



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Cotutelle internationale avec :

---

Présentée et soutenue par :

**Cédric BOHER**

Le vendredi 5 octobre 2012

**Titre :**

Étude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères, et pâtes de ciment CEM V.

---

ED MEGEP : Génie civil

**Unité de recherche :**

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions

**Directeur(s) de Thèse :**

Mme Sylvie LORENTE

**Rapporteurs :**

M. Nicolas BURLION

M. Abdelhafid KHELIDJ

**Autre(s) membre(s) du jury :**

M. Xavier BOURBON

M. Martin CYR

M. Fabien FRIZON

Mme Sylvie LORENTE



# THESE

Présentée en vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par

**Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)**

Présentée et soutenue par

**Cédric BOHER**

Le vendredi 5 octobre 2012

Titre :

**Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à  
travers des milieux poreux partiellement saturés en eau.  
Application aux verres Vycor, géopolymères, et pâtes de ciment  
CEM V.**

Jury :

M. Nicolas BURLION	Professeur à l'Université de Lille 1	Rapporteur
M. Abdelhafid KHELIDJ	Professeur à l'Université de Nantes	Rapporteur
M. Xavier BOURBON	Docteur, Expert service colis-matériaux ANDRA	Examineur
M. Martin CYR	Professeur à l'Université de Toulouse 3	Examineur
M. Fabien FRIZON	Ingénieur Chercheur, HDR, CEA Marcoule	Examineur
<u>Mme Sylvie LORENTE</u>	Professeur à INSA Toulouse	Examinatrice

---

Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Cimentaires  
CEA Marcoule, BP 17171, 30200 BAGNOLS SUR CEZE CEDEX.

---

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions  
INSA-UPS, 135 Avenue de Ranguéil, 31077 TOULOUSE CEDEX 4.

---



# Résumé

Cette étude a pour but de documenter la relation qui existe entre les propriétés de transfert d'un matériau (répartition en taille de pores, porosité totale accessible à l'eau, saturation en eau), et son coefficient de diffusion. Pour cela, des matériaux ayant une porosité quasi-monomodale sont utilisés : verres Vycor<sup>®</sup> et géopolymères ; ainsi que des matériaux ayant une porosité complexe : pâtes de ciment CEM V. L'utilisation des verres Vycor<sup>®</sup> et des géopolymère permet de quantifier la diffusion gazeuse, en fonction de la saturation en eau, de matériaux ayant des pores de même dimension, ou du moins, de même ordre de grandeur. L'utilisation des pâtes de ciment permet quant à elle, de vérifier s'il est possible de décomposer le coefficient de diffusion d'un matériau dont la porosité est complexe, en un assemblage de coefficients de diffusion de matériaux dont la porosité est quasi-monomodale. Pour cela, on s'attachera à particulièrement à étudier l'impact de l'agencement du réseau poreux sur le coefficient de diffusion.

Les travaux se décomposent en trois parties :

- Etude des caractéristiques géométriques du réseau poreux des matériaux étudiés. Il sera utilisé la porosimétrie par intrusion de mercure, la porosimétrie à eau, des essais de sorption / désorption d'azote, et des essais de désorption d'eau.
- Mesure expérimentale du coefficient de diffusion des matériaux, en fonction de leur humidité relative de stockage et de leur saturation en eau.
- Modélisation du coefficient de diffusion des matériaux utilisés, et étude de l'impact de l'agencement de leur réseau poreux (tortuosité, connexion des pores entre eux).

Mots clefs : diffusion gazeuse, répartition en taille de pores, saturation en eau, pâte de ciment CEM V, géopolymère, verre Vycor<sup>®</sup>.

# Abstract

This work documents the relationship that exists between the transfer properties of a material (pore size distribution, total porosity accessible to water, water saturation degree), and its diffusion coefficient. For this sake, materials having a quasi mono modal porosity are used: Vycor<sup>®</sup> glasses and geopolymers. We also use materials having a complex porosity: CEM V cement pastes. The use of Vycor<sup>®</sup> glasses and geopolymers allows quantifying the gas diffusion coefficient through materials having known pores size, as a function of their water saturation degree. The use of cement pastes allows checking if it is possible to decompose the diffusion coefficient of a complex porosity material, in an assembling of diffusion coefficients of quasi mono modal porosity materials. For this sake, the impact of pore network arrangement on the diffusion coefficient is studied in great details.

This study is divided into three parts:

- Measurement of the geometric characteristics of materials porous network by means of the mercury intrusion porosimetry, water porosimetry, isotherms of nitrogen sorption / desorption, and water desorption tests.
- Measurement of the materials diffusion coefficient, as a function of their relative humidity storage, and their water saturation degree.
- Modeling the diffusion coefficient of the materials, and study the impact of the pore network (tortuosity, pores connection).

Keywords: gas diffusion, pore size distribution, water saturation degree, CEM V cement paste, geopolymers, Vycor<sup>®</sup> glasses.

# Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travaux, effectuées en grande majorité au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires –LP2C- (ancien *Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets*) du CEA de Marcoule. Il s'agit de ma première expérience professionnelle d'une durée aussi longue, pendant laquelle j'ai eu l'occasion de côtoyer des personnes de grandes qualités, humaines comme professionnelles, que je tiens à remercier dans ces paragraphes.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury de thèse, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Leurs remarques et observations m'ont été très utiles lors de la finalisation de ce mémoire, mais surtout, pour la suite de mes travaux.

Je souhaite ensuite remercier mes encadrants de thèse : Mme Sylvie Lorente et M. Fabien Frizon. Quand j'étais élève-ingénieur, Mme Lorente m'a accordé de son temps pour discuter des métiers de la recherche, et m'a permis d'effectuer ces travaux de thèse au sein du CEA Marcoule. Je la remercie grandement pour sa disponibilité, son investissement et ses précieux conseils dans mes travaux, malgré les kilomètres qui nous séparaient.

