversible. Une explication peut toutefois être avancée. Ce résultat semble montrer que l'état saturé sous eau est différent de l'état à 40°C et 100% d'HR. Il y a donc une partie de l'eau, initialement présente lors du début de l'essai qui est progressivement évacuée et qui ne peut pas être réincorporée dans le matériau lors de l'adsorption.

Afin de voir l'hystérésis, un cycle de désorption aurait dû être entrepris après l'adsorption. Ce qui signifie que pour un même mode opératoire, l'échantillon aurait suivi le cycle suivant : désorption-adsorption-désorption.

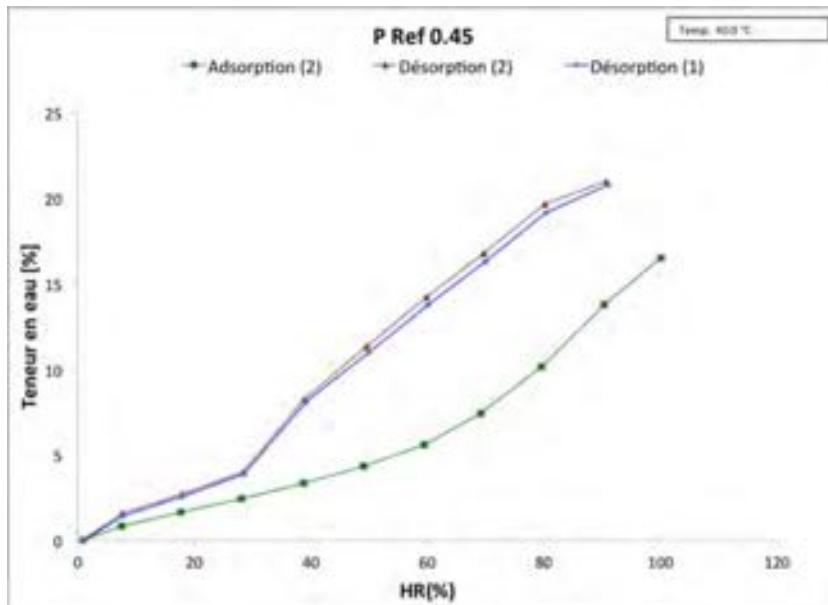


FIGURE 6.35 – Cycle de désorption-adsorption et répétabilité

Les deux essais de désorption donnent des résultats quasiment confondus (variation de l'ordre de 2% sur la teneur en eau). Cette observation laisse supposer une bonne répétabilité de l'essai.

### 6.6.2 Courbe de rétention d'eau

Les courbes de succion sont confondues pour les hautes valeurs de la pression de succion, ces hautes valeurs correspondent à la succion provoquée par de faibles humidités relatives désaturant ainsi les pores de plus faibles dimensions.

Ces courbes laissent à penser que les fins capillaires sont communs aux 4 mélanges ternaires (et proche de la référence) et dépendent donc des pores propres à la réaction d'hydratation.

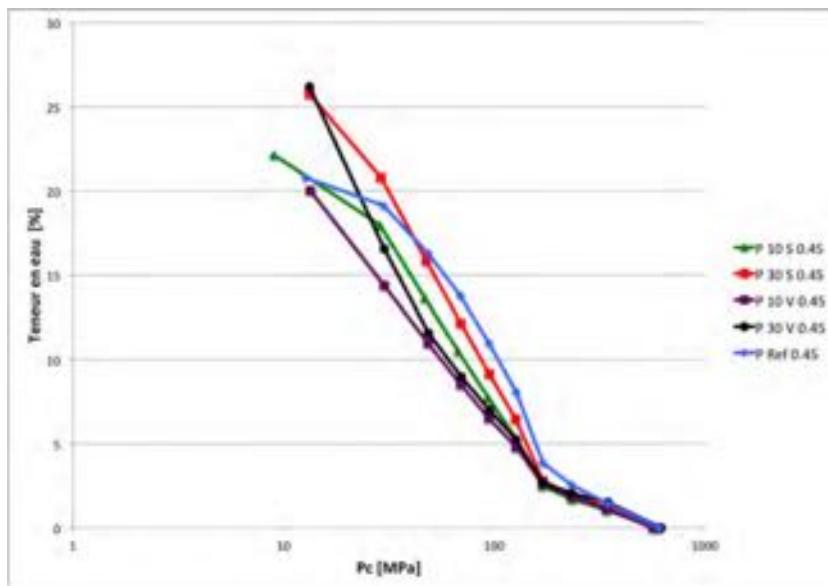


FIGURE 6.36 – Courbes de succion obtenues via l'essai de désorption

### 6.6.3 Répartition de la porosité

Le pic correspondant à une taille de pore de 1.5 nm est présent pour chaque composition bien qu'en proportions différentes et est assimilé aux pores de gel ([19]).

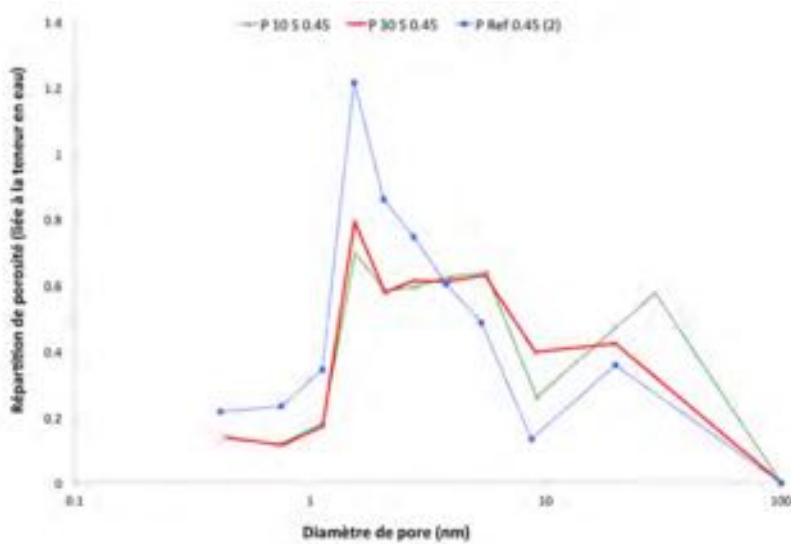


FIGURE 6.37 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (S)

Les courbes de répartition de la porosité des compositions à base de laitier sont relativement similaires jusqu'à une taille de pore de 8 ou 9 nm. Après le mélange à 10 % semble contenir plus de macropores que celui à 30%.

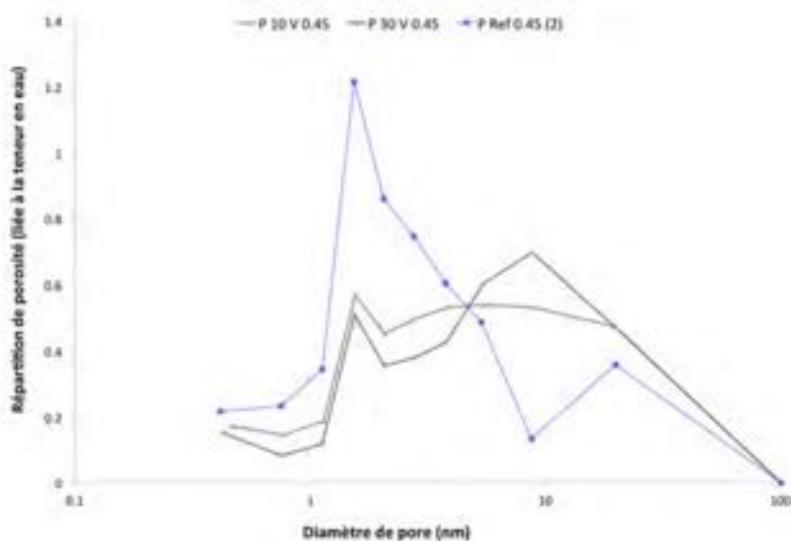


FIGURE 6.38 – Répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (S)

La distribution de taille de pores est moins concentrée au niveau du pic correspondant aux pores de gel que pour les mélanges de références. Ces résultats indiquent également une porosité plus importante pour les mélanges ternaires dans le domaine des plus gros pores. La distribution de taille de pore est plus continue dans ces mélanges ternaires.

### 6.6.3.1 Répétabilité

Les deux résultats obtenus ont la même allure ainsi que le même nombre de pics (2). La différence est que la désorption de l'essai (1) indique une répartition similaire entre les pores de 1.5 nm et ceux d'environ 20 nm. Alors que pour l'essai 2 la quantité de pores de 1.5 nm est beaucoup plus importante.

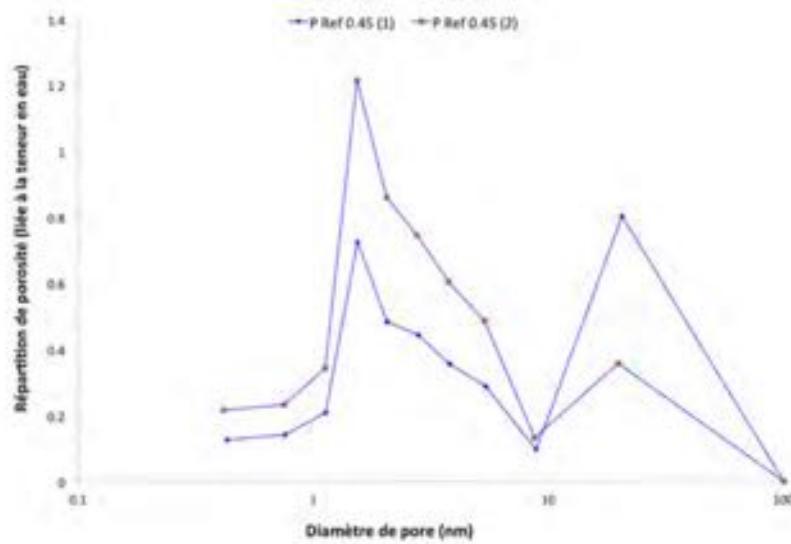


FIGURE 6.39 – Comparaison de la répartition de la porosité calculée par la méthode B.J.H sur une branche de désorption (répétabilité)

Pour rappel les pores de 1.5 nm sont assimilés aux pores de gel ([38])

Ce résultat est étonnant, car les deux échantillons ont la même composition il semblerait donc logique que la répartition de pores de gel soit identique. Cependant bien que les valeurs soient différentes, l'allure est conservée.

Ce teste de répétabilité peut être analysé comme suit : Le calcul de la répartition de la porosité par la méthode B.J.H. semble répétable de manière qualitative mais non quantitative.

## 6.7 Séchage convectif

### 6.7.1 Évolution de la masse

La figure 6.40 illustre un exemple d'évolution de la masse au cours du séchage convectif. La courbe présente bien deux parties distinctes comme annoncé dans la partie théorique. La première partie linéaire correspondant à l'évacuation d'eau peu liée (facilement extractible). Ensuite, la pente s'infléchit et diminue de plus en plus illustrant la difficulté croissante d'extraction de l'eau (vidange des pores de plus en plus fins).

Les variations visibles sur la courbe sont dues à des changements de conditions extérieures et notamment à des différences jours nuit. Ces sauts correspondent à des changements d'humidité relative et de température. Une augmentation de l'humidité relative conduit à une légère reprise de masse de l'échantillon.

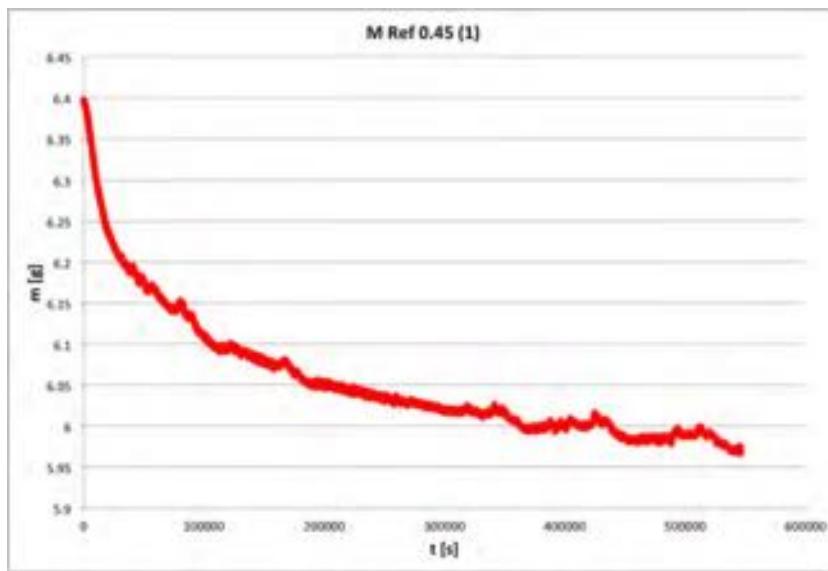


FIGURE 6.40 – Courbe d'évolution de la masse lors d'un séchage convectif

La comparaison des courbes d'évolution de la masse entre elles est un peu compliquée étant donné que les masses initiales des échantillons ne sont pas strictement égales de par de légères variations de dimensions. Pour pallier ce problème, la comparaison est faite sur base de graphique de perte de masse vis-à-vis de la masse initiale (Figure 6.43).

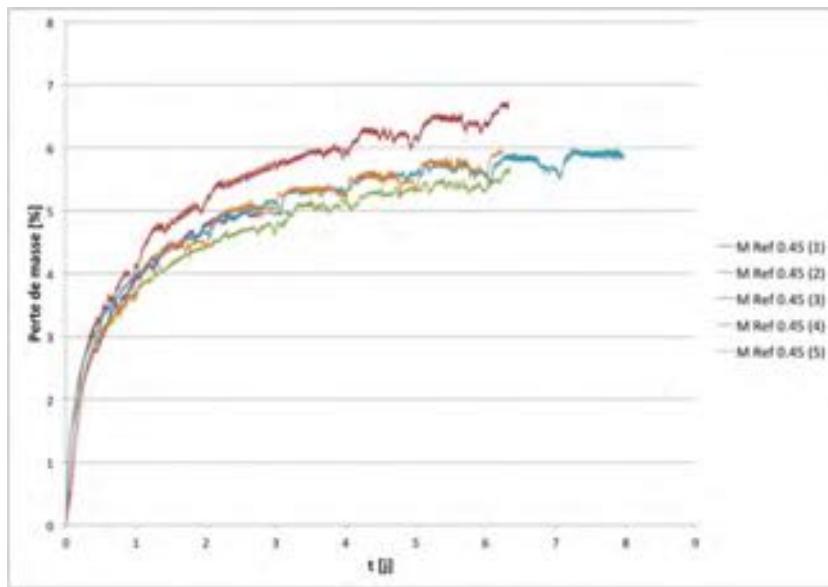


FIGURE 6.41 – Répétabilité des courbes de perte de masse obtenue par séchage convectif

La figure 6.41 illustre le test de répétabilité effectué. L'essai de séchage convectif a été réalisé 5 fois sur le mortier de référence afin de voir la variabilité des résultats sur une même composition. À l'exception de l'essai 1, la répétabilité de séchage semble bonne étant donné que la variation maximale est de l'ordre de 0.5 %. Afin de faciliter l'analyse, une perte de masse moyenne a été calculée ainsi que son écart-type (voir Figure 6.42). Dans la suite, les résultats obtenus pour l'échantillon de référence sont remplacés par la valeur moyenne afin d'alléger les graphiques.

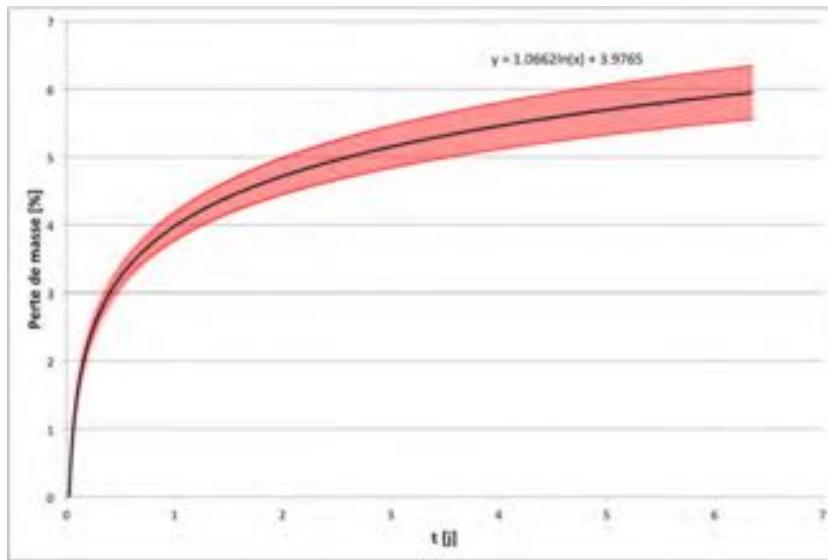


FIGURE 6.42 – Moyenne de la perte de masse obtenue pour les échantillons de référence avec son écart-type

La perte de masse dans la partie initiale est sensiblement identique (même pente). Une fois cette partie du séchage terminé, la perte de masse varie en fonction de la composition. L'échantillon de référence semble perdre moins de masse, et donc moins d'eau, que les mélanges ternaires. La hiérarchisation de ces courbes est à prendre avec des pincettes de par la variabilité du processus expérimental, le manque de répétabilité pour les mélanges ternaires, mais aussi la faible différence de résultats. En effet, la différence maximale de perte de masse n'est que d'environ 2%.

Les courbes de pertes sont identiques (jusqu'à 12h) et très raides jusqu'à un jour. Cette raideur signifie que le processus de séchage est rapide et qu'il ralentit ensuite de plus en plus jusqu'à obtention de la masse stabilisée.

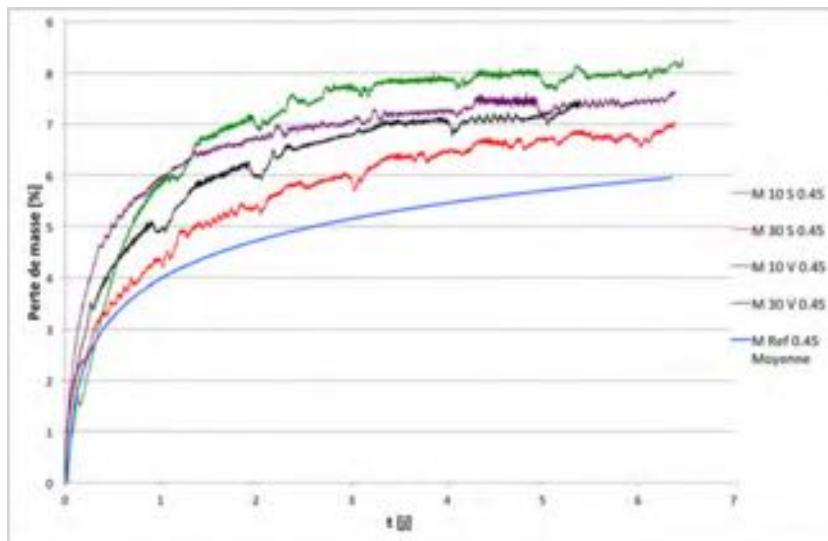


FIGURE 6.43 – Courbes de perte de masse obtenues par séchage convectif

La figure 6.44 illustre l'influence du rapport E/C. Bien que la différence soit faible, l'effet de l'augmentation du rapport E/C peut être constaté. Plus le rapport E/C est grand, plus la perte de masse est importante. Ce résultat est logique et attendu étant donné que toute eau excédentaire dans le mélange est libre de partir du matériau via le réseau poreux.