M. Frizon quant à lui, m'a encadré au quotidien pendant plus de trois années. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a apporté, tant sur le plan professionnel qu'humain. Surtout, nous avons réussi à travailler ensemble malgré les nombreux ordinateurs disséqués sur mon bureau et la littérature concernant les moteurs à explosion sous toutes leurs formes. Je ne suis pas certain que tout le monde aurait eu la même patiente !

Je tiens aussi à remercier les membres (actuels ou anciens) du LP2C : Pascal Antonucci, Nathalie Bangoy, Florence Bart, Adrien Blachère, Céline Cau-Dit-Coumes, Jean-Baptiste Champenois, Marilyne Charlot, David Chartier, Thierry Combaluzier, Adeline Dannoux, Denise Derouette, Fabien Frizon, Kévin Galliez, Adrien Gérenton, Pierre Isoard, Véronique Labed, Emilie Lafond, David Lambertin, Isabelle Martin, Véronique Pauchon, Thomas Piallat, Anne Ponge, Arnaud Poulesquen, Karine Ressayre, Adrien Rooses, Julien Rouyer, Jennifer Sanchez-Canet, et Prune Steins.

Je garderai toujours un excellent souvenir de mon séjour à Marcoule, et ce grâce à la bonne humeur, au professionnalisme, et aux compétences de toute l'équipe. A vous tous, je tiens à vous remercier, et j'espère vivement que nos chemins se recroiseront dans le futur.

J'aimerais toutefois apporter quelques mentions spéciales...

Merci à Isabelle, stagiaire de choc, dont les compétences au laboratoire n'ont d'égal que sa sympathie ! Merci pour ton aide précieuse pendant mes derniers mois de thèse.

Merci aux Adrien (Blachère et Gérenton), techniciens qui m'ont accueilli, formé, et avec lesquels j'ai travaillé ces trois années. Votre aide logistique m'a été cruciale pour le bon déroulement de la thèse !

Pour avoir partagé en même temps les mêmes galères, s'être soutenus, merci aux collègues doctorants : Sara, Jean-Baptiste, Seif<sup>7</sup>, et Kévin. Sans vous quatre, il est clair que la thèse n'aurait pas été pareille ! Je vous souhaite bonheur et réussite pour la suite ! Petite mention pour Kévin, avec qui j'ai partagé des discussions pointues de *geek*, qui nous ont catégorisées au sein de tout le labo (voire du Service)... L'absence de nos débats autour des derniers gadgets high-tech « qui ne servent à rien mais qui sont cool », va créer un vide... Heureusement, Internet et sa myriade de gadgets sont là pour garder contact !

Aux futures docteurs que sont Emilie et Prune : bon courage pour la suite et tenez le coup ! Nos discussions me manqueront... Tant les discussions scientifiques, que les discussions plus légères : météo, agenda du WE, etc... j'en passe et des meilleures !

D'un point de vue plus personnel, ce travail, j'ai aussi pu le réaliser grâce à ma famille, mes amis. Les amis se reconnaîtront. Tant les amis Biterrois de longue date, que les amis plus récents, notamment connus à Toulouse. Vous avez su être là pour partager de sacrés moments.

Enfin, je garde le meilleur pour la fin : ma famille proche et ma compagne. En effet, si j'ai pu réaliser ce travail et arriver à ce niveau d'études, c'est en premier lieu grâce à mes parents et à mon frère. Ils ont su me transmettre une éducation, un savoir, un goût du travail, et une bonne dose d'amour ; ce qui m'a permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui. Si j'arrive un jour à être un aussi bon parent avec mes enfants que mes parents l'ont été avec moi, je pourrai dire que j'ai réussi une grande partie de ma vie.

Je réserve les dernières lignes de ce chapitre à ma compagne, Elisa, qui partage ma vie depuis plus de six ans maintenant. Tu as su m'aimer et m'encourager au quotidien, notamment pendant les phases critiques de la rédaction de ce mémoire, mais aussi dans bien d'autres moments. Durant ces six années, il y a eu des épreuves difficiles, mais aussi des grands moments de bonheur... Et aujourd'hui, je suis persuadé que le meilleur reste à venir !!



« *Une science a l'âge de ses instruments de mesure.* »  
Gaston Bachelard (1884 - 1962)

# Sommaire

<b>I- INTRODUCTION.....</b>	<b>25</b>
1) CONTEXTE INDUSTRIEL .....	26
2) PROBLEME SCIENTIFIQUE, OBJECTIF DE L'ETUDE.....	27
3) CONTENU DU MEMOIRE .....	29
<b>II- PRESENTATION DE LA DIFFUSION ET DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU RESEAU POREUX. ....</b>	<b>31</b>
1) DIFFUSION.....	32
a. <i>Rappels fondamentaux sur la diffusion</i> .....	32
b. <i>Equations de Fick</i> .....	32
c. <i>Diffusion à travers un matériau poreux : introduction des effets liés à la porosité et à la saturation en eau.</i> .....	33
d. <i>Diffusion de composés multiples.</i> .....	34
e. <i>Description de la théorie cinétique des gaz</i> .....	34
f. <i>Régimes de Knudsen, de diffusion libre et régime mixte</i> .....	36
g. <i>Diffusion libre des molécules</i> .....	37
h. <i>Diffusion de Knudsen</i> .....	37
i. <i>Définition du régime mixte</i> .....	39
2) PRESENCE D'EAU A L'INTERIEUR D'UN PORE .....	41
a. <i>Eau vapeur contenue dans l'air</i> .....	41
b. <i>Présence d'eau à l'intérieur d'un réseau poreux : adsorption et condensation</i> 42	
3) TECHNIQUES DE MICRO-CARACTERISATION DU RESEAU POREUX.....	45
a. <i>Porosimétrie par Intrusion d'Eau</i> .....	45
b. <i>Porosimétrie par intrusion de mercure</i> .....	46
c. <i>Adsorption / désorption de gaz</i> .....	48
<b>III- CHOIX ET PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES .....</b>	<b>55</b>
1) MATERIAUX CIMENTAIRES .....	56
a. <i>Définition des matériaux cimentaires</i> .....	56
b. <i>Formulations étudiées</i> .....	57
c. <i>Protocole de gâchage et de cure au jeune âge</i> .....	57
d. <i>Mise en forme géométrique des échantillons</i> .....	58
2) PROBLEMATIQUE LIEE AUX MATERIAUX CIMENTAIRES.....	59
a. <i>Décomposition de la répartition en taille de pores</i> .....	59
b. <i>Choix de la taille des pores à étudier</i> .....	60
3) GEOPOLYMERES .....	62
a. <i>Définition des géopolymères</i> .....	62
b. <i>Présentation des matières premières</i> .....	62
c. <i>Protocole de gâchage et de cure au jeune âge</i> .....	63
d. <i>Mise en forme géométrique des échantillons</i> .....	64