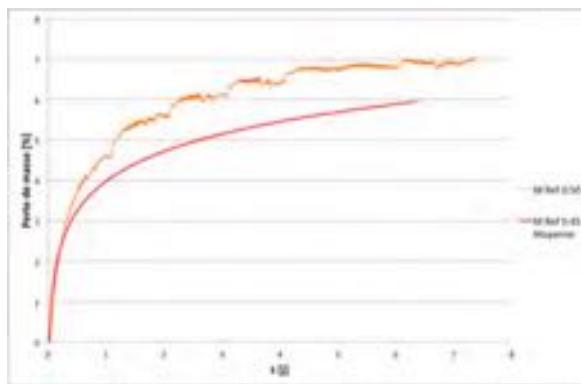


FIGURE 6.44 – Effet du rapport E/C sur les courbes de perte de masse d'un essai de séchage convectif

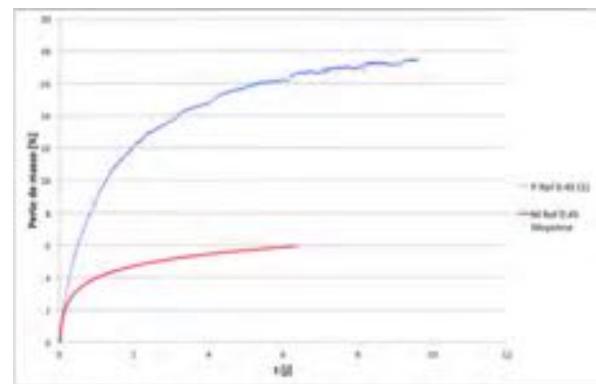


FIGURE 6.45 – Effet du type d'échantillon sur les courbes de perte de masse d'un essai de séchage convectif

L'effet du type d'échantillon est représenté à la figure 6.45 où le mortier est comparé une pdc. Comme attendu, la perte de masse de la pdc est beaucoup plus importante que celle du mortier (différence d'environ 10 %).

### 6.7.2 Courbe de flux

Les courbes de Krischer obtenues présentent deux comportements distincts illustrés par les figures 6.46 et 6.47. Il est très important de remarquer l'absence de palier horizontal, et ce dans les deux cas. Cette absence de palier laisse supposer que le matériau n'était pas complètement saturé lors de l'essai. Le palier étant censé représenter la période pendant laquelle l'eau libre s'échappe du matériau et est principalement régie par les conditions externes.

Afin de vérifier que le protocole expérimental suivi est correct, des éprouvettes ont été resaturées sous vide pour voir si elles gagnaient encore de la masse. Cet essai de saturation sous vide à l'eau a été effectué sur deux échantillons de mortiers et sur une pâte de ciment pour les compositions de référence. Les échantillons n'ont subi aucun gain de masse validant ainsi le protocole expérimental suivi.

Les courbes de Krischer semblent appartenir au type de courbe B de la classification de Sherwood correspondant aux séchages contrôlés par des limitations intragranulaires.

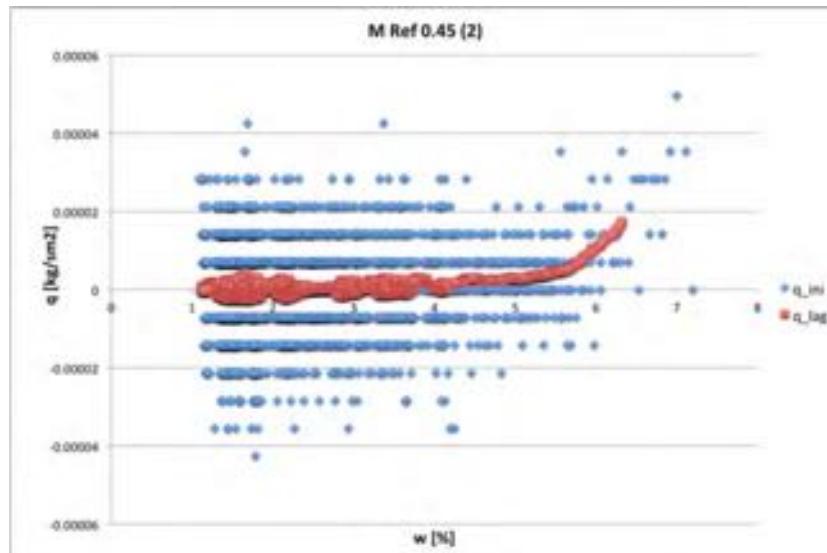


FIGURE 6.46 – Courbe de Krischer calculée pour un essai de séchage convectif(comportement 1)

Le comportement 1 (Figure 6.46) illustre que le processus de séchage commence directement dans la phase décroissante où ce sont les conditions de transfert internes qui régissent le flux. Le comportement 2 (Figure 6.47) semble présenter une courbe de montée en température suivie directement de la phase décroissante. La montée en température correspond à l'adaptation de l'échantillon aux nouvelles conditions. Le flux augmente tout comme la température de l'échantillon alors que dans la phase descendante le flux diminue alors que l'échantillon s'échauffe pour finalement arriver à la température de l'air.

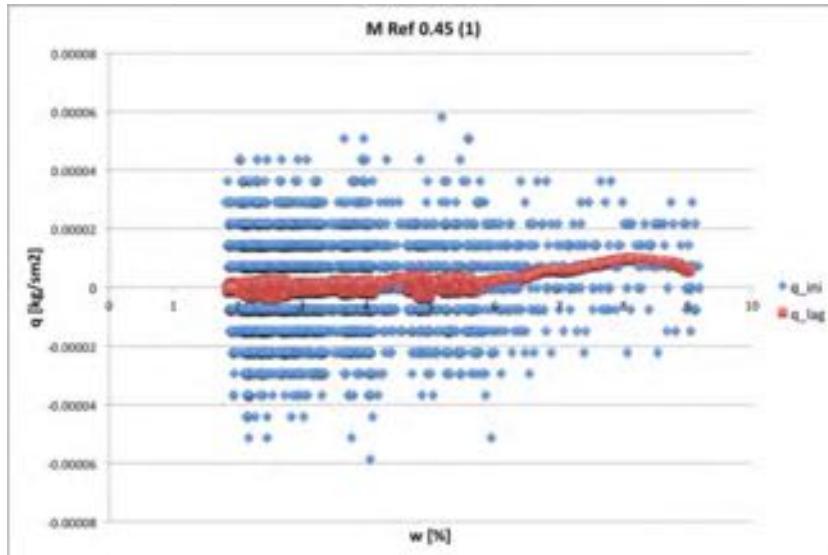


FIGURE 6.47 – Courbe Krischer calculée pour un essai de séchage convectif (comportement 2)

Cette différence de comportement semble difficilement explicable étant donné que les échantillons représentés ici sont issus de la même composition, que le mode opératoire de préparation de l'éprouvette est identique de même que sa conservation.

La comparaison des courbes de Krischer en fonction de la composition n'est pas faite dans le corps de ce travail car cette information semble difficilement analysable et peu intéressante.

### 6.7.3 Coefficients de transfert

Pour plus de clarté, lorsqu'il y avait plusieurs résultats pour une même composition, la moyenne a été considérée. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales obtenues. Les résultats complets sont placés dans l'annexe relative aux résultats d'essai.

Attention les coefficients de transfert obtenu sont sous-estimés. Cette sous-estimation vient de l'approximation faite pour leur calcul. Normalement les coefficients de transfert se déterminent dans la zone du palier et donc avec la valeur du flux constant. Or les courbes obtenues avec nos échantillons ne possèdent pas ce palier. Le choix du flux considéré n'a pas été si facile. Prendre le dernier point expérimental semble un peu aléatoire et prendre le flux maximum correspondant au LAG 15 un peu trop pessimiste (trop sous-estimée).

Les courbes ont subi un filtrage pour différentes valeurs de LAG, afin d'observer la tendance, et le choix s'est finalement porté sur le flux maximum des courbes LAG 3 qui semblaient suivre la même tendance que le LAG 15 représenté ici.

Les coefficients de transfert sont donc sous-estimés, car calculés dans une zone où ce sont les conditions intragranulaires et non extragranulaires qui gouvernent le séchage.

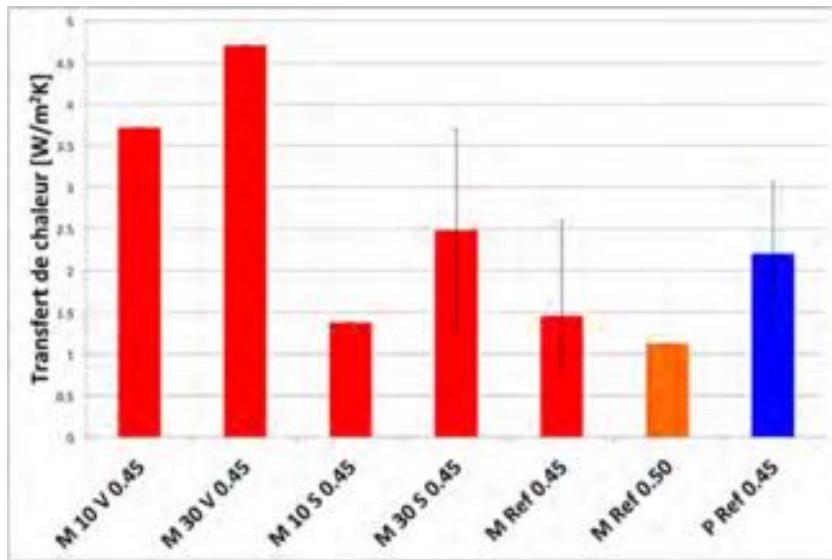


FIGURE 6.48 – Coefficients de transfert de chaleur correspondant au séchage convectif

La figure 6.48 semble indiquer que les mélanges ternaires possèdent globalement un plus grand coefficient de transfert de chaleur. Cependant, la grande variabilité des résultats au sein d'une même composition (voir valeur min et max) complique l'identification d'une quelconque tendance sans oublier des approximations propres à la méthode de calcul.

À pourcentage en addition de type II équivalent, les compositions de cendres volantes semblent toutefois obtenir un plus grand coefficient de transfert de chaleur que celles à base de laitier.

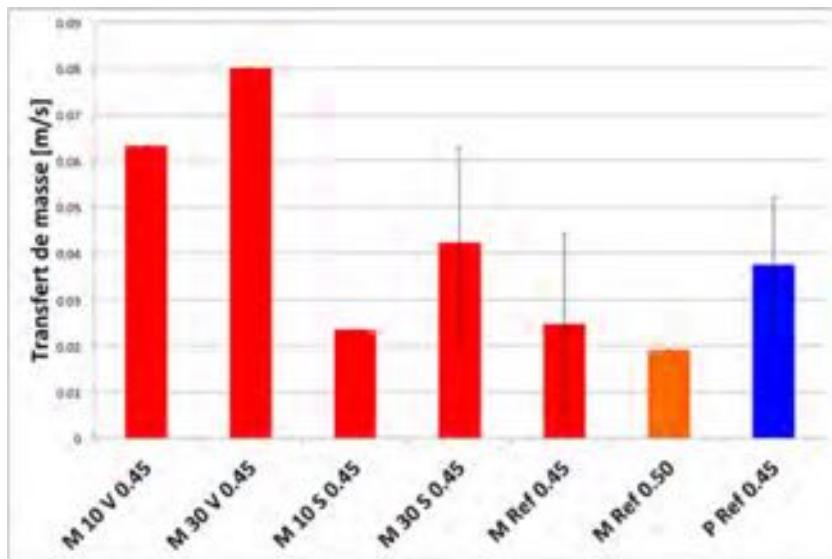


FIGURE 6.49 – Coefficients de transfert de masse correspondant au séchage convectif

Les observations sur le coefficient de transfert de masse (Figure 6.49) sont identiques au transfert de chaleur.

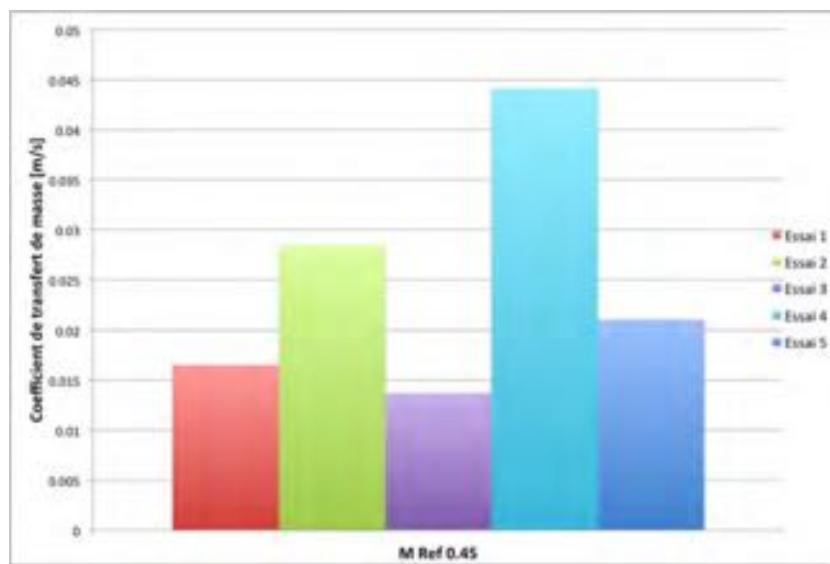


FIGURE 6.50 – Répétabilité du calcul des coefficients de transfert de masse

Les figures 6.50 et 6.51 représentent les résultats obtenus pour les 5 essais sur les compositions de référence et illustrent donc la répétabilité du calcul. Comme annoncé précédemment, les variations sont relativement importantes (vu l'ordre de grandeur et les différences obtenues avec les autres compositions).

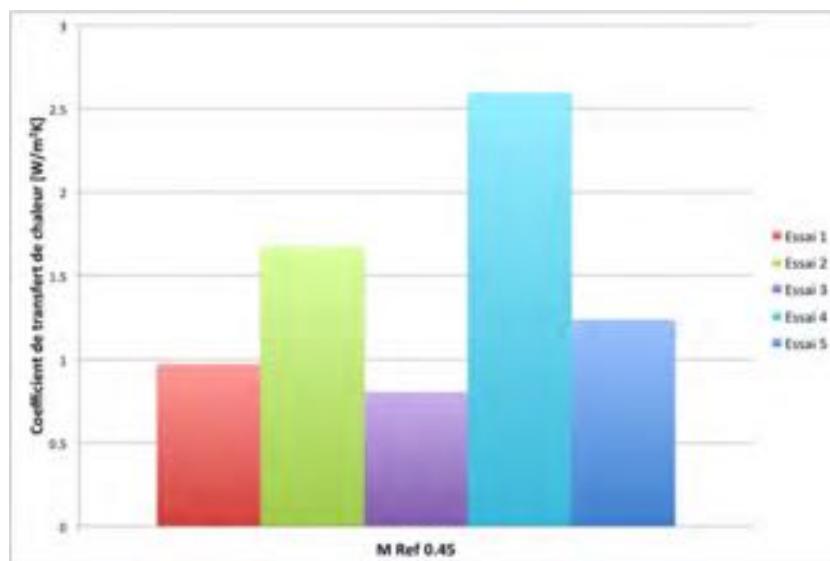


FIGURE 6.51 – Répétabilité du calcul des coefficients de transfert de chaleur

#### 6.7.4 Coefficient de diffusion

Les résultats du calcul du coefficient de diffusion semblent difficilement exploitables de par la variabilité des résultats (Figure 6.52). L'ordre de grandeur des résultats est celui constaté dans la littérature, à savoir du  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

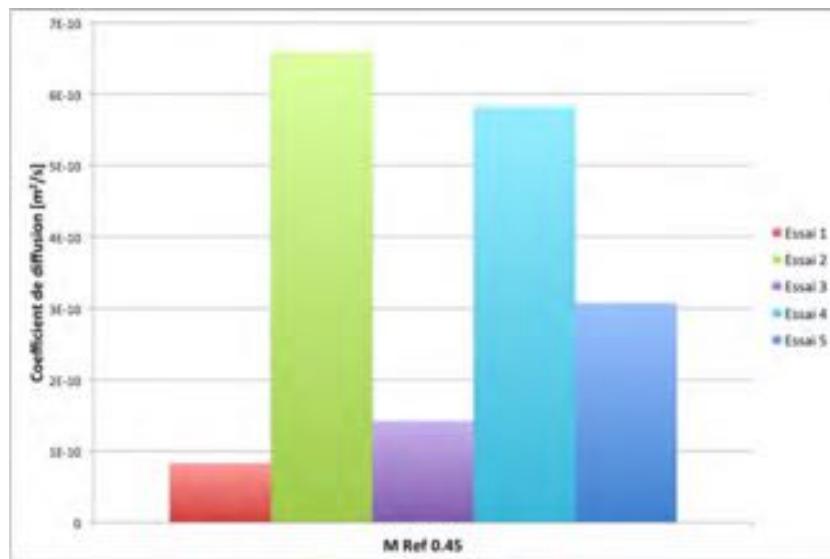


FIGURE 6.52 – Répétabilité du calcul des coefficients de diffusion du séchage convectif

La figure 6.53 illustre bien la difficulté d'interprétation. La ligne rouge pleine correspond à la valeur moyenne du coefficient de diffusion obtenu pour le mortier référent et les lignes pointillées sont elles les valeurs maximales et minimales obtenues.

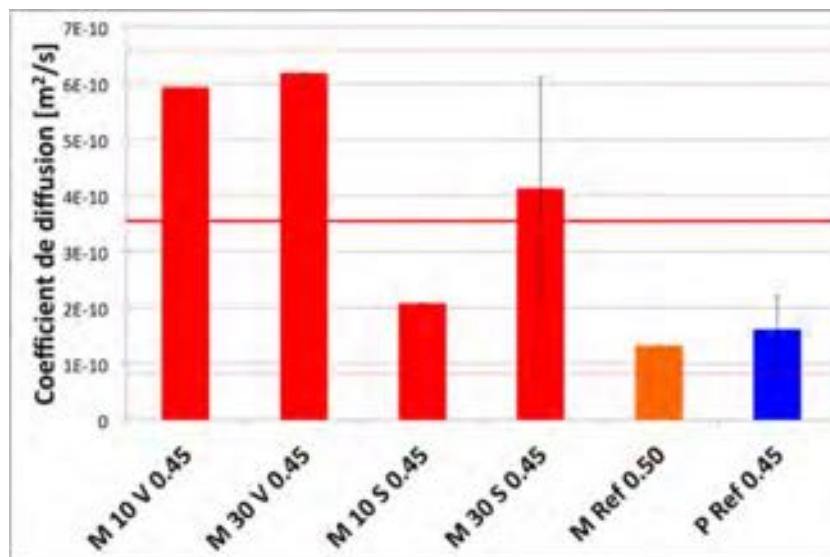


FIGURE 6.53 – Coefficients de diffusion calculés pour l'essai de séchage convectif

## **Troisième partie**

# **Interprétation des résultats**

# Chapitre 7

## Essais classiques

Le manque de répétabilité des essais plus classiques effectués a rendu difficile l'analyse "intra-essai". En effet, il est complexe de savoir si les résultats obtenus sont représentatifs et significatifs ou non. L'interprétation des résultats consiste à essayer de créer des liens entre les différents essais et de définir d'éventuelles tendances en fonction des compositions. Le problème du manque de répétabilité est un peu outrepassé (dans le cas de tendances visibles) étant donné que les échantillons des différents essais sont issus de mélanges différents. Cela limite donc le risque de problèmes dus à la fabrication elle-même.

Les mortiers et pdc composés de 35 % de fillers, 30 % de cendres volantes et 35 % de clinker (30 V) donnent les résultats les moins satisfaisants au niveau de la porosité. Le système poreux de ce mélange semble plus important et les capillaires qui le composent plus gros. Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus pour la perméabilité à l'O<sub>2</sub>, à savoir que la composition 30 V est la plus perméable. L'essai de diffusion aux chlorures ne va pas dans ce sens au niveau des proportions étant donné que le 10 V à un coefficient de diffusion aux ions chlorures plus important.

Le problème de la composition 30 V se situe dans les hautes humidités relatives. Cette observation trouve sa source dans l'essai de désorption statique qui indique que la teneur en eau de ce mélange n'est supérieure à la référence qu'à partir de 80 – 90 % d'humidité relative. De plus, la raideur de la pente dans cette zone confirme que les pores ont un diamètre plus important étant donné que l'eau à plus facile de partir (part plus rapidement). Le départ aisément de l'eau peut être analysé comme suit : si l'extraction est plus facile pour une humidité relative donnée, cela signifie que l'eau est moins liée. Si l'eau est moins liée, c'est parce que les pores sont trop gros que pour exercer des forces suffisantes sur l'eau présente. Cependant, pour des humidités relatives inférieures à 80 %, le mélange semble plus satisfaisant étant donné que pour une HR donnée, sa teneur en eau est moindre.

Pour une même teneur en additions de type II, les résultats de l'essai de désorption statique sont plus satisfaisants pour les cendres que pour le laitier (pour des humidités relatives intermédiaires). Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la tortuosité due à l'utilisation de laitier (l'eau a plus difficile de s'échapper). Cette augmentation de tortuosité peut rendre l'extraction de l'eau plus difficile.

De manière générale, l'utilisation des ciments ternaires a un effet négatif sur la porosité. Les mortiers (et pdc) sont poreux, avec des capillaires plus importants et avec un réseau poreux plus continu (de part en part). Cette dernière observation est tirée des essais de diffusion aux chlorures et de la perméabilité à l'O<sub>2</sub>.

L'analyse des désorptions statiques semble toutefois indiquer que le comportement global pour des humidités relatives inférieures à 85 % est amélioré étant donné que la teneur en eau des mélanges ternaires est inférieure (exception M 30 S 0.45). À noter que la teneur en eau des différents mélanges ternaires est relativement égale une fois l'humidité relative descendue à 30 %. A cette humidité,

ce sont les pores de gel qui commencent à entrer en jeu. Il paraît donc logique d'avoir une teneur en eau supérieure dans les mélanges de référence à cette humidité étant donné qu'il y a plus de pores de gel de par une teneur en clinker beaucoup plus importante. La zone des hautes humidités relatives indique que les mélanges ternaires sont plus rapidement désaturés que la référence. De plus, l'adoucissement de la pente du mortier de référence indique que l'adsorption est limitée par la dimension des pores. Ce qui ne semble pas être le cas dans les mélanges ternaires.

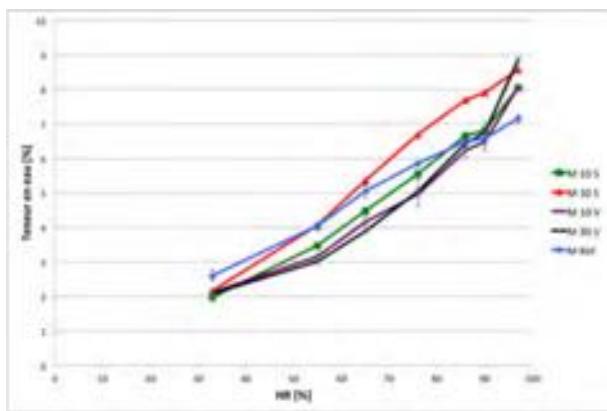


FIGURE 7.1 – Isothermes de sorption statiques des mortiers

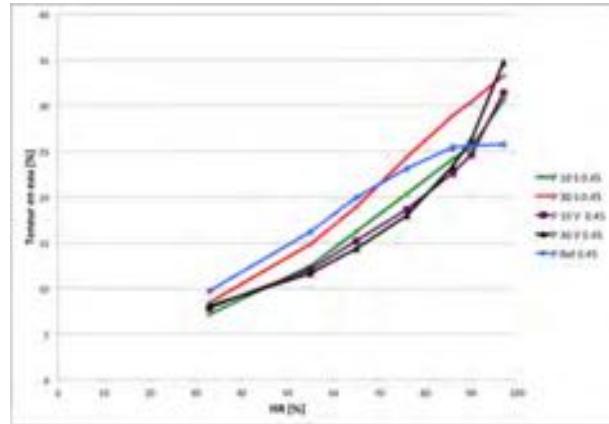


FIGURE 7.2 – Isothermes de sorption statiques des pdc

La méthode B.J.H. confirme que les mélanges ternaires ont une plus grande proportion de gros pores que la référence mais également une moins grande quantité de pores de gel.

L'effet du rapport eau sur ciment est sans surprise. Une augmentation de ce dernier conduit à des détériorations des résultats. Lorsque ce rapport augmente, le matériau devient globalement plus poreux, avec de plus gros capillaires, mais également plus perméable.

Les essais classiques ne permettent pas d'observer des différences significatives entre les mortiers (et pdc) ternaires (à l'exception du 30 V). Ils indiquent toutefois que la porosité des mélanges ternaires est supérieure à celle de la référence. Les différences observées n'étant pas énormes, l'utilisation de ces ciments paraît possible sous réserve de répétabilité et de caractérisation mécanique.

# Chapitre 8

## Essais non conventionnels

### 8.1 Désorption statique-dynamique

Les graphiques de comparaison des isothermes sont placés en annexe.

La comparaison porte sur les isothermes de désorption, obtenues de manière statique et dynamique, des pâtes de ciment durcies. La figure 8.1 illustre la comparaison entre les 2 isothermes obtenues pour une même composition. Le choix fait ici est de ne pas représenter toutes les isothermes dans le corps du travail étant donné qu'elles suivent toutes le même comportement (à l'exception de la figure 8.4).

Les courbes obtenues de manière dynamique sont similaires aux statiques mais avec un décalage vers le bas (plus faible teneur en eau à HR donnée).

Le décalage de la courbe vers de plus basses teneurs en eau est certainement dû à la différence de température entre les deux essais. Il semble logique que la teneur en eau diminue pour des températures supérieures. Pour rappel l'essai statique se déroule à 21°C alors que le dynamique est lui effectué à 40°C.

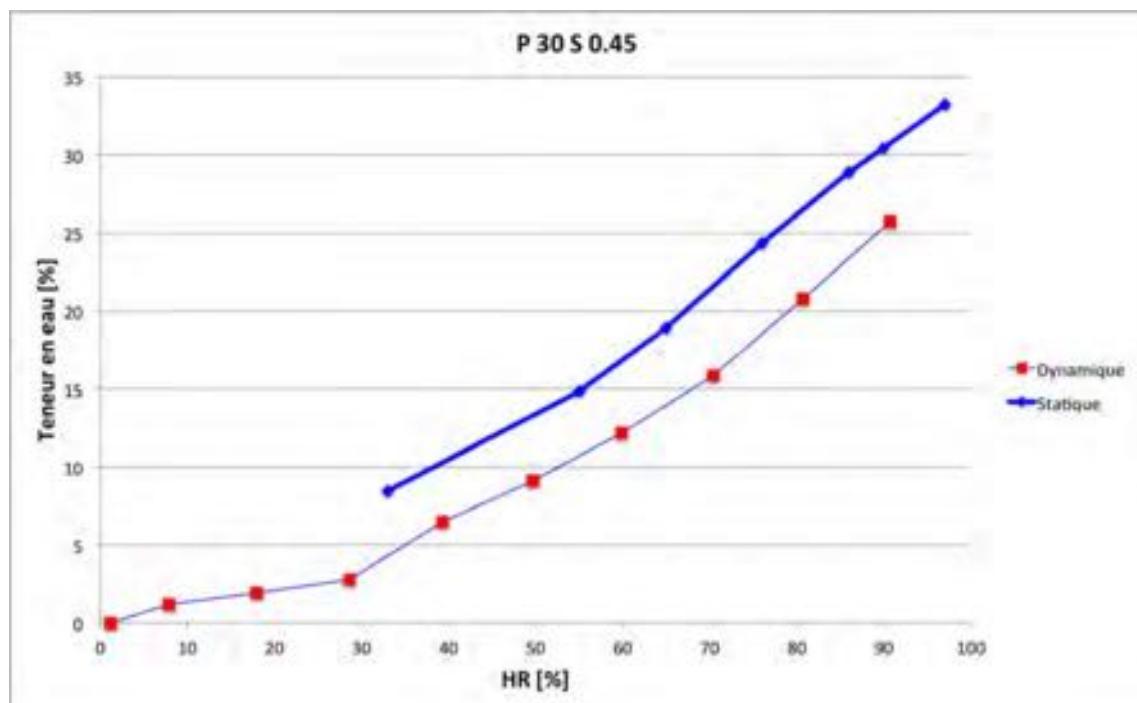


FIGURE 8.1 – Comparaison des méthodes statiques et dynamiques

Un deuxième décalage potentiellement présent est dû à une différence dans le calcul de la teneur en eau d'équilibre. Pour l'essai statique, la masse sèche considérée lors du calcul correspond à la masse à la sortie d'une étuve à 105°C alors que pour l'essai dynamique il s'agit de la masse à l'équilibre à environ 0 % d'humidité relative et 40°C. En effet, l'ambiance à 0 % d'humidité relative n'a pas été reproduite avec succès pour les expériences de désorption statique. Cette différence de calcul peut conduire à un éventuel shift vers la gauche de l'isotherme dynamique ( $m_{s, dyn} > m_{s, stat}$ ).

Les isothermes mettent en évidence un effet positif des mélanges ternaires pour les humidités relatives inférieures à environ 80 % (exception M 30 S).

La saturation des mélanges ternaires dans la zone d'humidité relative optimale pour la carbonatation (voir figure 3.2) est inférieure à celle des mélanges de référence (teneur en eau supérieure aux hautes HR, inférieure aux HR intermédiaires et relativement également pour les faibles humidités). Cette diminution de la saturation de l'échantillon conduit à une réduction des zones propices au développement de la carbonatation. Cependant, cette faible diminution de la saturation ne semble pas pouvoir compenser l'importante diminution de la réserve alcaline due au taux important de substitution de clinker.

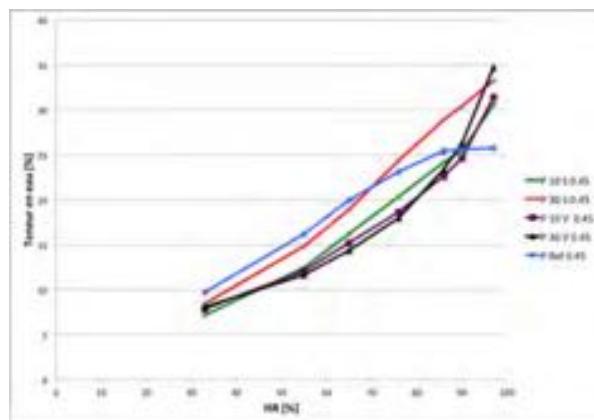


FIGURE 8.2 – Isothermes de désorption obtenues de manière statique

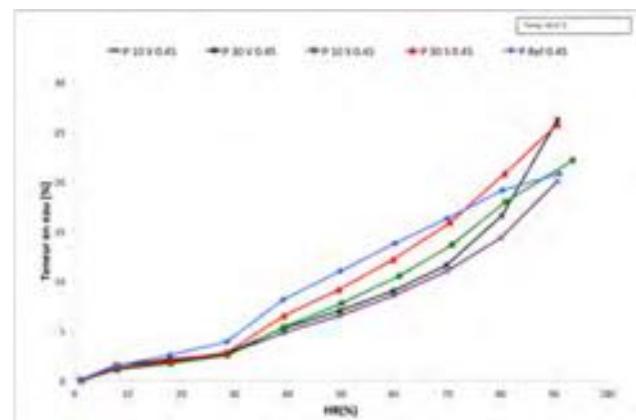


FIGURE 8.3 – Isothermes de désorption obtenues de manière dynamique

La figure 8.4 est présente, car c'est le seul couple d'isothermes présentant une petite différence de comportement. En effet, l'isotherme obtenue de manière statique commence à se rapprocher de la dynamique à partir d'une humidité relative d'environ 75 % pour finalement la rejoindre vers 90 %.

Il semble que la température n'ait plus d'effet sur l'isotherme de désorption pour les humidités supérieures à 90 %. Une explication possible est de dire que ce résultat est lié à la taille des capillaires et par conséquent à l'état de l'eau. Les capillaires sont tellement importants (de grandes dimensions) que l'eau libre présente est évacuée sans la moindre difficulté, et ce pour les deux températures considérées. Cette observation va dans le sens de celles faites pour les essais classiques sur la composition à base de 30 % de cendres volantes. Il paraît cohérent que l'effet de la température se fasse sentir dans les capillaires les moins grossiers.

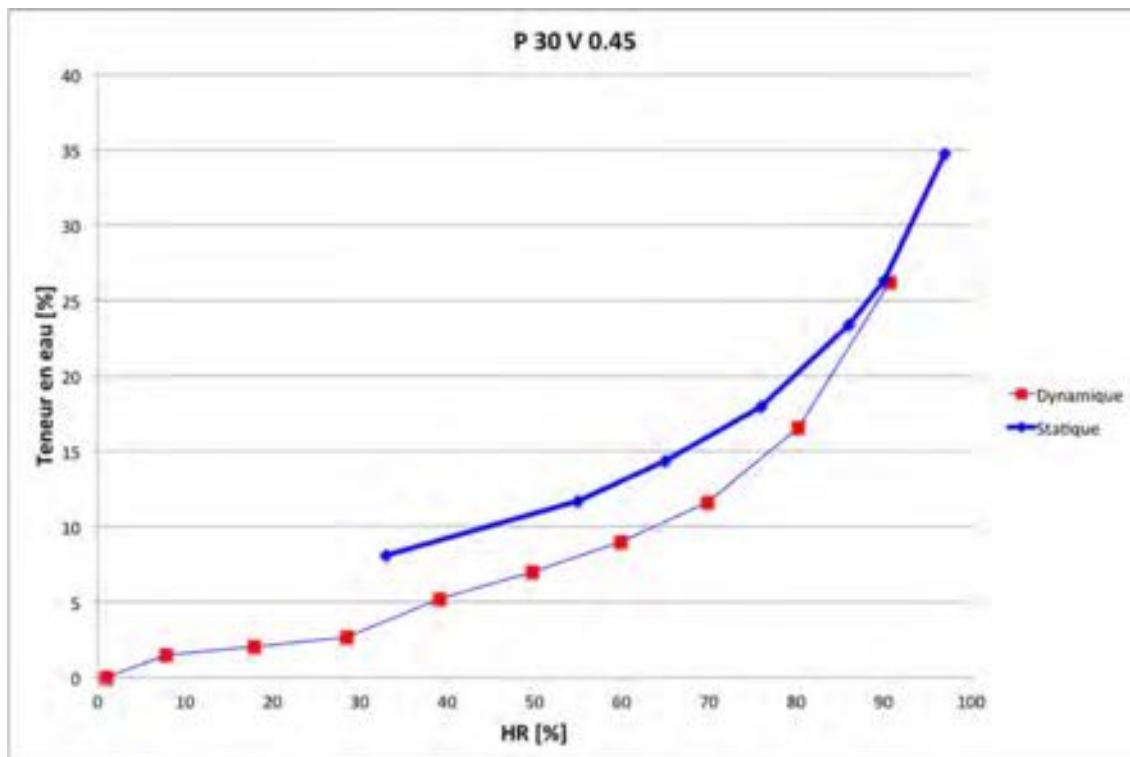


FIGURE 8.4 – Comparaison des isothermes de désorption obtenues de manière statique et dynamique

Les résultats de la méthode B.J.H. semblent plus précis<sup>1</sup> dans le cas de l'essai dynamique que statique. Ceci peut être en partie dû au manque de résultats dans les faibles humidités relatives pour la méthode statique, à la possible non-atteinte de l'équilibre et à la largeur des paliers d'humidité relative .

Cependant, ces 2 essais permettent de mettre en évidence certains comportements. Les deux méthodes montrent un pic (assimilé aux pores de gel). Ce pic est plus marqué pour l'échantillon de référence. Cette observation semble logique vu que le ciment de référence contient une proportion de clinker plus importante et donc de pores de gel. L'emploi des mélanges ternaires a pour effet d'élargir la distribution de la porosité autour de ce pic. Les fillers ainsi que les additions ont tendance à engendrer une répartition de taille de pores un peu plus continue (pics moins prononcés). La référence possède moins de gros pores (en proportion) que les mélanges particuliers étudiés.

Les 2 méthodes possèdent néanmoins quelques différences. La plus flagrante est le décalage du pic vers les plus grands diamètres pour l'essai statique. De manière générale l'essai statique semble décaler les pics obtenus, ce décalage peut trouver sa source dans la taille des paliers considérés pour l'essai statique et la difficulté de mise à l'équilibre. L'observation de la formule 5.21 indique qu'une répartition plus élevée (pour un diamètre donné) correspond à une différence de saturation plus importante. Si les paliers d'humidité relative sont plus longs, la répartition trouvée est plus grande.

1. Dans le cadre des résultats obtenus lors de ce travail

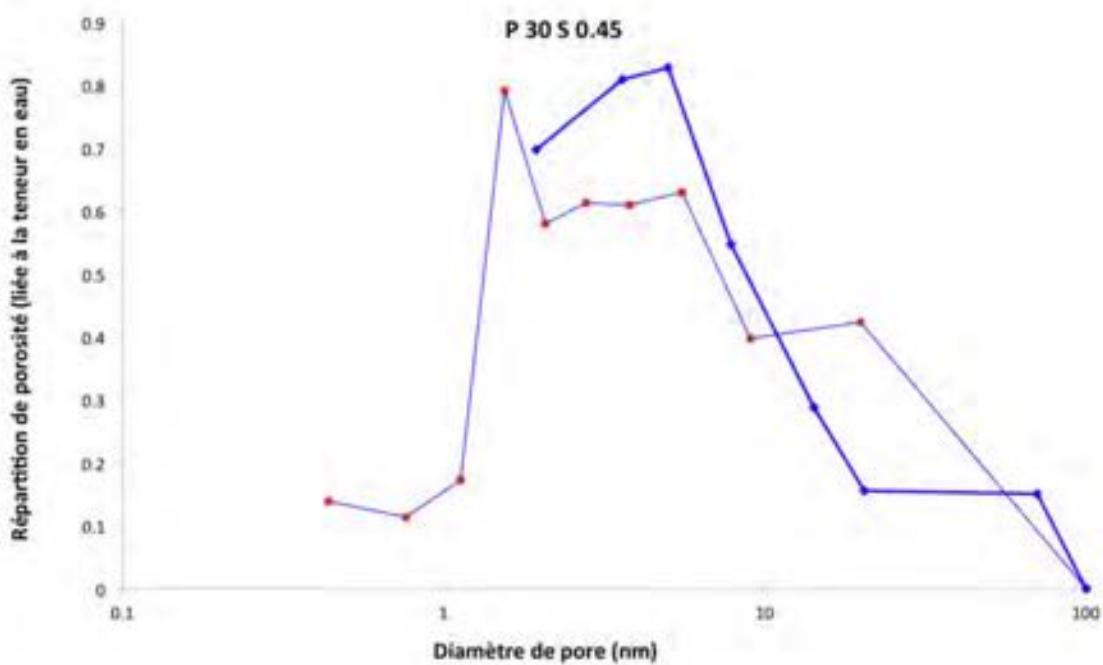


FIGURE 8.5 – Comparaison de la répartition de la porosité (méthode B.J.H.) avec les essais statiques et dynamiques

La méthode dynamique semble être une méthode intéressante à mettre en œuvre vis-à-vis de l'essai statique. Les résultats obtenus semblent tout à fait comparables, mais avec néanmoins quelques avantages pour la méthode dynamique.

Une désorption dynamique dure environ 1 semaine pour un cycle passant de 90 à 0 % d'humidité relative alors que le temps nécessaire à la mise à l'équilibre nécessite plusieurs mois dans l'essai statique (pour un seul palier). De plus l'ensemble du cycle est effectué sur le même échantillon alors que pour la méthode statique le temps de mise à l'équilibre oblige l'utilisateur à effectuer l'essai sur plusieurs échantillons en même temps.