e. Exploration de la répartition en taille de pores, en fonction de la formulation des géopolymères .....	64
f. Choix des formulations retenues .....	67
4) MATERIAUX VITREUX : VERRES VYCOR® .....	68
a. Définition d'un verre Vycor® .....	68
b. Formulations étudiées .....	69
<b>IV- MICRO-CARACTERISATION DES RESEAUX POREUX.....</b>	<b>71</b>
1) PATES DE CIMENT CEM V .....	72
a. Porosimétrie par intrusion d'eau .....	72
b. Porosimétrie par intrusion de mercure .....	72
c. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote .....	74
2) GEOPOLYMERES .....	77
a. Porosimétrie par intrusion d'eau .....	77
b. Formulation présentant un pic de porosité inférieur à 10nm : NaOH 1.2-T38 et KOH 1.4.77	
c. Formulation présentant un pic de porosité supérieur à 10nm : NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38.....	79
3) VERRES VYCOR® .....	83
a. Porosimétrie par intrusion d'eau .....	83
b. Microstructure des VV-13, VV-15, VV-18.....	83
c. Microstructure des VV-55, VV-57.....	85
d. Microstructure des VV-105, VV-143.....	87
<b>V- MESURES EXPERIMENTALES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION. 91</b>	
1) CONDITIONS DE STOCKAGE DES MATERIAUX.....	92
a. Création d'une gamme d'Humidité Relatives de stockage .....	92
b. Répartition des matériaux au sein des armoires étanches .....	97
c. Suivi de masse (critère d'équilibre hydrique) .....	99
2) PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	100
a. Principe de la mesure.....	100
b. Hypothèses de calcul pour la mesure expérimentale d'un coefficient de diffusion 100	
c. Montage expérimental pour matériaux cimentaires & géopolymères .....	102
d. Montage expérimental pour les Verres Vycors .....	103
3) MESURE DE LA SATURATION EN EAU DES ECHANTILLONS .....	107
a. Définition d'un protocole spécifique.....	107
4) PRESENTATION DES MESURES DES SATURATIONS EN EAU ET DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	109
a. Saturation en eau en fonction de l'Humidité Relative de stockage.....	109
b. Mesures des coefficients de diffusion en fonction de l'humidité relative de stockage, et en fonction de la saturation en eau des échantillons .....	116

<b>VI- MODELISATION DE LA DIFFUSION D’HYDROGENE GAZEUX A TRAVERS DES CANAUX NUMERIQUES (MOHYCAN) .....</b>	<b>125</b>
1) DONNEES EXPERIMENTALES UTILISEES .....	126
a. Porosimétrie par intrusion d’eau .....	126
b. Porosimétrie par intrusion de mercure .....	126
2) CREATION DU RESEAU POREUX NUMERIQUE.....	127
a. Exploitation des données de porosimétrie mercure .....	127
b. Traitement préliminaire : lissage des courbes .....	129
c. Découpage sur creux de porosité.....	129
d. Discrétisation pour pic de porosité unique .....	131
3) CREATION DU RESEAU POREUX VIRTUEL .....	133
a. Création du réseau poreux virtuel à l’échelle du matériau modélisé :.....	133
b. Création du réseau poreux numérique à l’échelle de l’assemblage :.....	134
c. Présentation des différentes proportions d’assemblages étudiées.....	136
d. Création du réseau poreux numérique à l’échelle d’un demi-assemblage :..	137
e. Vérification du réseau poreux virtuel créé.....	139
4) SIMULATION DE LA SATURATION EN EAU ET SIMULATION D’UNE POROSIMETRIE MERCURE 141	
a. Superposition infinie de couches d’eau uniformes (Théorie BET) .....	141
b. Physisorption & condensation capillaire (théorie BJH).....	141
5) CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.....	143
a. Diffusion en phase aqueuse et en phase gazeuse .....	143
b. Diffusion en phase gazeuse .....	143
c. Compilation et transfert des résultats obtenus.....	148
<b>VII- MISE EN PLACE D’UNE RELATION ENTRE REPARTITION EN TAILLE DE PORES ET COEFFICIENT DE DIFFUSION. ....</b>	<b>151</b>
1) VALIDATION DES EQUATIONS DE DIFFUSION UTILISEES DANS MOHYCAN. ....	152
a. Présentation de la démarche expérimentale .....	152
b. Présentation de la version allégée de MOHYCAN .....	152
c. Présentation des résultats .....	153
d. Perspectives : mesure de la tortuosité.....	154
2) VALIDATION DE L’INTEGRATION DE LA LOI DE LA CONDENSATION CAPILLAIRE ..	156
a. Coefficients de diffusion modélisés en fonction de l’HR.....	156
b. Coefficients de diffusion modélisés en fonction de la saturation en eau .....	157
c. Discussion .....	159
3) APPLICATION DE MOHYCAN : MODELISATION DES VERRES VYCOR® .....	161
a. Discrétisation des données expérimentales.....	161
b. Formulations VV-13, VV-15, et VV-18.....	164
c. Formulations VV-55 et VV-57.....	165
d. Formulations VV-105 et VV-143.....	166
4) APPLICATION DE MOHYCAN : MODELISATION DES GEOPOLYMERES. ....	168
a. Discrétisation des données expérimentales.....	168