Un autre avantage de la méthode dynamique est le nombre de points obtenus. Il est facile d'obtenir plusieurs valeurs d'humidité relative alors que de manière statique il faut utiliser des solutions salines réduisant ainsi la facilité d'obtention de résultats. Pour preuve, l'humidité relative la plus basse atteinte au cours de ce travail avec la méthode statique est de 33 %. A noter qu'il serait également intéressant de pouvoir obtenir le point à 0 % d'humidité relative pour l'essai statique afin de comparer la masse obtenue avec celle de l'étuve.

## 8.2 Séchage convectif

Les coefficients de transfert de chaleur et de masse semblent suivre la même tendance que les autres essais, à savoir que les mélanges ternaires possèdent des coefficients de transfert plus élevés que la référence. Une augmentation des coefficients de transfert signifie que le flux considéré est plus important et donc que l'eau a plus facile de s'échapper du matériau. Une analyse est de dire que l'eau est moins liée (lorsque les coefficients augmentent) et que par conséquent les capillaires sont plus gros.

L'augmentation de la teneur en addition conduit<sup>2</sup> à une augmentation des coefficients de transfert ainsi que du coefficient de diffusion. Ces trois paramètres ont donc l'air d'évoluer dans la même

2. Attention, l'ensemble de ces résultats doit être manipulé avec la plus grande prudence.

direction malgré leur forte variabilité.

Tirer des conclusions réelles semble tout de fois hasardeux. Surtout lorsque la dispersion des résultats, obtenus pour le coefficient de diffusion (et de transfert), est considérée.

Les coefficients de transfert illustrent le mécanisme de transfert passant par la porosité la plus grossière. Cet essai ne semble donc pas (avec les méthodes employées ici) fournir des informations sur la porosité fine.

À première vue, cet essai ne semble pas apporter des résultats permettant une meilleure caractérisation de la microstructure du matériau. Les différences obtenues ne semblent pas significatives, et ce même en faisant abstraction de la dispersion des résultats. Une autre vision des choses (la même que pour les essais classiques) est dire que cet essai confirme que l'utilisation de ces mélanges ternaires peut être intéressante.

## Quatrième partie

# Conclusions générales et perspectives

## Chapitre 9

# Conclusions générales et perspectives

La microstructure de pâtes de ciment et de mortiers modifiés (ternaires) a été étudiée à l'aide d'essais conventionnels de caractérisation, mais également d'essais alternatifs.

Les essais classiques (absorption capillaire et absorption par immersion) n'ont pas permis, à eux seuls, de montrer des différences significatives de microstructures entre les mélanges ternaires étudiés ni entre les mélanges ternaires et la référence. La porosité accessible à l'eau obtenue pour les mortiers est de l'ordre de 17 à 20 % et celle des pâtes de ciment de 40 à 50 % (6.2).

La mise en parallèle des résultats de ces deux essais avec les résultats obtenus par des alternatifs (diffusion des chlorures en régime stationnaire, perméabilité à l' $O_2$ , séchage convectif et désorption statique et dynamique) a permis de confirmer certaines tendances observées dans les essais classiques (7) :

- La porosité des échantillons de référence est inférieure à celle des mélanges ternaires.
- Le ciment composé de 30 % de cendres volantes a la porosité la plus importante.

Les essais de désorption statique (6.5.1) et dynamique (6.6.1) fournissent les isothermes de désorption du matériau. Ces isothermes permettent d'évaluer la valeur de la teneur en eau à l'équilibre (à température constante) en fonction de l'humidité relative. Ces essais mettent en évidence 2 types de comportements, vis-à-vis de la référence, en fonction de l'humidité relative :

- Pour une humidité relative supérieure à 70-80 %, la teneur en eau des mélanges de référence est supérieure à celle des pdc et mortiers ternaires.
- Pour une humidité relative inférieure à 70-80 %, les mélanges ternaires (à l'exception du mélange M 30 S) ont une teneur en eau inférieure à celle de la référence.

La différence la plus marquée entre ces deux zones d'humidité relative est celle obtenue pour les mélanges à base de cendres volantes. Les essais de désorption indiquent que les échantillons composés de 30 % en cendres volantes possèdent la plus haute teneur en eau pour les hautes humidités relatives, et une des plus faibles (voir la plus faible pour les essais statiques) pour des humidités relatives variant entre 50 et 80 %.

Les résultats de ces deux essais semblent indiquer que les mélanges ternaires possèdent plus de gros pores que la référence. Cette observation est confirmée par les résultats de la méthode B.J.H. de calcul de répartition de la porosité. Cette méthode consiste à déterminer une distribution de taille de pores en fonction de l'humidité relative et de la saturation des échantillons.

Les résultats de la méthode B.J.H. (essai statique et dynamique) confirment que les mélanges ternaires étudiés ont une proportion plus importante en pores de plus grande dimension et une

proportion moindre en pores de gel. La distribution de taille de pores est plus homogène dans les mortiers (et pdc) ternaires.

Les mortiers (et pdc) de référence ont donc une proportion de porosité fine (pore de gel) plus importante et par conséquent une proportion de gros pores plus faible. Ces résultats confirment les observations tirées des essais plus classiques, à savoir que les mélanges ternaires ont globalement une porosité plus importante que le CEM I. Les essais de désorption confirment également les résultats obtenus pour l'essai d'absorption capillaire qui indiquent que la taille des pores capillaires des mélanges ternaires est plus importante.

Les résultats de l'essai de séchage convectif suivent globalement la même tendance que les essais plus classiques. Cependant, les résultats sont entachés d'une grande incertitude de mesure et donc difficilement exploitables.

Les essais effectués dans ce travail permettent d'observer des différences de microstructures entre le CEM I et les mélanges ternaires. Ces différences doivent être manipulées avec prudence de par le manque de répétabilité. La différenciation des compositions ternaires entre elles est plus délicate si ce n'est celle à base de 30 % de cendres volantes qui sort du lot dans la plupart des essais réalisés. Les résultats obtenus dans ce travail ne condamnent pas l'utilisation de ces ciments modifiés bien qu'une étude approfondie soit nécessaire.

Le nombre d'essais différents effectués étant relativement important, la répétabilité n'a pas pu être testée. Il serait toutefois intéressant de reproduire ces essais afin de voir si les différences observées sont réellement significatives. Un essai de porosimétrie au mercure permettrait de compléter l'analyse de la microstructure et d'identifier (éventuellement) des différences plus marquées entre les diverses compositions.

L'exploration des deux "nouvelles" méthodes de caractérisation (le séchage convectif et la désorption dynamique) est en demi-teinte. L'essai de désorption dynamique exploré dans ce travail semble prometteur (énorme gain de temps), mais nécessite une comparaison avec l'essai statique plus approfondie. Il serait intéressant de pouvoir étudier et modéliser l'influence de la température sur les isothermes obtenues. Le calcul d'un coefficient de diffusion, fonction de l'humidité relative, peut être envisagé grâce au suivi des cinétiques de mise à l'équilibre.

Les résultats de ce travail laissent penser que le séchage convectif n'est pas réellement intéressant pour la caractérisation microstructurale des matériaux étudiés dans ce travail. Les grandeurs représentatives calculées sur base de cet essai ne font intervenir que des résultats obtenus en début de séchage et donc relatifs à la porosité la plus grossière.

# Bibliographie

- [1] Recherche COLLECTIVE : *CEMCALC I - Ciments ternaires à haute teneur en calcaire et à faible teneur en laitier*. Rapport scientifique, CSTC - CTP - CRIC-OCCN et ULg, 2012.
- [2] Recherche COLLECTIVE : *CEMCALC I - Derniers résultats*. Rapport scientifique, CSTC - CRIC-OCCN et ULg, 2014.
- [3] Comité Européen de NORMALISATION : *EN 206-1 - Béton - Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité*, Février 2001. 1e édition.
- [4] MULTIPLE. : *Technologie du béton*. Groupement Belge du Béton, 4e édition édition, 2006.
- [5] L. COURARD : *Matériaux de construction*. Notes de cours, Département ArGenCo - Matériaux de construction - ULg, 2011-2012.
- [6] C. Ladang et C. XHONNEUX : *Le ciment*. De *Technologie du béton*, Chapitre II.1. Groupement Belge du Béton, 2006.
- [7] Comité Européen de NORMALISATION : *EN 197-1 - Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, Août 2000. 1e édition.
- [8] L. COURARD : *Adjuvants et additions*. Notes de cours, Département ArGenCo - Matériaux de construction - ULg, 2011-2012. Notes de cours.
- [9] C. LADANG : *Les additions*. De *Technologie du béton*, Chapitre II.5. Groupement Belge du Béton, 2006.
- [10] F. MICHEL : *Matériaux de construction*. Slides, Département ArGenCo - Matériaux de construction - ULg, 2011-2012.
- [11] Comité Européen de NORMALISATION : *EN 450 - Cendres volantes pour béton - Définitions, exigences et contrôle de qualité*, Septembre 1994.
- [12] Comité Européen de NORMALISATION : *prEN 13263-1 - Fumée de silice pour béton - Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité*, Septembre 1994.
- [13] P. BREDY TUFFE, A. FAY, P. GUIRAUD, E. INFANTI et A. PICOT : *La fumée de silice : l'addition incontournable pour des bétons durables. Solutions béton*, Hors série, 2011.
- [14] FEBELCEM : *ABC du ciment et du béton*. Slides, 2011-2012.
- [15] A.-A. MOUSSA MAYAKI : *Étude de la diffusion des chlorures dans les bétons*. Travail de fin d'études, Université de Liège, 1997-1998.
- [16] A.-C. ROKS : *Effet des fillers calcaires sur la résistance aux chlorures des mortiers*. Travail de fin d'études, Université de Liège, 2007-2008.
- [17] M. BUIL et J.-P. OLLIVIER : *Conception des bétons : la structure poreuse*. De *La durabilité des bétons*, Chapitre 3. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 1992.
- [18] S. FLAMANT : *Effet de la substitution partielle du ciment par du filler calcaire dans les mortiers*. Travail de fin d'études, Université de Liège, 2003-2004.
- [19] V. BAROGHEL-BOUNY : *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [20] J. APERS : *La durabilité des bétons*. De *Technologie du béton*, Chapitre V. Groupement Belge du Béton, 2006.

- [21] C. AUBAGNAC, D. BRAZILLIER, P. DANTEC, B. GODART, P. GUIRAUD et J.-M. POTIER : *L'approche performantielle. Solutions béton*, pages 15–22, 2013.
- [22] L. KASSOUMI, M. Ait ELAAL, A. OUALI, R. ESSAMOUD et A. GHAFIRI : *Approche performantielle et prédictive du béton des ouvrages d'art sur la base d'indicateurs de durabilité*.
- [23] R. GAGNÉ : *Durabilité et réparation du béton*. Notes de cours, Université de Sherbrooke, 2000.
- [24] JJ. KOLLEK : *The determination of the permeability of concrete to oxygen by Cembureau method : a recommendation*. *Materials and Structures*, 22:225–230, 1989.
- [25] J.-F. MICHEL : *Etude de la diffusion des chlorures dans les bétons*. Travail de fin d'études, Université de Liège, 1996-1997.
- [26] J.-P. BALAYSSAC, CH.-H. DETRICHE et J. GRANDET : *Intérêt de l'essai d'absorption d'eau pour la caractérisation du béton d'enrobage*. *Materials and Structures*, 1993.
- [27] A. LÉONARD : *Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration - Suivi de la texture par microtomographie à rayons X*. Thèse de doctorat, Université de Liège, 2002.
- [28] P. GERARD : *Impact des transferts de gaz sur le comportement poro-mécanique des matériaux argileux*. Thèse de doctorat, Université de Liège, 2001.
- [29] Comité Européen de NORMALISATION : *NBN EN 196-1 - Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques*, Mai 2005. 3e édition.
- [30] Comité Européen de NORMALISATION : *EN 196-1 - Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essai - Détermination de l'absorption capillaire*, Mai 2002.
- [31] C. HALL : *Water sorptivity of mortars and concretes : a review*. *Magazine of Concrete Research*, 41 (147):51–61, 1989.
- [32] C. PLOYAERT : *Durabilité des bétons par la maîtrise de l'absorption d'eau*. Rapport technique, FEBELCEM, Novembre 2009.
- [33] Institut belge de NORMALISATION : *NBN B 15-215 - Essais des bétons - Absorption d'eau par immersion*, Janvier 1989. 2e édition.
- [34] Comité Européen de NORMALISATION : *EN 12390-7 - Masse volumique du béton durci*, Avril 2001. 1e édition.
- [35] F. DEBY : *Rapport de synthèse sur les mesures de migration des chlorures*. Rapport scientifique, ANR, 2010.
- [36] V. LANSIVAL : *Étude de la perméabilité des bétons à l'air et à l'oxygène*. Travail de fin d'études, Université de Liège, 2000-2001.
- [37] G. VOLCKAERT, F. BERNIER, E. ALONSO, A. GENS, J. SAMPER, M. VILLAR, P.L. MARTIN-MARTIN, J. CUEVAS, R. CAMPOS, H. THOMAS, C. IMBERT, et V. ZINGARELLI : *Thermal-hydraulic-mechanical and geochemical behaviour of the clay barrier in radioactive waste repositories (model development and validation)*. Rapport scientifique, Commission européenne, 1996.
- [38] T. ROUGELOT : *Impact des transferts de gaz sur le comportement poro-mécanique des matériaux argileux*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [39] *DVS Intrinsic Operation Manual*.
- [40] J. CRANK : *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1975.
- [41] L. BENNAMOUN, L. KAHLERRAS, F. MICHEL, L. COURARD, T. SALMON, L. FRAIKIN, A. BEL-HAMRI et A. LÉONARD : *Determination of Moisture Diffusivity during Drying of Mortar Cement : Experimental and Modeling Study*. *International Journal of Energy Engineering*, 2013.
- [42] T. USUB, C. LERTSATITTHANKORN, N. POOMSA-AD, L. WISET, Sirithon SIRIAMORNPUN et Somchart SOPONRONNARIT : *Thin layer solar drying characteristics of silkworm pupae. Food and bioproducts processing*, 88, 2010.

- [43] V. T. KARATHANOS, G. VILLALOBOS et G.D. SARAVACOS : *Comparison of Two Methods of Estimation of the Effective Moisture Diffusivity from Drying Data.* *Journal of food science*, 55, 1990.
- [44] A. ABBAS, M. CARCASSES et J.-P. OLLIVIER : *Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation.* *Materials and Structures*, 32:3–8, 1999.
- [45] Y. HOUST : *Évaluation de la qualité du béton, analyses physiques et chimiques.* *Société suisse des ingénieurs et des architectes*, 1990.

## **Cinquième partie**

### **Annexes**

## Annexe A

# Nomenclature des constituants chimiques et hydrauliques des ciments

	Formule complète	Formule abrégée	Nom courant	
Eau	$H_2O$	H	Eau	
Composants de base	$CaO$	C	Chaux	
	$SiO_2$	S	Silice	
	$Al_2O_3$	A	Alumine	
	$Fe_2O_3$	F	Oxyde de fer	
	$Na_2O-K_2O$	N-K	Alcalis	
	$MgO$	M	Magnésie	
Composants hydrauliques	$CaSO_4$	C	Anhydrite	Sulfate de calcium
	$CaSO_4 \cdot H_2O$	$CSH_2$	Gypse	
	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3A$	Aluminate tricalcique	Aluminate de calcium
	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_4AF$	Alumino-ferrite tétracalcique	
Composants hydratés	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3S$	Silicate tricalcique	Silicate de calcium
	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2S$	Silicate bicalcique	
Composants hydratés	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	$C_3S_2H_{13}$	Silicates de calcium hydratés (Tobermorite)	
	$4CaO \cdot al_2O_3 \cdot 13H_2O$	$C_4AH_{13}$	Aluminates de calcium hydratés	
	$3CaO \cdot al_2O_3 \cdot 6H_2O$	$C_3AH_6$		
	$3CaO \cdot al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	$C_2ACSH_{31}$	Sulfoaluminate de calcium hydraté	
	$Ca(OH)_2$	-	Chaux hydratée	

TABLE A.1 – Tableau réalisé sur base de [5] et [6]

## Annexe B

# Matériel utilisé

### B.1 Balance

#### B.1.1 Balances électroniques

Nous avons utilisé 2 balances électroniques au cours de ce TFE. La première est celle qui a été employée dans la grande majorité des essais ainsi que dans la réalisation des échantillons. En effet, la deuxième n'a servi que pour les essais d'adsorption-désorption statique.

La balance ci-dessous est une balance PG5002-S de la marque *Mettler Toledo*. Il s'agit d'une balance avec une résolution de 0.01 g acceptant une charge maximale de 5100 g.



FIGURE B.1 – Balance électronique

La deuxième balance électronique employée a été placée à proximité des enceintes hermétiques utilisées pour les désorptions statiques, et ce afin de simplifier la pesée. Il s'agit d'une balance KERN PLJ 6200-2A avec une charge maximale de 6200 g et d'une précision de 0.01 g.



FIGURE B.2 – Balance électronique

## B.2 Malaxeur

Le malaxeur utilisé pour la confection de nos échantillons est représenté sur la Figure B.3. Il s'agit d'un batteur mélangeur N-50 de la marque *Hobart*. Il est constitué d'une cuve en inox de 5 litres et d'un batteur en aluminium et possède un moteur à 3 vitesses.



FIGURE B.3 – Mélangeur Hobart

### B.3 Chambre humide

Il s'agit d'une chambre où l'humidité est maintenue à minimum 90% d'humidité relative et à 21°C. Celle-ci se situe dans le local conditionné<sup>1</sup> du Laboratoire de Matériaux de Construction.



FIGURE B.4 – Chambre humide

### B.4 Hygromètre de référence



FIGURE B.5 – Hygromètre de référence

---

1. Le local est conditionné à une humidité relative de 60% et à une température de 21°C.

## B.5 Sondes hygrométriques et de température

Les sondes utilisées pour vérifier l'humidité relative ainsi que la température des différentes enceintes utilisées pour les désorptions statiques ont été montées au laboratoire de Matériaux de Construction.

Elles sont composées d'une sonde reliée par un fil à enregistreur USB modèle<sup>2</sup> EL-USB-2 de chez *Lascar electronics*. Les données enregistrées sont récupérées via le logiciel *EasyLog* fourni avec l'enregistreur USB.

Ce type de sonde à une précision<sup>3</sup> type de  $\pm 0.5^{\circ}C$  et  $\pm 3\%$  d'HR et maximum de  $\pm 2^{\circ}C$  et  $\pm 6\%$ . La plage de température acceptable va de  $-35^{\circ}C$  à  $+80^{\circ}C$  et de 0 à 100% d'humidité relative.

Les enregistreurs USB ont été programmés pour sauvegarder des données toutes les 30 minutes.



FIGURE B.6 – Sonde hygrométrique et de température

## B.6 Appareil à chocs

La table à secousse utilisée est celle présente dans le Laboratoire de Matériaux de Construction. Celle-ci a une cadence approximative d'un coup par seconde.



FIGURE B.7 – Table à chocs

---

2. Ce modèle fournit la température, l'humidité relative et le point de rosé  
 3. Erreur globale

## Annexe C

# Dimensions des échantillons

### C.1 Absorption par immersion et par capillarité

Échantillon	L [mm]	l [mm]	h [mm]	Échantillon	L [mm]	l [mm]	h [mm]
M 10 L 0.45	159.43	40.34	37.51	M 10 L 0.50	155.92	40.40	37.17
M 30 L 0.45	159.51	40.49	37.51	M 30 L 0.50	159.62	40.42	37.54
M 10 V 0.45	158.61	39.94	37.23	M 10 V 0.50	159.57	41.70	36.98
M 30 V 0.45	159.37	40.28	37.26	M 30 V 0.50	159.65	38.5	36.83
M Ref 0.45	159.90	40.53	37.52	M Ref 0.50	159.64	37.12	37.08
P 10 L 0.45	158.93	41.51	25.55	P 10 L 0.40	159.47	41.47	25.7
P 30 L 0.45	158.67	42.46	25.63	P 30 L 0.40	158.93	41.50	25.39
P 10 V 0.45	158.85	41.40	25.5	P 10 V 0.40	159.56	42.21	25.46
P 30 V 0.45	159.49	40.5	25.55	P 30 V 0.40	159.92	42.04	25.14
P Ref 0.45	159.57	41.31	25.53	P Ref 0.40	159.31	41.56	28.04

TABLE C.1 – Dimensions des échantillons (capillarité)

### C.2 Diffusion des chlorures

Échantillon	e [mm]
M 10 L 0.45	11.12
M 30 L 0.45	11.08
M 10 V 0.45	10.00
M 30 V 0.45	10.37
M Ref 0.45	9.92
M Ref 0.50	12.48

TABLE C.2 – Dimensions des échantillons (diffusion des chlorures)

### C.3 Perméabilité à l'oxygène

Échantillon	$\phi$ [mm]	h [mm]
M 10 L 0.45	80.88	36.46
M 30 L 0.45	80.44	36.92
M 10 V 0.45	80.29	38.19
M 30 V 0.45	80.41	36.78
M Ref 0.45	80.27	37.11
M Ref 0.50	80.42	37.04

TABLE C.3 – Dimensions des échantillons (perméabilité à l' $O_2$ )

### C.4 Séchage convectif

Composition	Échantillon	Après séchage		Avant séchage	
		$\phi$ [mm]	h [mm]	$\phi$ [mm]	h [mm]
<b>M 10 L 0.45</b>	1	15.56	14.6	/	/
<b>M 30 L 0.45</b>	1	15.54	16.67	/	/ :
	2	15.56	16.56		
<b>M 10 V 0.45</b>	1	15.61	14.9	/	/
<b>M 30 V 0.45</b>	1	15.58	15.61	15.58	15.61
<b>M Ref 0.45</b>	1	15.46	15.78	/	/
	2	15.7	15.96	/	/
	3	15.58	14.61	15.58	14.61
	4	15.68	16.72	15.68	16.72
	5	15.88	14.68	15.88	14.68
<b>M Ref 0.50</b>	1	15.59	14.69	15.59	14.69
<b>P Ref 0.45</b>	1	15.65	15.58	15.65	15.58
	2	14.67	14.66	14.67	14.66

TABLE C.4 – Dimensions des échantillons (séchage convectif)

## Annexe D

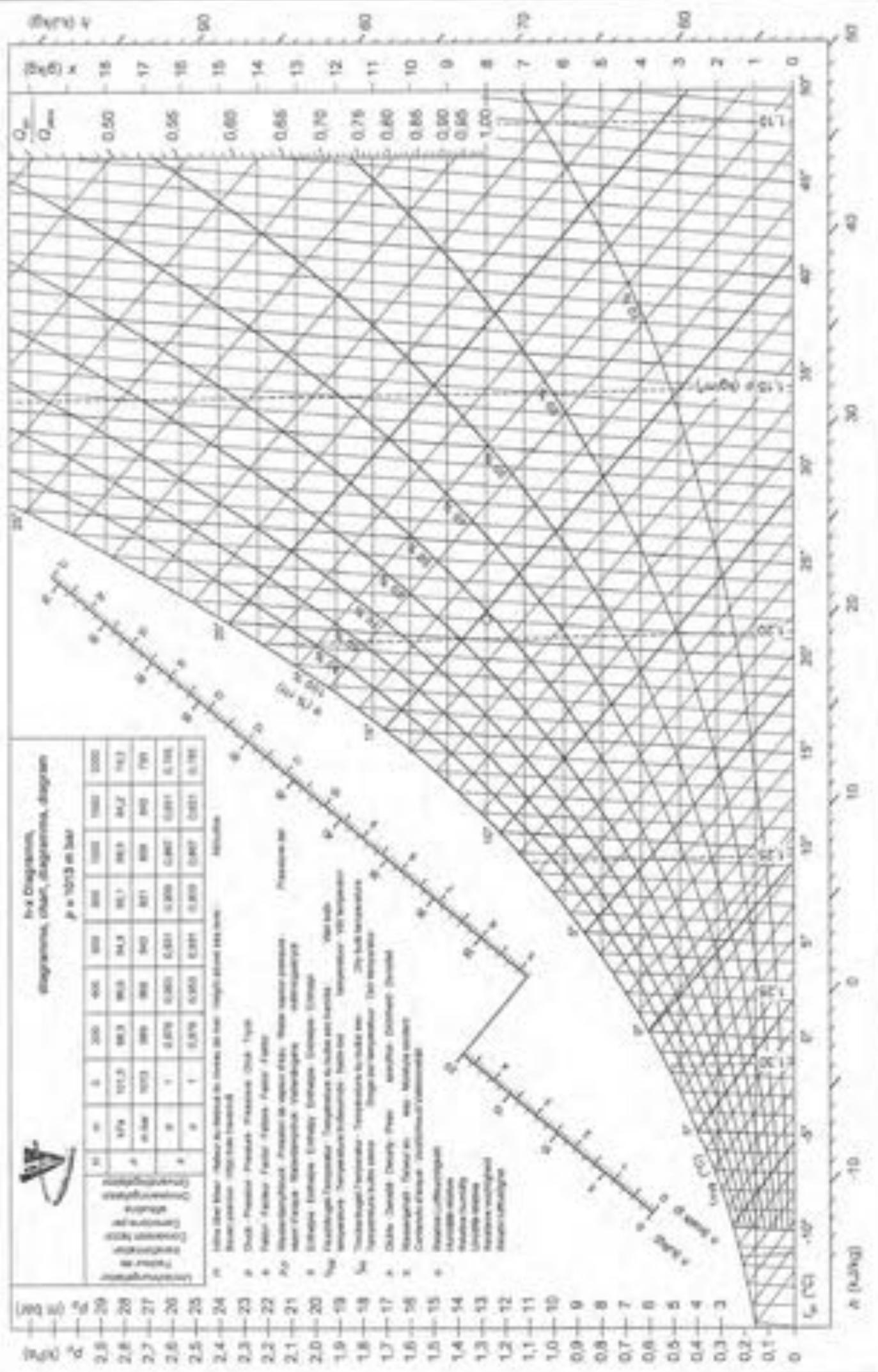
# Relevé et contrôle des caissons de désorption statique

Date	Heure	Référence			A1			A2		
		T [°C]	HR [%]		T [°C]	HR [%]		Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	
9/02/15	14h29	21.3	55	22	21.3	55	22	4	7.272727273	
	14h34	21.2	54.1	22	21.2	54.1	22	5.9	10.90573013	
	14h36	21.4	53.4	22	21.4	53.4	22	6.1	11.42322997	
	14h37	21.3	53.4	22	21.3	53.4	22	6.6	12.35955056	
	14h38	21.3	53.8	22	21.3	53.8	22	5.7	10.59479534	
	14h39	21.3	53.1	22	21.3	53.1	22	5.9	12.99435626	
	14h40	21.3	53.1	22	21.3	53.1	22	5.9	11.11111111	
	14h41	21.3	53.2	22	21.3	53.2	22	6.3	11.84220526	
		Erreur abs moyenne			5.925			11.06294889		
T [°C]	HR [%]	A3			C1			C2		
		T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	
21.5	57	21	57	2	3.636363636	21	57	2	3.636363636	
21.5	57.5	21	57.5	3.4	6.284658041	21	57.5	3.4	6.284658041	
21.5	57.5	21	57.5	4.1	7.677903622	21	57.5	3.6	6.741573034	
21.5	57	21	57	3.6	6.741573034	21	57	3.6	6.741573034	
21.5	57.5	21	57.5	3.7	6.877723242	21	57	3.2	5.947955139	
21.5	57.5	21	57.5	4.4	8.286252354	21	57	3.9	7.344632768	
21.5	57	21	57	3.9	7.344632768	21	56.5	3.4	6.403013181	
21.5	57	21	56.5	3.8	7.342857543	21	56.5	3.3	6.203007519	
		Erreur abs moyenne			3.6125			3.3		
T [°C]	HR [%]	B2			B1			A2		
		T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	
21	54.5	21.5	57.5	-0.5	0.909090909	21.5	57.5	2.5	4.545454545	
21	56	21.5	58	1.9	3.512014787	21.5	58	3.9	7.208872458	
21	55.5	21.5	58	2.1	3.93258427	21.5	58	4.6	8.61423221	
21	56	21.5	58	2.6	4.868913858	21.5	58	4.6	8.61423221	
21	56	21.5	57.5	2.2	4.089219381	21.5	57.5	3.7	6.87732342	
21	56	21.5	58	2.9	5.461393987	21.5	58	4.9	9.22787194	
21	55.5	21.5	57.5	2.4	4.519774011	21.5	57.5	4.4	8.286252354	
21	55.5	21.5	57.5	2.3	4.323308271	21.5	57.5	4.3	8.582706767	
		Erreur abs moyenne			1.9875			4.1125		
T [°C]	HR [%]	C2			A2			A1		
		T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	T [°C]	HR [%]	Erreur abs [%]	Erreur rel [%]	
21.5	57	21.5	59	2	3.636363636	21.5	59	4	7.272727273	
21.5	57.5	21.5	59.5	3.4	6.284658041	21.5	59.5	5.4	9.981515712	
21.5	57.5	21.5	59.5	4.1	7.677903622	21.5	59.5	6.1	11.42322997	
21.5	57.5	21.5	59.5	4.1	7.677903622	21.5	59.5	6.1	11.42322997	
21.5	57	21.5	59	3.2	5.947955339	21.5	59	5.2	9.665427509	
21.5	57.5	21.5	59	4.4	8.286252354	21.5	59	5.9	11.11111111	
21.5	56	21.5	58.5	2.9	5.461393987	21.5	58.5	5.4	10.16949253	
21.5	57	21.5	59	3.8	7.342857543	21.5	59	5.8	10.90225564	
		Erreur abs moyenne			5.4875			5.4875		

FIGURE D.1 – Calibration des sondes hygrométriques

## Annexe E

### Diagramme psychométrique



## Annexe F

# Diffusion des chlorures

### F.1 Titrage potentiométrique

Les 10 ml de solution prélevés dans la cellule sont versés dans un berlin dans lequel nous ajoutons de l'eau distillée (pour augmenter le volume) et 5 gouttes d'acide  $HNO_3$  pour diminuer le pH de la solution (environ 2.6) et permettre le titrage potentiométrique.

Le titrage se réalise de manière automatique via l'emploi du titrateur automatique présent dans le laboratoire (Figure F.1 ).



FIGURE F.1 – Titrateur automatique

Une fois ces manipulations effectuées, l'électrode d'argent est placée dans la solution afin de mesurer le voltage (en [mV]). Le titrant est une solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) 0.01 mol/l. Le voltage mesuré augmente avec l'ajout de solution titrante ce qui permet de tracer la courbe liant le voltage et le volume ajouté de nitrate d'argent.

Lorsque des chlorures sont présents dans la solution, un saut de potentiel, correspondant à l'équilibre de la réaction entre les ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  (équation F.1), apparaît sur la courbe.



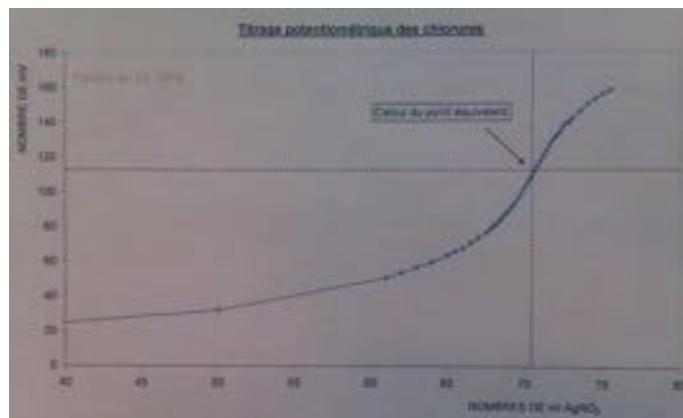


FIGURE F.2 – Exemple de courbe de titrage potentiométrique

La concentration en ions chlorures est obtenue sur base du point équivalent. Ce point désigne le moment où les quantités d' $\text{Ag}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  sont identiques. Le calcul de la concentration en chlorure (équation F.2) est effectué en sachant que le volume du prélèvement est de 10 ml, que la concentration en  $\text{AgNO}_3$  est de 0.01 mol/l et que la masse atomique du chlore est de 35.5 g/mol.

$$C_{m,i} = \frac{v \cdot 35.45 \cdot 0.01}{10} \cdot 10^3 \quad [\text{mg/l}] \quad (\text{F.2})$$

Où  $v$  est le volume de nitrate d'argent ajouté au point équivalent [ml].

## F.2 Détermination de la quantité de $\text{NaCl}$ à ajouter

Le titrateur potentiométrique nous fournit la concentration massique en chlorure présente dans la cellule prélevée ([mg/l]). Afin de ne pas perturber la diffusion en venant diminuer la quantité de chlorure dans la cellule, nous rajoutons une solution de même concentration en ions chlorure.

Il est important de noter que la solution est faite à partir de  $\text{NaCl}$  et qu'une solution de  $x$  mg/l de  $\text{NaCl}$  ne correspond pas à une solution  $x$  g/l de  $\text{Cl}^-$ .

Notons que  $M_{\text{NaCl}} = 55.44 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{Na}} = 22.99 \text{ g/mol}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g/mol}$ . Dans 55.44 g/l de  $\text{NaCl}$ , il y a donc 35.45 g/l de  $\text{Cl}^-$  et 22.99 g/l de  $\text{Na}$ .

Si nous devons ajouter une solution de  $x$  mg/l de  $\text{Cl}^-$  alors nous devons ajouter :

$$\begin{aligned}
 \frac{58.44}{35.45} \cdot x & \quad \text{mg/l de NaCl} \\
 1.65 \cdot x & \quad \text{mg/l} \\
 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot x & \quad \text{mg/ml} \\
 0.165 \cdot x & \quad \text{mg de NaCl dans 100 ml d'eau de chaux}
 \end{aligned}$$

## Annexe G

### Calcul du flux massique

Soit :

- $v = 2.5 \text{ m/s}$
- $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $HR = 0 \text{ \%}$
- $d_{cellule} = 40 \text{ mm}$

$$Q_t = \left( d_{cellule} \cdot 10^{-3} \right)^2 \cdot v \cdot 3600 = 14.40 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$Q_{N,t} = Q_t \cdot \frac{273}{273 + T} = 12.56 \text{ Nm}^3/\text{h}$$
$$Q_N = Q_{N,t} \cdot \frac{1000}{60} = 209 \text{ Nl/min}$$

## Annexe H

# Résultats des essais

### H.1 Absorption par capillarité

#### H.1.1 Coefficient d'absorption

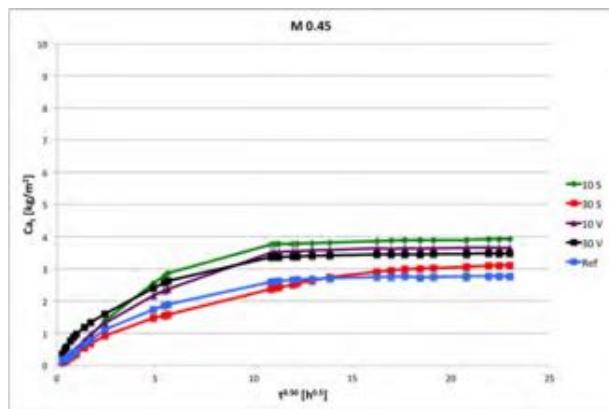


FIGURE H.1 – Coefficient d'absorption d'eau par unité de surface

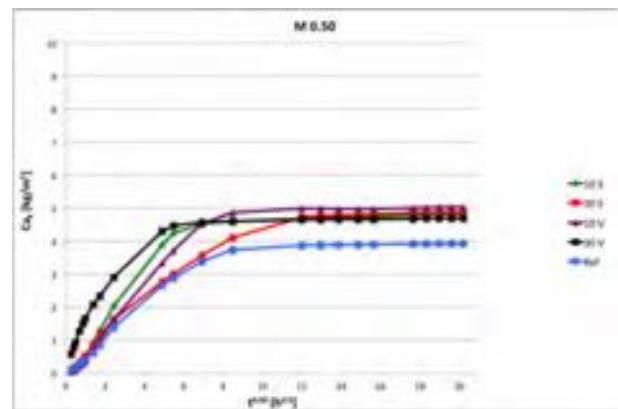


FIGURE H.2 – Coefficient d'absorption d'eau par unité de surface

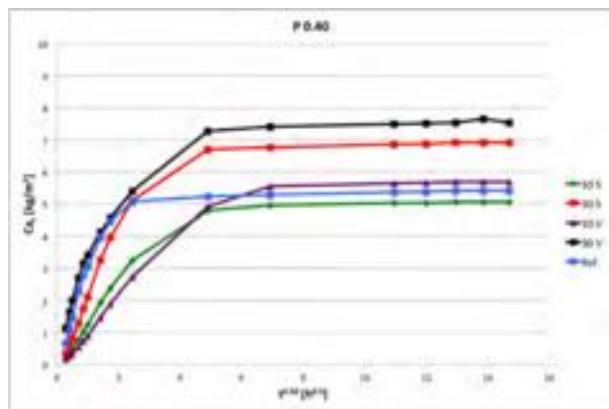


FIGURE H.3 – Coefficient d'absorption d'eau par unité de surface

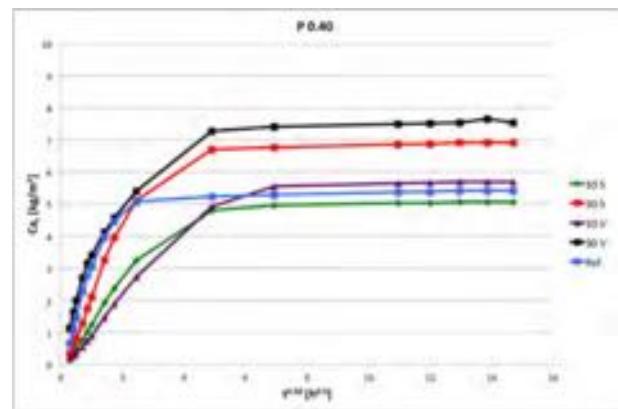


FIGURE H.4 – Coefficient d'absorption d'eau par unité de surface

### H.1.2 Taux de saturation

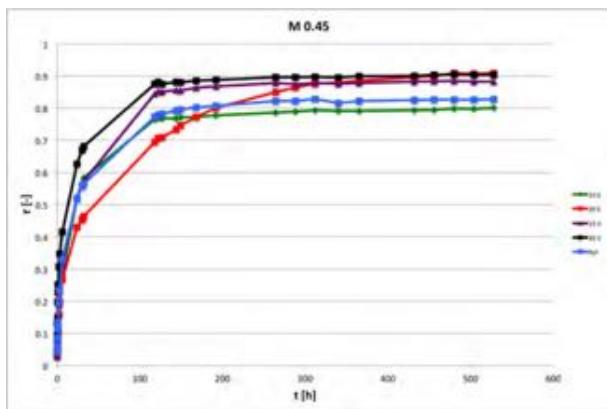


FIGURE H.5 – Taux de saturation en eau par capillarité

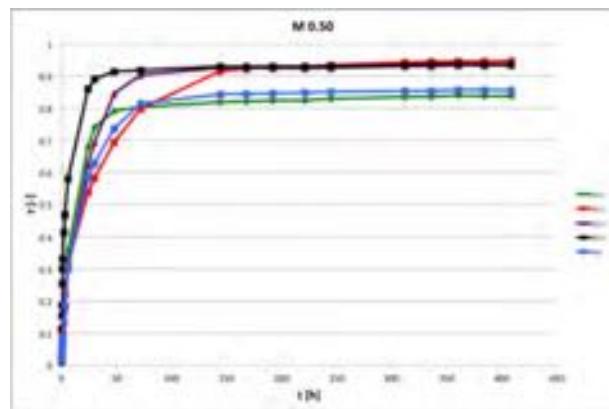


FIGURE H.6 – Taux de saturation en eau par capillarité

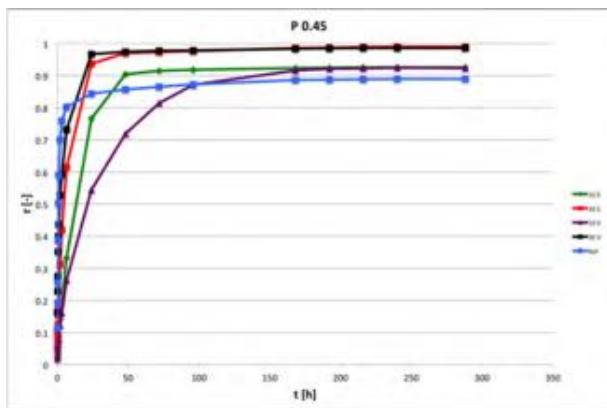


FIGURE H.7 – Taux de saturation en eau par capillarité

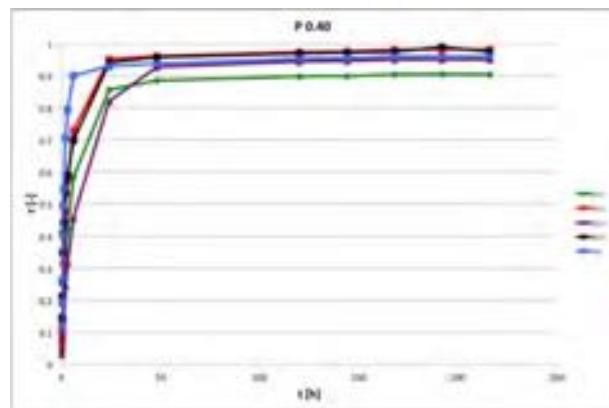


FIGURE H.8 – Taux de saturation en eau par capillarité

## H.2 Absorption par immersion

### H.2.1 Porosité accessible à l'eau

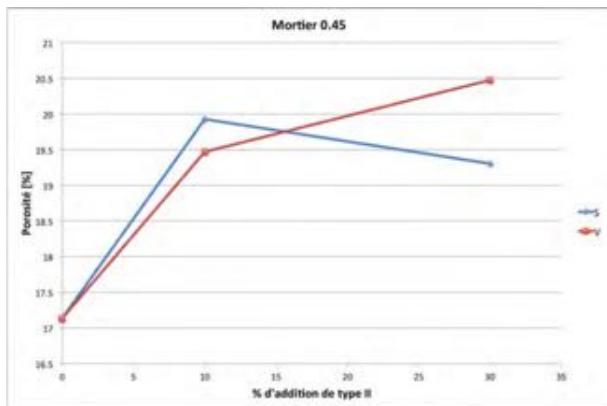


FIGURE H.9 – Évolution de la porosité en fonction de la teneur en additions de type II