b.	<i>Formulation NaOH 1.0</i> .....	171
c.	<i>Formulation NaOH 1.0-T38</i> : .....	174
d.	<i>Formulation NaOH 1.2-T38</i> : .....	176
e.	<i>Formulation KOH 1.4</i> : .....	178
5)	INFLUENCE DE L'AGENCEMENT DES PORES : PATE DE CIMENT CEM V .....	181
a.	<i>Discrétisation des données expérimentales</i> .....	181
b.	<i>Influence de la tortuosité sur le coefficient de diffusion</i> .....	184
c.	<i>Influence de l'agencement du réseau poreux virtuel sur le coefficient de diffusion</i> .....	186
<b>VIII-</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>189</b>
1)	POINTS PRINCIPAUX DE CE MEMOIRE .....	190
a.	<i>Utilisation de matériaux monomodaux</i> .....	190
b.	<i>Caractérisation de la microstructure des matériaux</i> .....	190
c.	<i>Caractérisation des coefficients de diffusion</i> .....	191
d.	<i>Modélisation</i> .....	191
2)	LE COEFFICIENT DE DIFFUSION D'UN MATERIAU CIMENTAIRE PEUT-IL SE DECOMPOSER EN UN ASSEMBLAGE VIRTUEL DE MATERIAUX MONOMODAUX ?.....	192
3)	PERSPECTIVES : .....	193
<b>IX-</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>194</b>

# Liste des tableaux

TABLEAU II-1 : PRESENTATION DE DIFFERENTS MODELES DE TORTUOSITES. ....	34
TABLEAU II-2 : RECAPITULATIF DES DOMAINES DE VALIDITE ET DES INFORMATIONS OBTENUES PAR LES TECHNIQUES DE MICRO CARACTERISATION UTILISEES.....	54
TABLEAU III-1 : COMPOSITION CHIMIQUE DU CIMENT CEM V « CALCIA DURACEM 42,5 », USINE D’AIRVAULT (DONNEES FOURNISSEUR).....	57
TABLEAU III-2 : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU CIMENT CEM V « CALCIA DURACEM 42,5 », USINE D’AIRVAULT (DONNEES FOURNISSEUR).....	57
TABLEAU III-3 : COMPOSITION CHIMIQUE DE LA KAOLINITE CALCINEE PIERI® PREMIX. ....	62
TABLEAU III-4 : CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES DES SILICES MESUREES PAR GRANULOMETRIE LASER. ....	63
TABLEAU III-5 : COMPOSITION CHIMIQUE DES SILICES TIXOSIL® .....	63
TABLEAU III-6 : COMPOSITION DES NA-GEOPOLYMERES A BASE DE TIXOSIL® 331. RAPPORTS MOLAIRES. ....	65
TABLEAU III-7 : COMPOSITION DES NA-GEOPOLYMERES A BASE DE TIXOSIL® 38. RAPPORT MOLAIRES. ....	65
TABLEAU III-8 : COMPOSITION DES K-GEOPOLYMERES A BASE DE TIXOSIL® 331. RAPPORTS MOLAIRES. ....	65
TABLEAU III-9 : CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES TRISOPLAC® (DONNEES FOURNISSEUR). .....	69
TABLEAU IV-1 : POROSITES ACCESSIBLES A L’EAU DES PATES DE CIMENTS CEM V. DONNEES OBTENUES POUR UN SECHAGE A 80°C.....	72
TABLEAU IV-2 : RECAPITULATIF DES MESURES DE MICRO CARACTERISATION OBTENUES SUR LES PATES DE CIMENT CEM V. ....	76
TABLEAU IV-3 : POROSITES ACCESSIBLES A L’EAU DES GEOPOLYMERES. DONNEES OBTENUES POUR UN SECHAGE A 80°C.....	77
TABLEAU IV-4 : RECAPITULATIF DES MESURES DE MICRO CARACTERISATION OBTENUES SUR LES GEOPOLYMERES.....	82
TABLEAU IV-5 : POROSITES ACCESSIBLES A L’EAU DES VERRES VYCOR®. DONNEES OBTENUES POUR UN SECHAGE A 80°C.....	83
TABLEAU IV-6 : RECAPITULATIF DES MESURES DE MICRO CARACTERISATION OBTENUES SUR LES VERRES VYCOR® .....	90
TABLEAU V-1 : SELS UTILISES POUR FIXER LES HR ETUDIEES.(GREENSPAN, 1977) .....	93
TABLEAU V-2 : MESURES D’HR THEORIQUES ET EXPERIMENTALES. ....	96
TABLEAU V-3 : INVENTAIRE DE STOCKAGE DES MATERIAUX. ....	98
TABLEAU V-4 : HUMIDITE RELATIVE THEORIQUE DE CONDENSATION CAPILLAIRE DES VERRES VYCOR® VV-13, VV-15 ET VV-18.....	112
TABLEAU V-5 : SATURATIONS THEORIQUES CALCULEES EN TENANT COMPTE SEULEMENT DE LA PHYSISORPTION .....	113
TABLEAU VI-1: DIFFERENTS CAS D’ASSEMBLAGE DE PORES.....	136