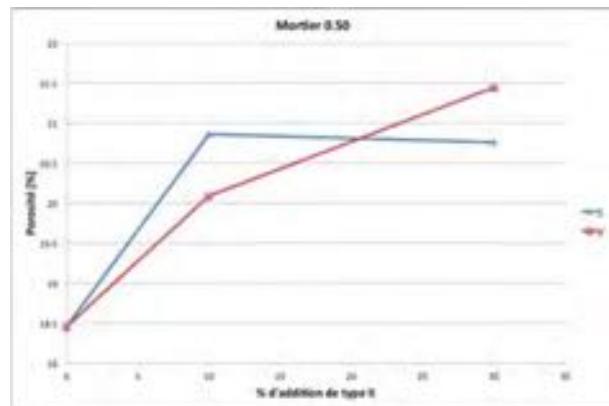


FIGURE H.10 – Évolution de la porosité en fonction de la teneur en additions de type II

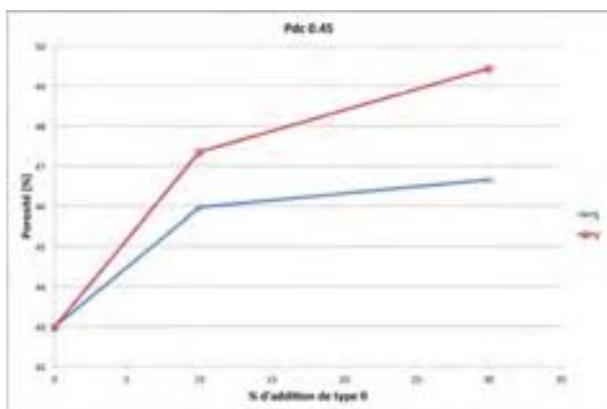


FIGURE H.11 – Évolution de la porosité en fonction de la teneur en additions de type II

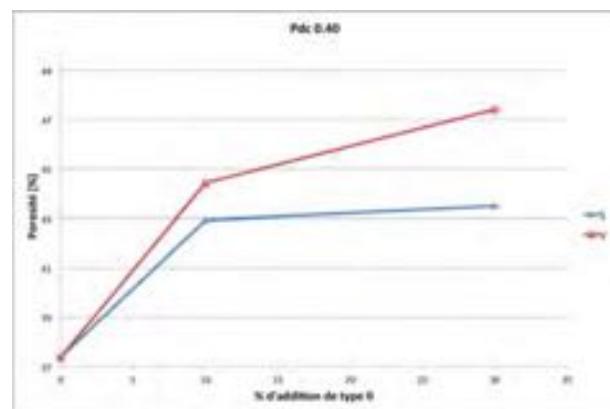


FIGURE H.12 – Évolution de la porosité en fonction de la teneur en additions de type II

## H.3 Diffusion des chlorures en régime stationnaire

### H.3.1 Évolution de la concentration en chlorures

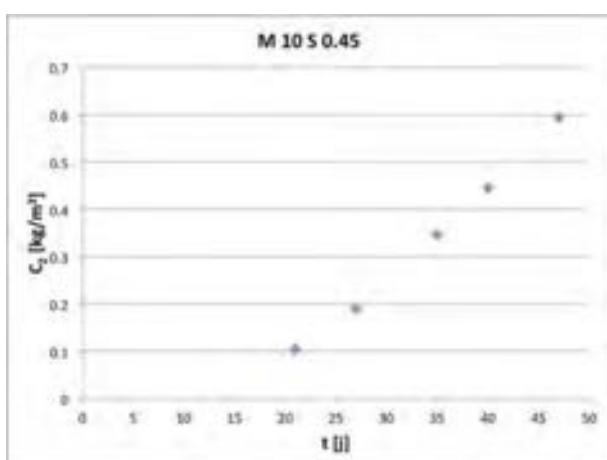


FIGURE H.13 – Évolution de la concentration en chlorures

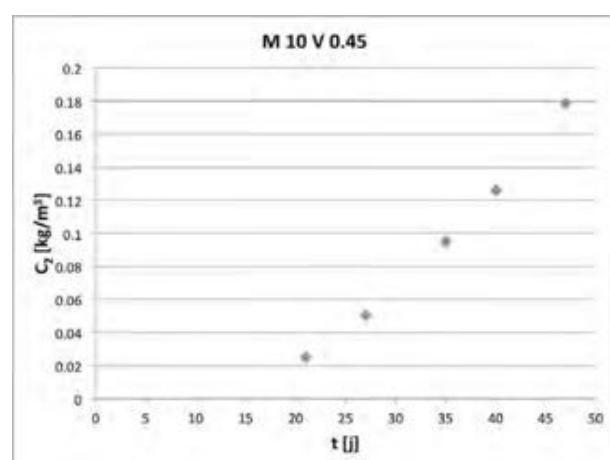


FIGURE H.14 – Évolution de la concentration en chlorures

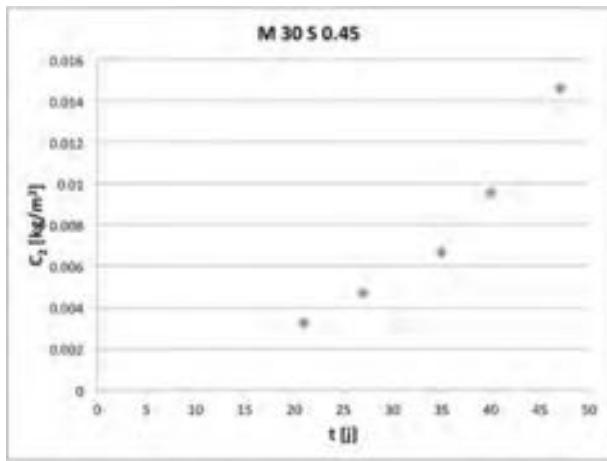


FIGURE H.15 – Évolution de la concentration en chlorures

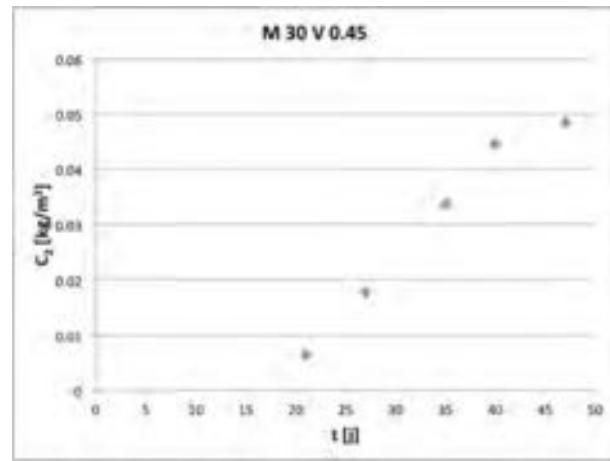


FIGURE H.16 – Évolution de la concentration en chlorures

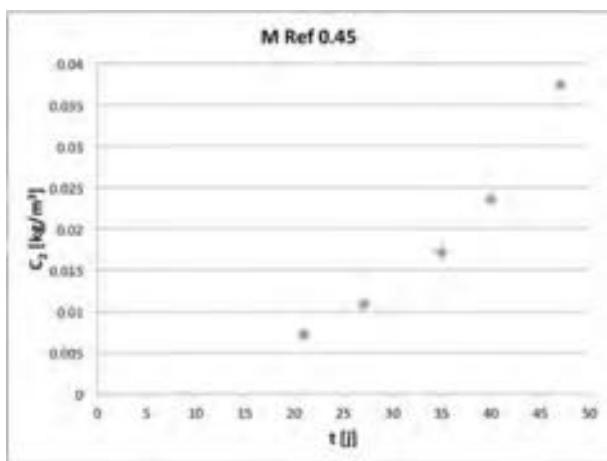


FIGURE H.17 – Évolution de la concentration en chlorures

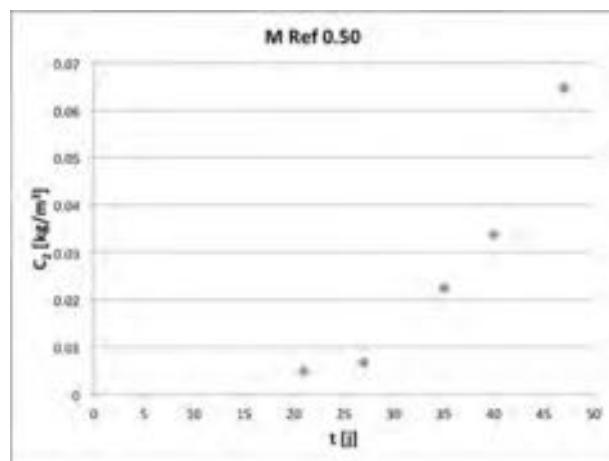


FIGURE H.18 – Évolution de la concentration en chlorures

## H.4 Désorption statique

### H.4.1 Répartition de la porosité

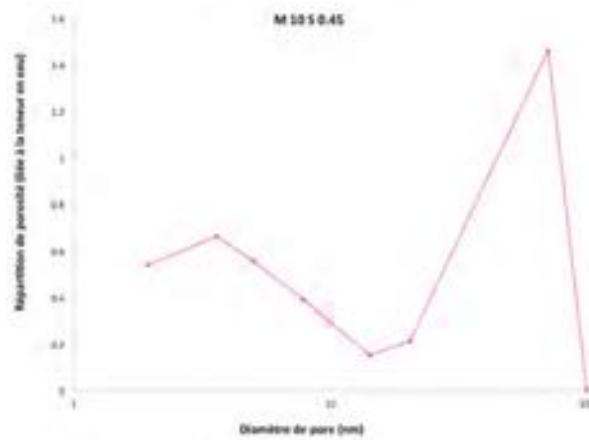


FIGURE H.19 – Répartition de la porosité



FIGURE H.20 – Répartition de la porosité



FIGURE H.21 – Répartition de la porosité



FIGURE H.22 – Répartition de la porosité

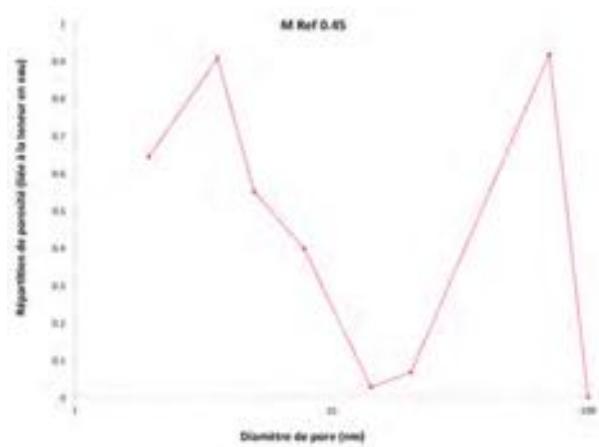


FIGURE H.23 – Répartition de la porosité

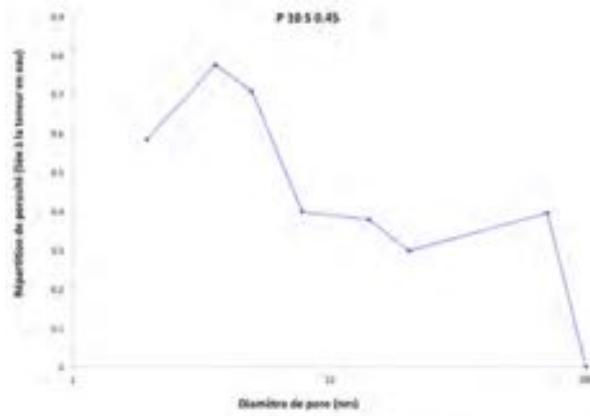


FIGURE H.24 – Répartition de la porosité

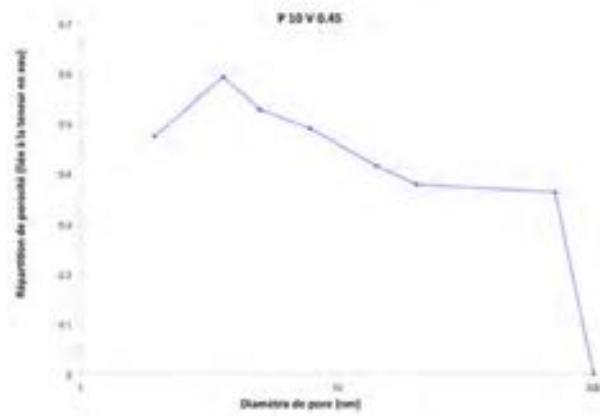


FIGURE H.25 – Répartition de la porosité

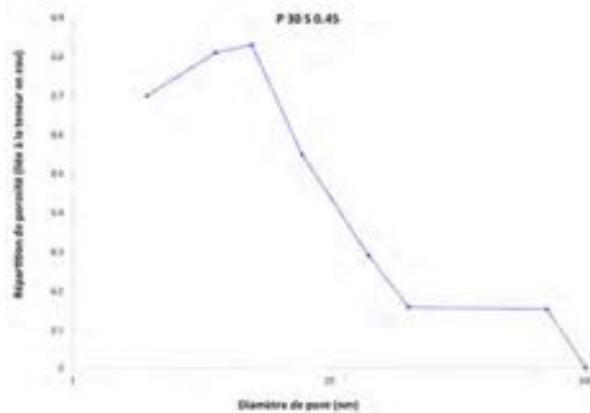


FIGURE H.26 – Répartition de la porosité



FIGURE H.27 – Répartition de la porosité

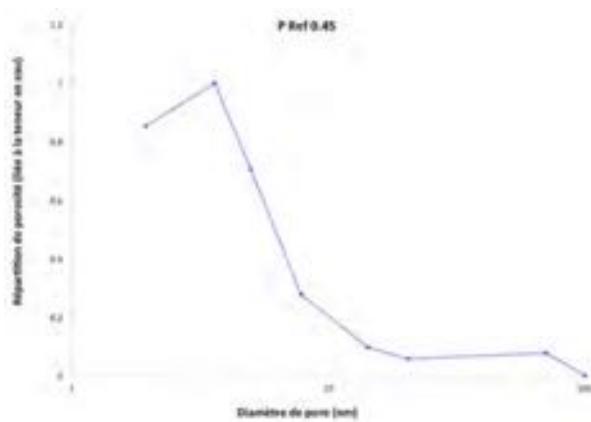


FIGURE H.28 – Répartition de la porosité

## H.5 Désorption dynamique

### H.5.1 Répartition de la porosité

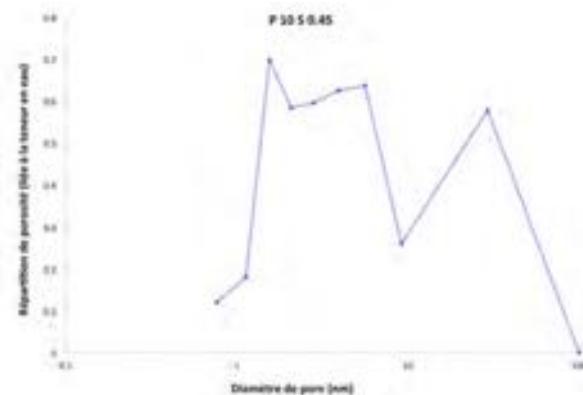


FIGURE H.29 – Répartition de la porosité

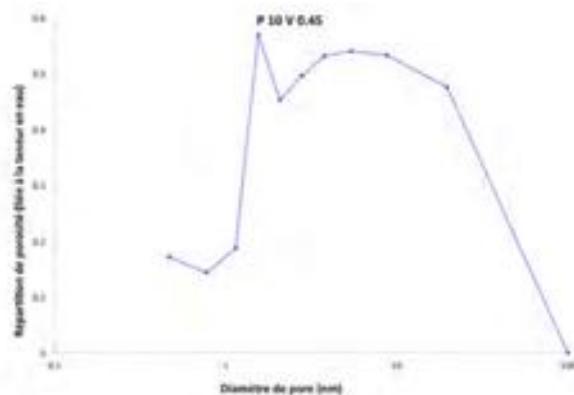


FIGURE H.30 – Répartition de la porosité

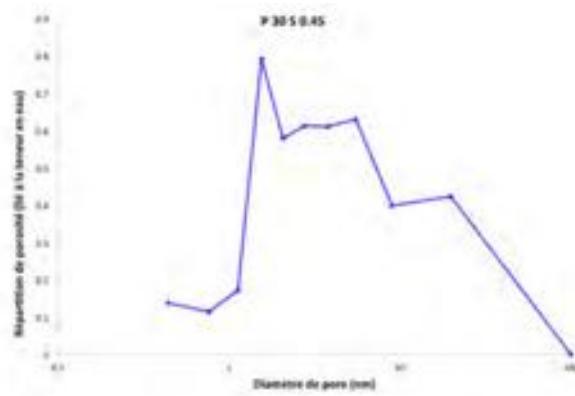


FIGURE H.31 – Répartition de la porosité

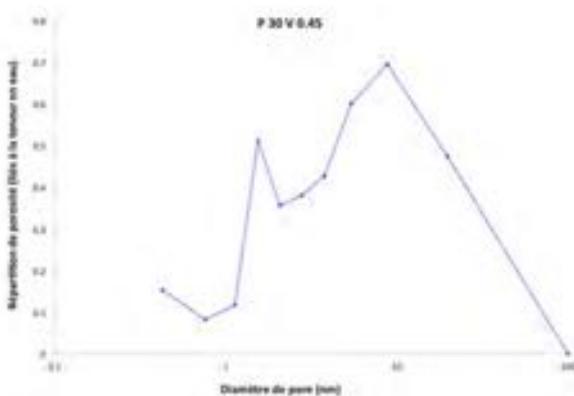


FIGURE H.32 – Répartition de la porosité

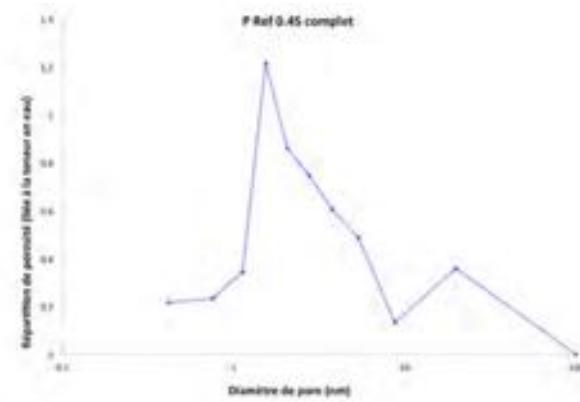


FIGURE H.33 – Répartition de la porosité

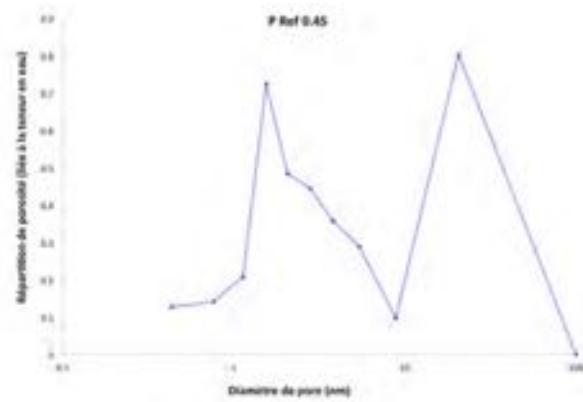


FIGURE H.34 – Répartition de la porosité

## H.6 Séchage convectif

### H.6.1 Évolution de la masse

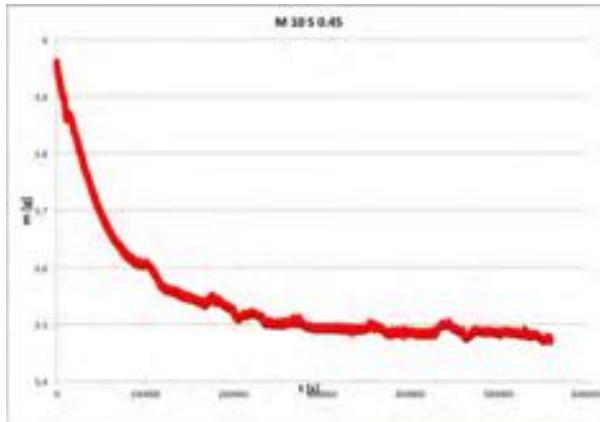


FIGURE H.35 – Évolution de la masse

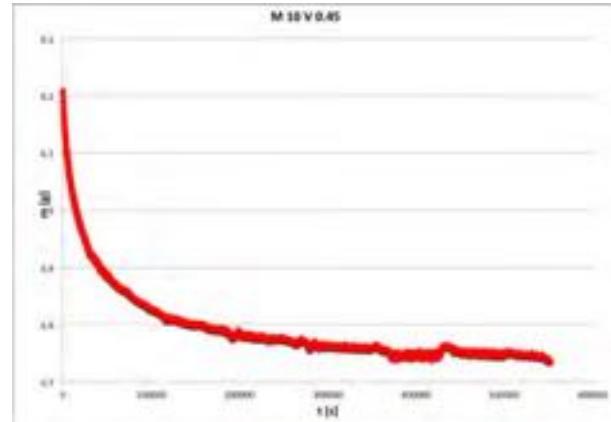


FIGURE H.36 – Évolution de la masse

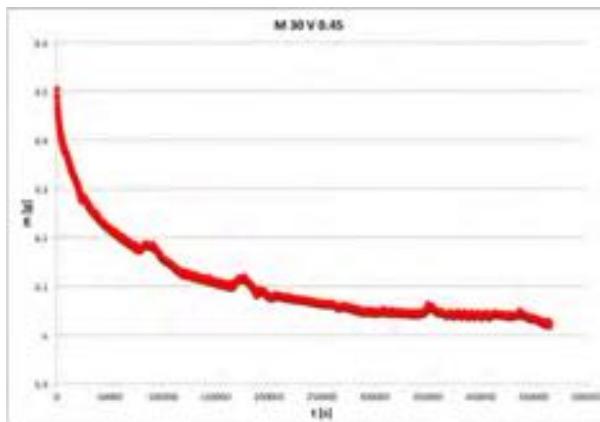


FIGURE H.37 – Évolution de la masse

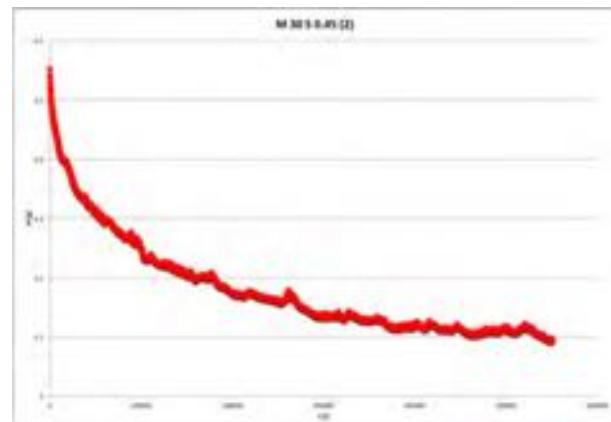


FIGURE H.38 – Évolution de la masse

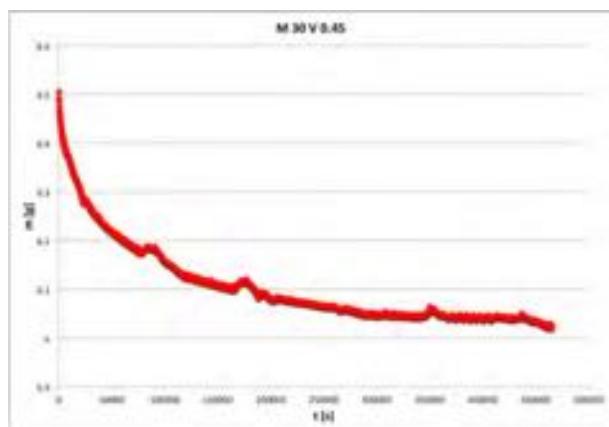


FIGURE H.39 – Évolution de la masse

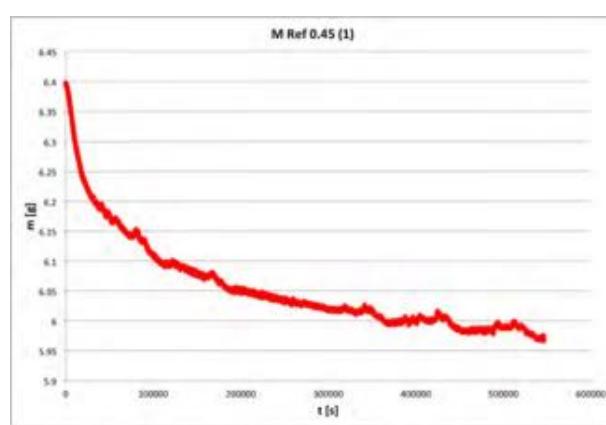


FIGURE H.40 – Évolution de la masse

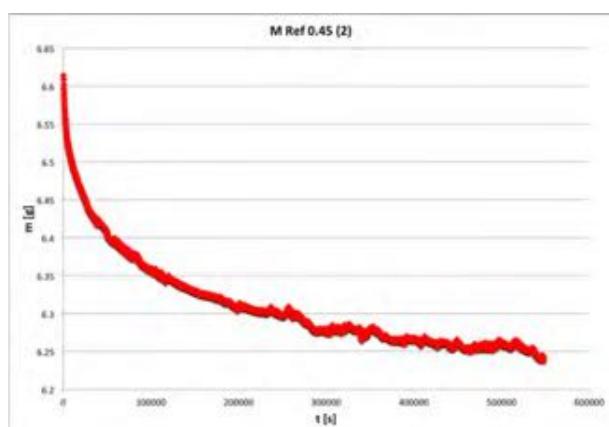


FIGURE H.41 – Évolution de la masse

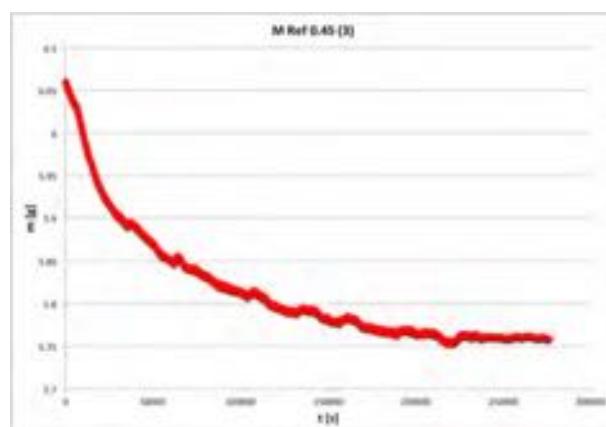


FIGURE H.42 – Évolution de la masse



FIGURE H.43 – Évolution de la masse

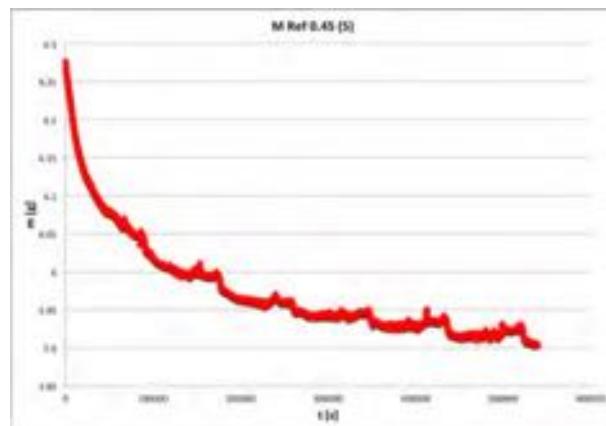


FIGURE H.44 – Évolution de la masse

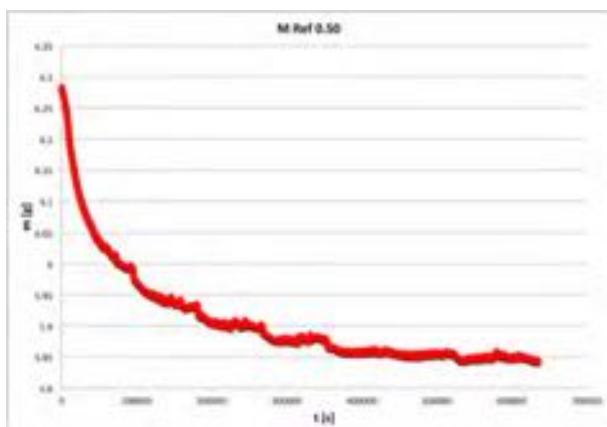


FIGURE H.45 – Évolution de la masse

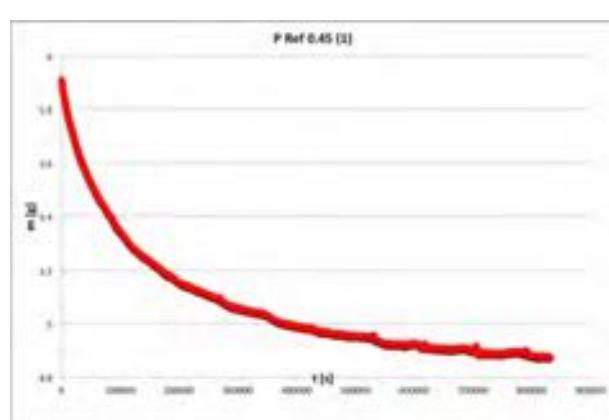


FIGURE H.46 – Évolution de la masse

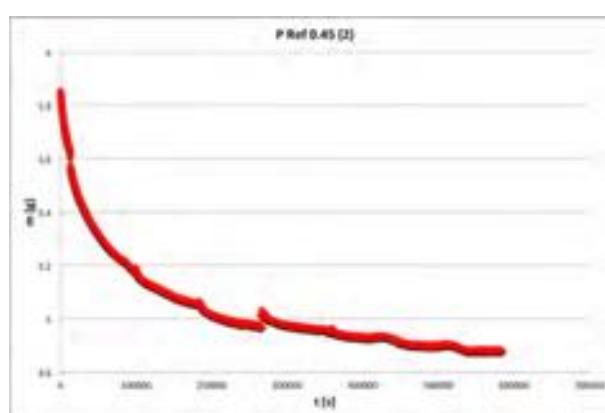


FIGURE H.47 – Évolution de la masse

## H.6.2 Courbes de Krischer

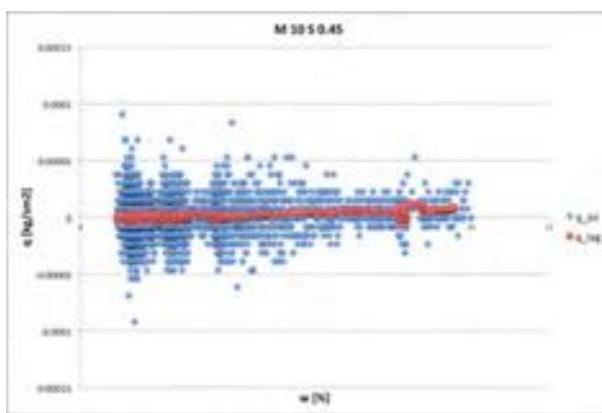


FIGURE H.48 – Courbe de Krischer

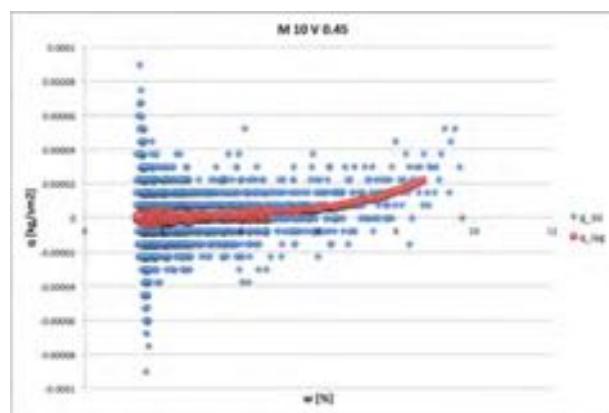


FIGURE H.49 – Courbe de Krischer

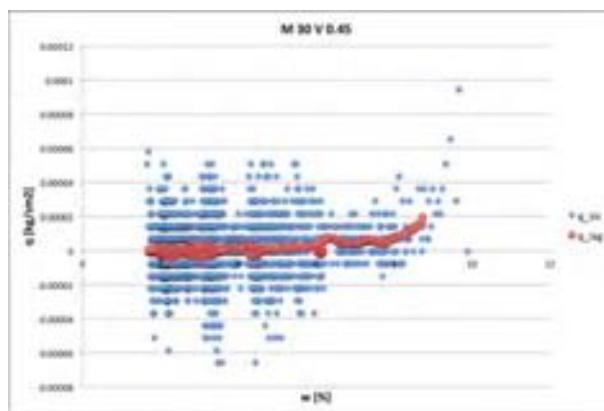


FIGURE H.50 – Courbe de Krischer

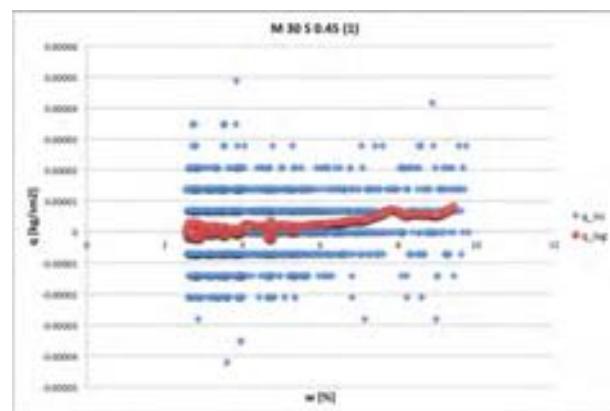


FIGURE H.51 – Courbe de Krischer

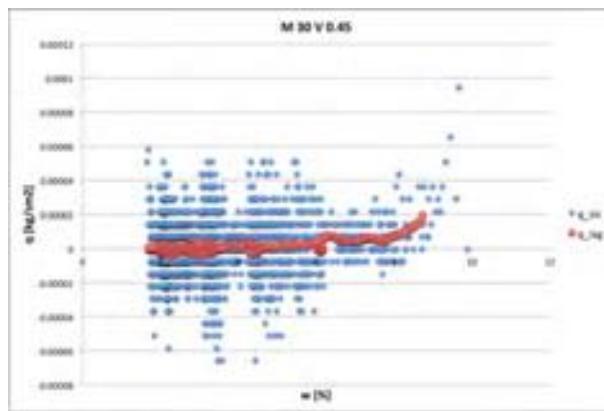


FIGURE H.52 – Courbe de Krischer

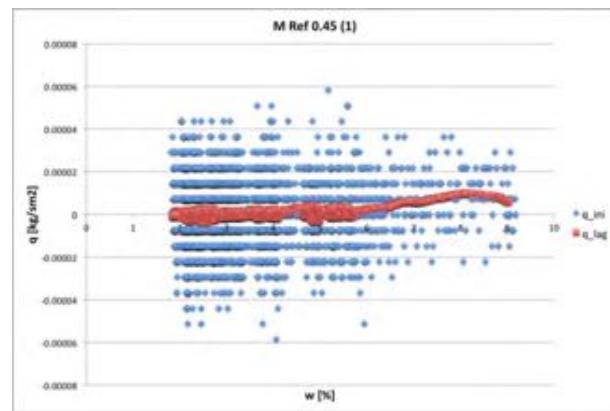


FIGURE H.53 – Courbe de Krischer

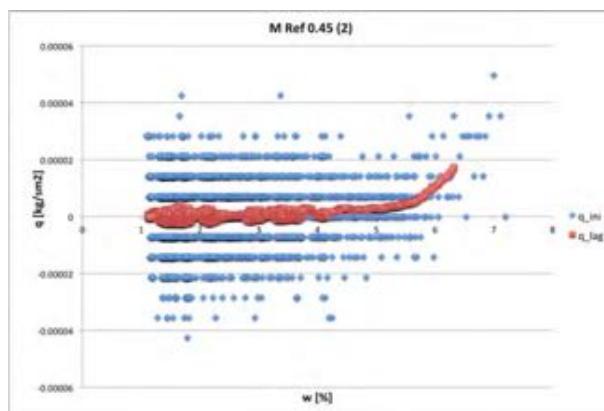


FIGURE H.54 – Courbe de Krischer

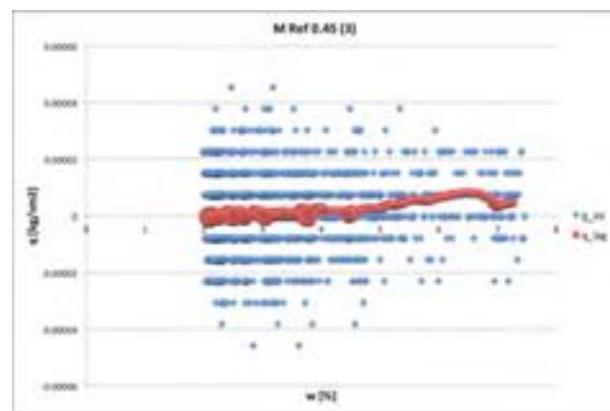


FIGURE H.55 – Courbe de Krischer

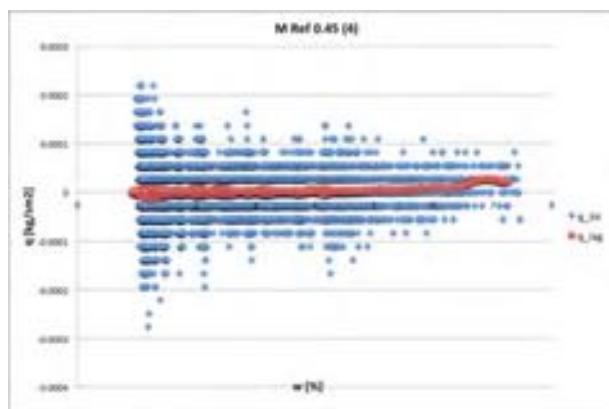


FIGURE H.56 – Courbe de Krischer

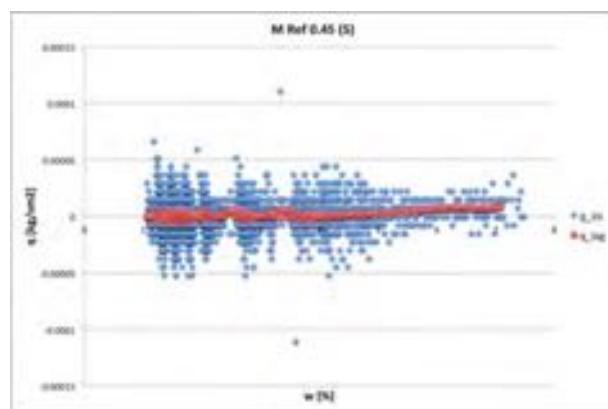


FIGURE H.57 – Courbe de Krischer

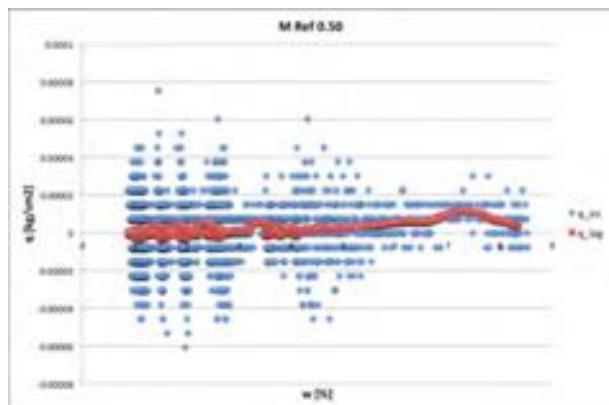


FIGURE H.58 – Courbe de Krischer

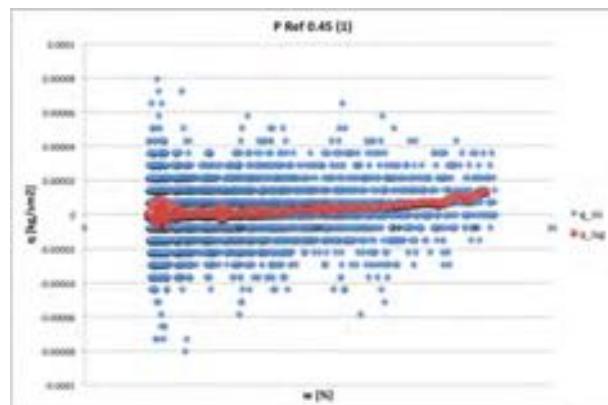


FIGURE H.59 – Courbe de Krischer

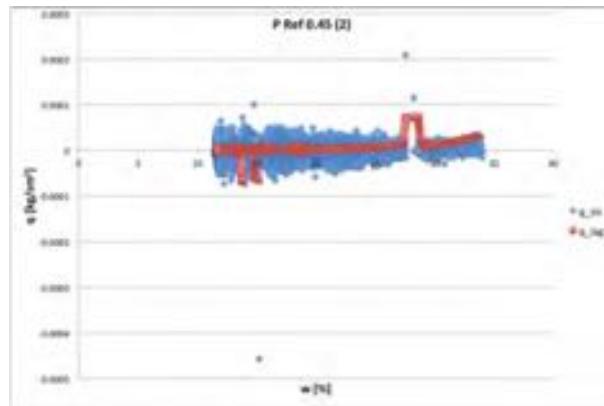


FIGURE H.60 – Courbe de Krischer

### H.6.3 Coefficients de transfert

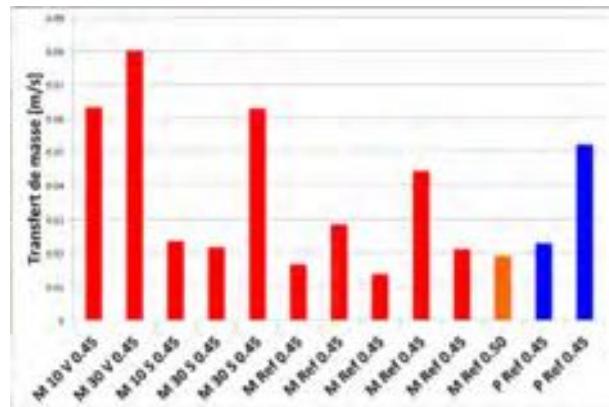
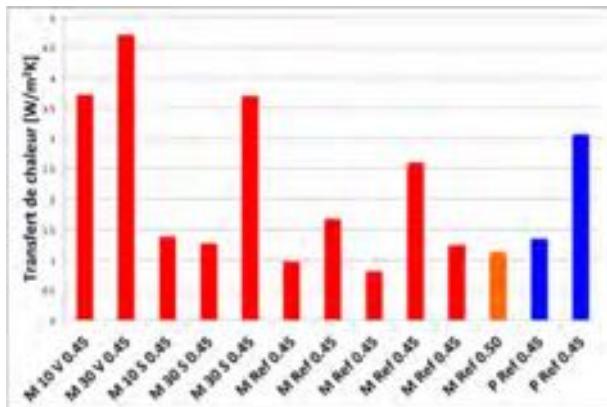


FIGURE H.61 – Coefficients de transfert de chaleur      FIGURE H.62 – Coefficients de transfert de masse