TABLEAU VII-1 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES. LA TORTUOSITE SERT DE VARIABLE D'AJUSTEMENT.....	154
TABLEAU VII-2 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES GEOMETRIQUES DES RESEAUX POREUX VIRTUELS DES FORMULATIONS VV-13, 15, 18, 55, 105 ET 143.....	161
TABLEAU VII-3 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES GEOMETRIQUES DES RESEAUX POREUX VIRTUELS DES GEOPOLYMERES.....	170
TABLEAU VII-4 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES GEOMETRIQUES DU RESEAU POREUX VIRTUEL DES PATES DE CIMENT CEM V. ....	182

# Liste des figures

FIGURE I-1 : VUE ISOMETRIQUE, ET VUE ISOMETRIQUE ECLATEE D'UN CONTENEUR DE DECHETS MAVL (HOOLRELBEKE, 2012). .....	26
FIGURE II-1 : DIFFUSION MUTUELLE DE DEUX ESPECES A ET B. A GAUCHE, $T = 0$ . A DROITE, $T = 0 + \Delta T$ (ZHIGILEI, 2011). .....	32
FIGURE II-2 : FACTEURS INFLUANT LA DIFFUSION GAZEUSE. ....	33
FIGURE II-3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU REGIME DE DIFFUSION LIBRE DES MOLECULES. ....	37
FIGURE II-4 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU REGIME DE DIFFUSION DE KNUDSEN. ....	37
FIGURE II-5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU REGIME DE « SINGLE FILE DIFFUSION ». ....	38
FIGURE II-6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU REGIME DE DIFFUSION SURFACIQUE. ....	39
FIGURE II-7 : DIAGRAMME DE L' AIR HUMIDE REPRESENTANT LES COURBES D' ISO-HUMIDITE RELATIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. DONNEES OBTENUES POUR $P = P_{ATM}$ (GATLEY, 2004). ....	42
FIGURE II-8 : CLASSIFICATION DES DIFFERENTES ISOTHERMES D' ADSORPTION (SING ET AL., 1985). ....	49
FIGURE II-9 : CLASSIFICATION DES DIFFERENTS TYPES D' HYSTERESIS POSSIBLES DANS UNE COURBE D' ISOTHERME D' ADSORPTION (SING ET AL., 1985). ....	50
FIGURE II-10 : SORPTION D'EAU DANS UN PORE CYLINDRIQUE DE RAYON $R_p$ SELON LA THEORIE BJH. ....	53
FIGURE III-1: SECTION DROITE D'UNE EPROUVETTE CAROTTEE ET SECTION DE PROFIL D'UNE CAROTTE SCIEE. ....	58
FIGURE III-2 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES DES PATES DE CIMENT CEM V. DONNEES OBTENUES PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE. ....	59
FIGURE III-3 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA LOI DE KELVIN-LAPLACE. ....	60
FIGURE III-4 : TRONÇONNAGE DU GEOPOLYMERE. ....	64
FIGURE III-5 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE SUR LES NA-GEOPOLYMERES (TIXOSIL <sup>®</sup> 331). ....	66
FIGURE III-6 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE SUR LES NA-GEOPOLYMERES (TIXOSIL <sup>®</sup> 38). ....	66
FIGURE III-7 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE SUR LES K-GEOPOLYMERES (TIXOSIL <sup>®</sup> 331). ....	66
FIGURE III-8 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PROCESSUS DE FABRICATION DES VERRES VYCORS. A PARTIR DE GELB ET GUBBIN (1998). ....	68
FIGURE IV-1 : VOLUME INTRODUIT DE MERCURE EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR PATES DE CIMENT CEM V. ....	72
FIGURE IV-2 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR PATES DE CIMENT CEM V. ....	73



FIGURE IV-3 : VOLUME INTRODUIT CORRIGE DE MERCURE EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR PATES DE CIMENT CEM V. ....	73
FIGURE IV-4 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES CORRIGEE. DONNEES OBTENUES SUR PATES DE CIMENT CEM V. ....	74
FIGURE IV-5 : ISOTHERMES D'ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE OBTENUES SUR PATES DE CIMENT CEM V. ....	75
FIGURE IV-6 : REPARTITION EN TAILLE DE PORE OBTENUE SUR PATES DE CIMENT CEM V PAR ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE. ....	76
FIGURE IV-7 : VOLUME DE MERCURE INTRODUIT EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR GEOPOLYMERES. ....	78
FIGURE IV-8 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR GEOPOLYMERES. ....	78
FIGURE IV-9 : DONNEES OBTENUES PAR ESSAI DE SORPTION-DESORPTION DE DIAZOTE. EN HAUT : ISOTHERMES DE SORPTION/DESORPTION. EN BAS : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR APPLICATION DU MODELE BJH. ....	79
FIGURE IV-10 : VOLUME DE MERCURE INTRODUIT EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR GEOPOLYMERES. ....	80
FIGURE IV-11 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR GEOPOLYMERES. .....	80
FIGURE IV-12 : DONNEES OBTENUES PAR ESSAI DE SORPTION-DESORPTION DE DIAZOTE. EN HAUT : ISOTHERMES DE SORPTION/DESORPTION. EN BAS : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR APPLICATION DU MODELE BJH. ....	81
FIGURE IV-13 : VOLUME DE MERCURE INTRODUIT EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> .....	84
FIGURE IV-14 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> . .....	84
FIGURE IV-15 : DONNEES OBTENUES PAR ESSAI DE SORPTION-DESORPTION DE DIAZOTE. A GAUCHE ET EN HAUT A DROITE : ISOTHERMES DE SORPTION/DESORPTION. EN BAS A DROITE : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR APPLICATION DU MODELE BJH. .....	85
FIGURE IV-16 : VOLUME DE MERCURE INTRODUIT EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> .....	86
FIGURE IV-17 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> . .....	86
FIGURE IV-18 : DONNEES OBTENUES PAR ESSAI DE SORPTION-DESORPTION DE DIAZOTE. EN HAUT : ISOTHERMES DE SORPTION/DESORPTION. EN BAS : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR APPLICATION DU MODELE BJH. ....	87
FIGURE IV-19 : VOLUME DE MERCURE INTRODUIT EN FONCTION DU RAYON DES PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> .....	88
FIGURE IV-20 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES SUR VERRES VYCOR <sup>®</sup> . .....	88

FIGURE IV-21 : DONNEES OBTENUES PAR ESSAI DE SORPTION-DESORPTION DE DIAZOTE. EN HAUT : ISOTHERMES DE SORPTION/DESORPTION. EN BAS : REPARTITION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR APPLICATION DU MODELE BJH.....	89
FIGURE V-1 : ARMOIRE DE STOCKAGE ETANCHE.....	94
FIGURE V-2 : ARMOIRE ETANCHE EQUIPEE D'UN SYSTEME DE BRASSAGE D'AIR. ....	95
FIGURE V-3 : HR DE STOCKAGE MESUREE EN FONCTION DU TEMPS. ....	97
FIGURE V-4 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA LOI DE KELVIN-LAPLACE. ....	99
FIGURE V-5 : SCHEMA DE PRINCIPE DU BANC DE MESURE DE COEFFICIENT DE DIFFUSION GAZEUX.....	100
FIGURE V-6 : CELLULE DE DIFFUSION POUR MATERIAUX CIMENTAIRES ET GEOPOLYMERES. ..	102
FIGURE V-7 : COMPARTIMENT DE DIFFUSION POUR LES MEMBRANES DE VV.....	104
FIGURE V-8 : SCHEMAS DU PORTE-ECHANTILLON POUR LES MEMBRANES EN VERRES VYCOR®. ....	104
FIGURE V-9 : PORTE-ECHANTILLON POUR LES MEMBRANES EN VERRES VYCOR®. ....	105
FIGURE V-10 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME DE REMPLISSAGE DES CELLULES DE DIFFUSION POUR MEMBRANES EN VERRE VYCOR® .....	106
FIGURE V-11 : SATURATIONS EN EAU EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. RESULTATS OBTENUS SUR PATES DE CIMENT PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION D'EAU. ....	110
FIGURE V-12 : SATURATIONS EN EAU EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. RESULTATS OBTENUS SUR GEOPOLYMERES PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION D'EAU. .	111
FIGURE V-13 : SATURATIONS EN EAU EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. RESULTATS OBTENUS SUR VERRES VYCOR® PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION D'EAU. ....	112
FIGURE V-14 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES PATES DE CIMENT, MESURES EN FONCTION DE LEUR HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. ....	116
FIGURE V-15 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES PATES DE CIMENT, MESURES EN FONCTION DE LEUR SATURATION EN EAU. SATURATION EN EAU OBTENUE APRES SECHAGE A 80°C.....	117
FIGURE V-16 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES GEOPOLYMERES, MESURES EN FONCTION DE LEUR HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. ....	119
FIGURE V-17 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES GEOPOLYMERES, MESURES EN FONCTION DE LEUR SATURATION EN EAU. SATURATION EN EAU OBTENUE APRES SECHAGE A 80°C.....	120
FIGURE V-18 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES VERRES VYCOR®, MESURES EN FONCTION DE LEUR HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. ....	121
FIGURE V-19 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES VERRES VYCOR®, MESURES EN FONCTION DE LEUR SATURATION EN EAU. SATURATION EN EAU OBTENUE APRES SECHAGE A 80°C.....	122
FIGURE VI-1: REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE SUR UNE PATE DE CIMENT CEM V DE RAPPORT E/C = 0,45.....	126
FIGURE VI-2 : DISCRETISATION DES DONNEES DE REPARTITION EN TAILLE DE PORES PAR LA METHODE DE DECOUPE SUR PIC DE POROSITE. ....	128
FIGURE VI-3 : DISCRETISATION PAR LA METHODE DE DECOUPE DU VOLUME DE MERCURE INTRODUIT TOTAL.....	128