### H.6.4 Coefficient de diffusion

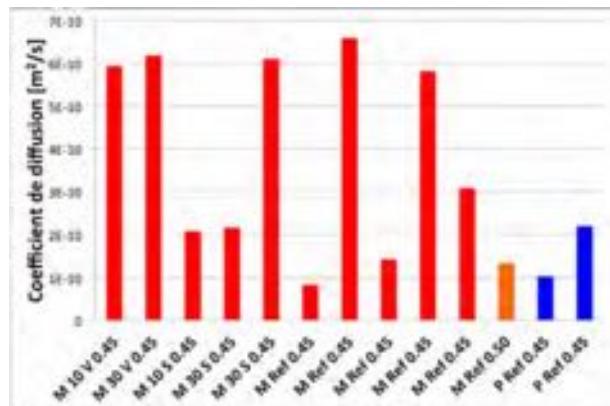


FIGURE H.63 – Coefficients de diffusion

## H.7 Comparaison désorption statique et dynamique

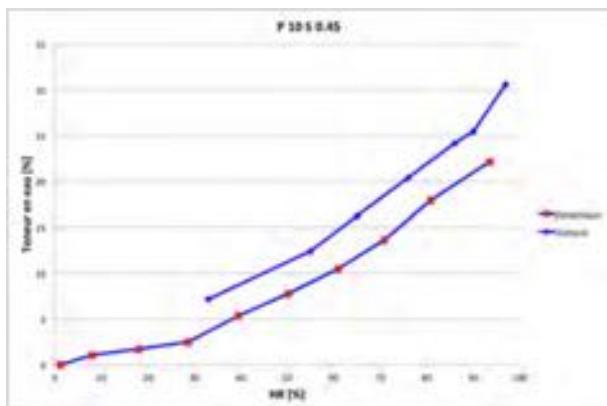


FIGURE H.64 – Comparaison des méthodes de désorption (statique-dynamique)

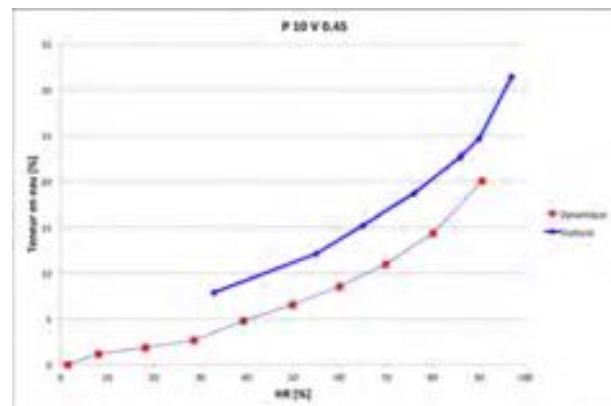


FIGURE H.65 – Comparaison des méthodes de désorption (statique-dynamique)

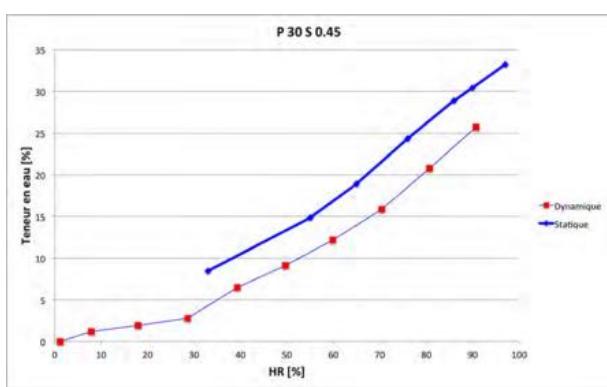


FIGURE H.66 – Comparaison des méthodes de désorption (statique-dynamique)

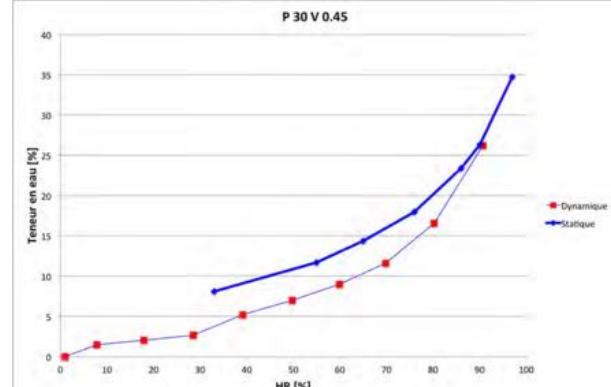


FIGURE H.67 – Comparaison des méthodes de désorption (statique-dynamique)

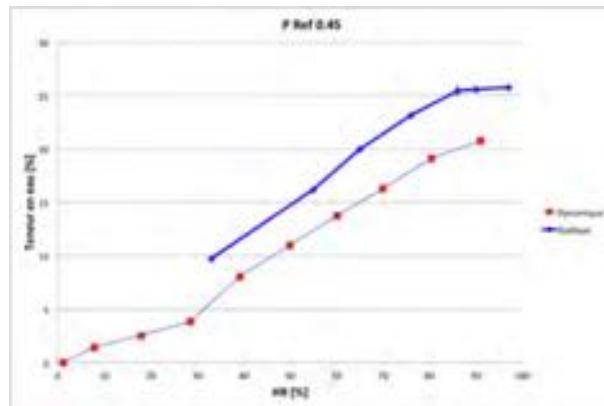


FIGURE H.68 – Comparaison des méthodes de désorption (statique-dynamique)

# Annexe I

## Résultats du projet CEMCALC

### I.1 Ciment de référence

#### I.1.1 Composition chimique

Le tableau I.1 reprend la composition chimique typique du ciment de référence. Il ne s'agit peut-être pas exactement des mêmes valeurs de composition pour notre lot, mais nous avons constaté que la différence entre les différents lots était de l'ordre du dixième de %.

	CEM I 52.5 R HES
P.F à l'air 950°C [%]	1.21
$SiO_2$ [%]	18.80
$Al_2O_3$ [%]	5.85
$Fe_2O_3$ [%]	4.17
$CaO$ [%]	62.34
$SrO$ [%]	0.18
$Na_2O$ [%]	0.48
$K_2O$ [%]	0.70
$MgO$ [%]	1.19
$Mn_2O_3$ [%]	0.11
$TiO_2$ [%]	0.31
$P_2O_5$ [%]	0.44
$S^{2-}$ [%]	0.02
$SO_3$ [%]	3.62
$Cl^-$ [%]	0.089
$Na_2O$ équ [%]	0.94
RI [%]	0.18
$CaO$ libre [%]	0.87
$CO_2$ [%]	0.62
$H_2O$ [%]	0.63
$C_3A$ [%]	8.46

TABLE I.1 – Composition chimique typique du ciment de référence (tableau tiré de [2]

Avec : P.F. = Perte au feu ;  $Na_2O$  équ =  $\%Na_2O + 0.658\%K_2O$  ; RI = Résidu Insoluble ;  $C_3A = Ca_3Al_2O_6$

### I.1.2 Analyse minéralogique du ciment de référence

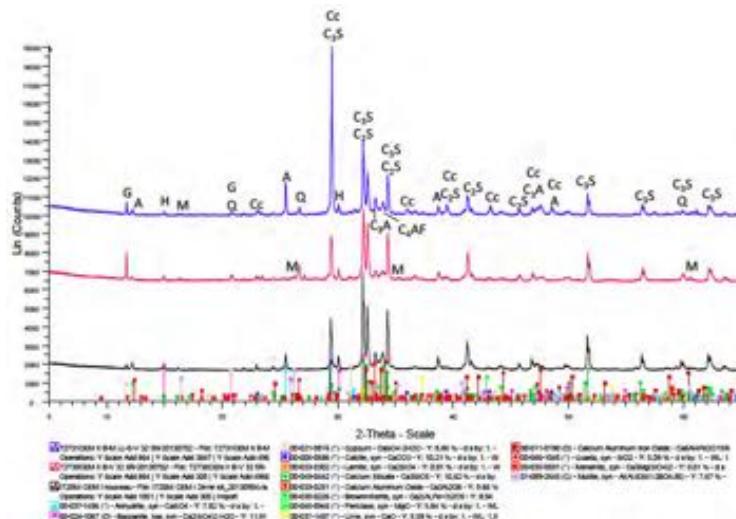


FIGURE I.1 – Diffractogramme du ciment de référence[2]

## I.2 Ciment avec laitier de haut fourneau

### I.2.1 Composition chimique des ciments à base de laitier de haut fourneau

Le tableau I.2 reprend la composition chimique typique des cendres volantes utilisées.

	CEM 10	CEM 12
P.F [%]	16.31	16.14
<i>SiO</i> <sub>2</sub> [%]	/	/
<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> [%]	/	/
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> [%]	/	/
<i>CaO</i> [%]	/	/
<i>SrO</i> [%]	/	/
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i> [%]	/	/
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>O</i> [%]	/	/
<i>MgO</i> [%]	/	/
<i>Mn</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> [%]	/	/
<i>TiO</i> <sub>2</sub> [%]	/	/
<i>P</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>5</sub> [%]	/	/
<i>SO</i> <sub>3</sub> [%]	3.16	2.97
<i>Cl</i> <sup>-</sup> [%]	/	/
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i> équ [%]	/	/
RI [%]	/	/
<i>CaO</i> libre [%]	/	/
<i>CO</i> <sub>2</sub> [%]	15.55	15.28

TABLE I.2 – Composition chimique des ciments à base de laitier de haut fourneau (tableau tiré de [1])

Avec : P.F. = Perte au feu ; *Na*<sub>2</sub>*O* équ = %*Na*<sub>2</sub>*O* + 0.658%*K*<sub>2</sub>*O* ; RI = Résidu Insoluble ; / = analyse non effectuée

## I.2.2 Analyse minéralogique des ciments à base de laitier de haut fourneau

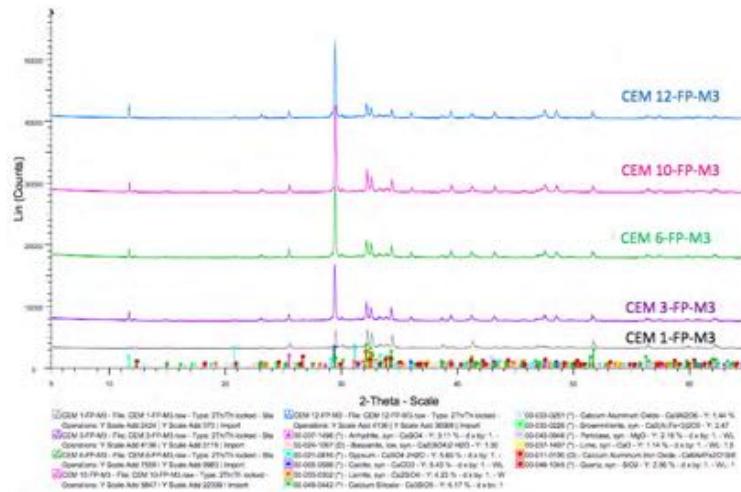


FIGURE I.2 – Diffractogrammes des ciments à base de laitier [1]

## I.3 Ciment avec cendres volantes

### I.3.1 Composition chimique du ciment à base de cendres volantes

Le tableau I.3 reprend la composition chimique typique des cendres volantes utilisées.

	CEM 10 v2	CEM 12 v2
P.F à l'air 950°C [%]	15.42	16.31
$SiO_2$ [%]	/	/
$Al_2O_3$ [%]	/	/
$Fe_2O_3$ [%]	/	/
$CaO$ [%]	/	/
$SrO$ [%]	/	/
$Na_2O$ [%]	/	/
$K_2O$ [%]	/	/
$MgO$ [%]	/	/
$Mn_2O_3$ [%]	/	/
$TiO_2$ [%]	/	/
$P_2O_5$ [%]	/	/
$SO_3$ [%]	3.03	2.78
$Cl^-$ [%]	0.018	0.012
$Na_2O$ équ [%]	/	/
RI [%]	14.30	/
$CaO$ libre [%]	0.45	0.24
$CO_2$ [%]	15.18	15.34
$H_2O$ [%]	0.74	0.97

TABLE I.3 – Composition chimique des ciments à base de cendres volantes (tableau tiré de [2])

Avec : P.F. = Perte au feu ;  $Na_2O$  équ =  $\%Na_2O + 0.658\%K_2O$  ; RI = Résidu Insoluble ; / = analyse non effectuée

### I.3.2 Analyse minéralogique des ciments à base de cendres volantes

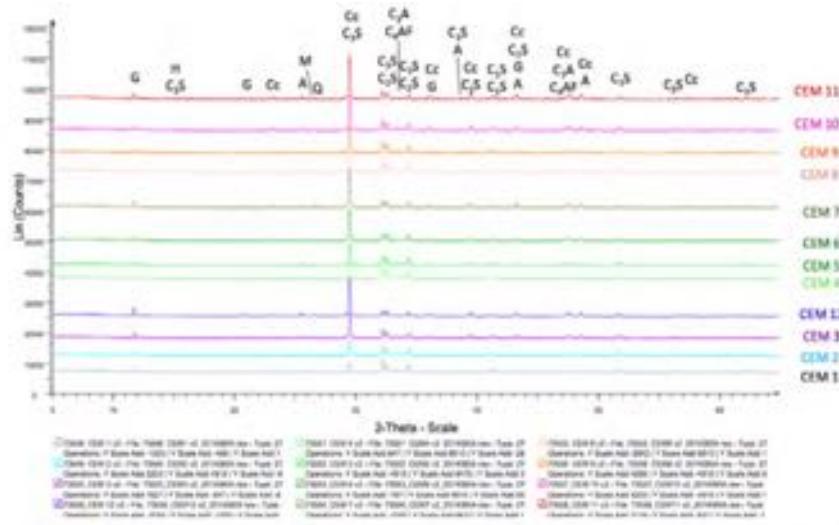


FIGURE I.3 – Diffractogrammes des ciments à base de cendres volantes [2]