FIGURE VI-4 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES PAR POROSIMETRIE MERCURE SUR UNE PATE DE CIMENT CEM V DE RAPPORT E/C = 0,40. LISSAGE EFFECTUE PAR MOYENNE DES 5 POINTS ADJACENTS. ....	129
FIGURE VI-5 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES PAR POROSIMETRIE MERCURE SUR UNE PATE DE CIMENT CEM V DE RAPPORT E/C = 0,40.....	130
FIGURE VI-6 : REPARTITION EN TAILLE DE PORES. DONNEES OBTENUES PAR POROSIMETRIE MERCURE SUR UN GEOPOLYMERE DE FORMULATION NAOH 1.0.....	131
FIGURE VI-7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CUBE DE MATERIAU MODELISE. ....	133
FIGURE VI-8 : REPRESENTATION DE LA TORTUOSITE.....	134
FIGURE VI-9 : REPRESENTATION DES 7 ASSEMBLAGES DIFFERENTS, EN FONCTION DES FAMILLES DE PORES LES COMPOSANT. ....	135
FIGURE VI-10 : CONSTITUTION D'UN DEMI-ASSEMBLAGE EN FONCTION DE SES PARAMETRES GEOMETRIQUES (VU ET AL., 2009). ....	138
FIGURE VI-11 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'ASSEMBLAGE N°1, POUR UNE PATE DE CIMENT CEM V, DE RAPPORT E/C = 0,40.....	139
FIGURE VI-12 : POROSIMETRIES PAR INTRUSION DE MERCURE EXPERIMENTALE ET MODELISEE. RESULTATS OBTENUS SUR UNE PATE DE CIMENT CEM V DE RAPPORT E/C = 0,40. ....	140
FIGURE VI-13 : DEMI-ASSEMBLAGE, REPRESENTE A TROIS ETATS DE SATURATION EN EAU DIFFERENTS PAR METHODE « BET ».....	141
FIGURE VI-14 : DEMI-ASSEMBLAGE, REPRESENTE A TROIS ETATS DE SATURATION EN EAU DIFFERENTS PAR METHODE « BJH ».....	142
FIGURE VI-15 : PROCESSUS DE DIFFUSION AQUEUSE ET DIFFUSION GAZEUSE DANS MOHYCAN. ....	143
FIGURE VI-16 : SCHEMA DE PRINCIPE DE MOHYCAN.....	149
FIGURE VII-1 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES MEMBRANES EN VERRE VYCOR A L'ETAT SEC. PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES. ....	153
FIGURE VII-2 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES (LIGNES) ET MESURES (POINTS), EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE DE STOCKAGE. ....	157
FIGURE VII-3 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES (LIGNES) ET MESURES (POINTS), EN FONCTION DE LA SATURATION EN EAU.....	158
FIGURE VII-4 : REPARTITIONS EN TAILLE DE PORES DISCRETISEES DES FORMULATIONS VV-13, 15, 18, 55, 105 ET 143. ....	162
FIGURE VII-5 : MESURES EXPERIMENTALES OBTENUES PAR PIM ET VALEURS MODELISEES DU VOLUME INTRODUIT CUMULE DE MERCURE. FORMULATIONS VV-13, 15, 18, 55, 105 ET 143. ....	163
FIGURE VII-6 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MESURES (POINTS) ET MODELISES (LIGNES CONTINUES), EN FONCTION DE LA SATURATION EN EAU ET DE L'HR DE STOCKAGE. ....	164
FIGURE VII-7 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MESURES (POINTS) ET MODELISES (TRAITS CONTINUS), EN FONCTION DE LA SATURATION ET DE L'HR DE STOCKAGE.....	166
FIGURE VII-8 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MESURES (POINTS) ET MODELISES (TRAITS CONTINUS), EN FONCTION DE LA SATURATION.....	166

FIGURE VII-9 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MESURES (POINTS) ET MODELISES, EN FONCTION DE L'HR DE STOCKAGE. ....	167
FIGURE VII-10 : REPARTITIONS EN TAILLE DE PORES DES GEOPOLYMERES, DISCRETISEES EN QUATRE FAMILLES DE PORES. ....	169
FIGURE VII-11 : MESURES EXPERIMENTALES OBTENUES PAR PIM ET VALEURS MODELISEES DU VOLUME INTRODUIT CUMULE DE MERCURE DES GEOPOLYMERES. ....	170
FIGURE VII-12 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES POUR DIFFERENTES TORTUOSITES. RESULTATS OBTENUS SUR FORMULATION NAOH 1.0. ....	171
FIGURE VII-13 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES (TORTUOSITE = 1), EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE.....	172
FIGURE VII-14 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES (TORTUOSITE = 1), EN FONCTION DE LA SATURATION.....	173
FIGURE VII-15 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES POUR DIFFERENTES TORTUOSITES. RESULTATS OBTENUS SUR FORMULATION NAOH 1.0-T38.....	174
FIGURE VII-16 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE.....	174
FIGURE VII-17 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES, EN FONCTION DE LA SATURATION. ....	175
FIGURE VII-18 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES POUR DIFFERENTES TORTUOSITES. RESULTATS OBTENUS SUR FORMULATION NAOH 1.2-T38.....	176
FIGURE VII-19 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE.....	177
FIGURE VII-20 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES, EN FONCTION DE LA SATURATION. ....	177
FIGURE VII-21 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION MODELISES POUR DIFFERENTES TORTUOSITES. RESULTATS OBTENUS SUR FORMULATION KOH 1.4.....	178
FIGURE VII-22 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE.....	179
FIGURE VII-23 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX ET MODELISES, EN FONCTION DE LA SATURATION. ....	179
FIGURE VII-24 : REPARTITIONS EN TAILLE DE PORES DISCRETISEES DES PATES DE CIMENT CEM V.....	182
FIGURE VII-25 : MESURES EXPERIMENTALES OBTENUES PAR PIM ET VALEUR MODELISEES DU VOLUME INTRODUIT CUMULE DE MERCURE. ....	183
FIGURE VII-26 : INFLUENCE DE LA TORTUOSITE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MODELISE. E/C = 0,35 A 0,50.....	185
FIGURE VII-27 : INFLUENCE DE L'AGENCEMENT DU RESEAU POREUX VIRTUEL SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MODELISE.....	187

# Nomenclature

## Alphabet latin :

A : surface [ $m^2$ ]

a : surface spécifique [ $m^2.g^{-1}$ ]

$c_i$  : concentration [ $mol.m^{-3}$ ]

$c_{amont}$  : concentration d'hydrogène dans le compartiment amont [%]

$c_{aval}$  : concentration d'hydrogène dans le compartiment aval [%]

D : diamètre de pore [m]

$D_{c,i}$  : coefficient de diffusion à l'échelle d'un pore [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_e$  : coefficient de diffusion effectif [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_{ij}$  : coefficient de diffusion libre d'un système binaire composé des gaz i et j [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_{iK}$  : coefficient de diffusion de Knudsen à l'échelle du matériau [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_{M,i}$  : coefficient de diffusion

$D_0$  : coefficient de diffusion dans un fluide libre [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_{self}$  : coefficient d'autodiffusion [ $m^2.s^{-1}$ ]

$d_i$  : paramètre défini par l'équation (VI.13), page 138 [m]

$f_g$  : fraction volumique gazeuse

$g_i$  : paramètre défini par l'équation (VI.15), page 139 [m]

J : flux molaire [ $mol.s^{-1}.m^{-2}$ ]

k : constante de Boltzmann ( $1,3806503.10^{-23}.m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$ )

L : longueur [m]

$M_i$  : masse molaire du constituant i [ $g.mol^{-1}$ ]

m : masse [g]

$m^*$  : défini par l'équation (II.9) (page 35) [ $g^{-1}$ ]

$N_i$  : nombre de famille de pores de famille i.

$N_a$  : constante d'Avogadro ( $6,0221415.10^{23}.mol^{-1}$ )

n : nombre molécule par unité de volume (densité moléculaire)

$n_{adsorbé}$  : masse de gaz adsorbé par masse de matériau [ $g.g^{-1}$ ]

P : pression [Pa]

$P_{atm}$  : pression totale de l'air [Pa]

$P_{\text{sat}}$  : pression de vapeur saturante [Pa]

$P_v$  : pression partielle de gaz [Pa]

$Q$  : quantité de gaz diffusé à travers un matériau [ $\text{m}^3$ ]

$R$  : constante des gaz parfaits [ $8,314472 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$R_b$  : rayon borne [m]

$r_p$  : rayon du pore considéré [m]

$r_K$  : rayon Kelvin [m]

$S_g$  : saturation en gaz [%]

$S_l$  : saturation en eau [%]

$T$  : température [K]

$t$  : temps [s]

$t_{\text{adsorbé}}$  : épaisseur couche adsorbée [m]

$V_{\text{échantillon}}$  : volume apparent d'un échantillon [ $\text{m}^3$ ]

$V_L$  : volume molaire [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$V_i$  : volume [ $\text{m}^3$ ]

$x_i$  : fraction molaire du composant  $i$

**Alphabet grec :**

$\tau$  : tortuosité

$\tau^*$  : tortuosité

$\phi$  : porosité [%]

$\theta$  : angle de mouillage [°]

$\lambda$  : libre parcours moyen [m]

$\lambda_e$  : libre parcours moyen équivalent [m]

$\sigma$  : diamètre d'une molécule [m]

$\sigma_m$  : surface occupée par une molécule [m<sup>2</sup>]

$\nu$  : défini par l'équation (II.10) (page 36)

$\gamma$  : tension superficielle [N.m<sup>-1</sup>]

$\rho$  : masse volumique [kg.m<sup>-3</sup>]

$\xi$  : longueur de rideau d'eau [m]

$\delta$  : épaisseur de couche d'eau uniforme [m]

**Symboles :**

$k$  : nombre de Knudsen, défini par l'équation (II.12), page 36.

**Abréviations / acronymes :**

BET : théorie de Brunauer, Emmet et Teller

BJH : théorie de Barrett, Joyner, et Halenda

CPG : Chromatographe par Phase Gazeuse

HR : Humidité Relative

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)

LP2C : Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires

MA-VL : Moyenne Activité à Vie Longue

MOHYCAN : MOdélisation de la diffusion d'Hydrogène gazeux à travers des CANaux Numériques

PIM : Porosimétrie par Intrusion de Mercure

VV : Verre Vycor<sup>®</sup>



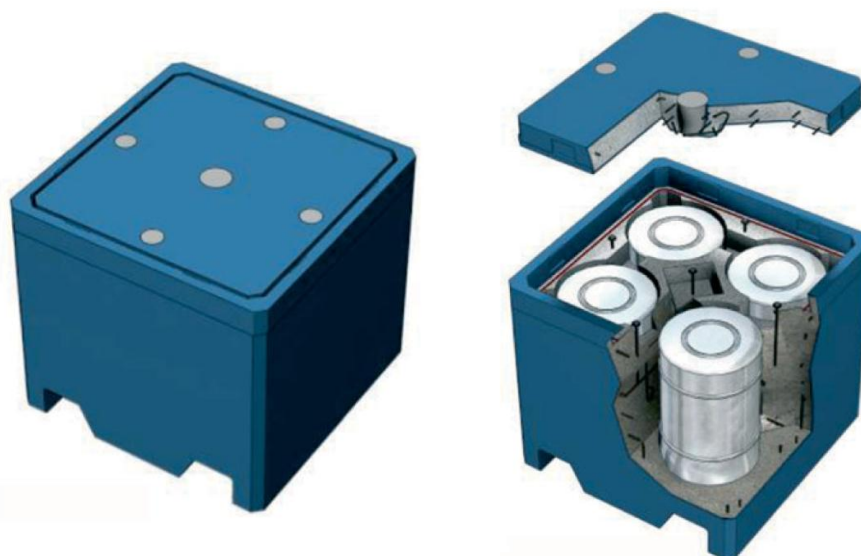
# Introduction

1

## 1) Contexte industriel

L'utilisation de la radioactivité dans de nombreux secteurs (recherche, médical, industrie électronucléaire, ...) génère chaque année des déchets radioactifs. En France, ces déchets sont classés selon deux paramètres : le niveau et la période de radioactivité.

Notre étude a pour contexte le stockage et l'entreposage des déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL). Ceux-ci représentent 3,1% du volume total des déchets radioactifs, et se présentent sous des formes variées : déchets technologiques, effluents, résines échangeuses d'ions, etc... (ANDRA, 2012). La diversité des déchets MA-VL entraîne l'utilisation de différentes techniques d'immobilisation. Ils se retrouvent donc bloqués dans des colis primaires de volumes et de formes dépendantes de la technique d'immobilisation utilisée. Afin de rendre la manutention des colis primaires plus facile, et d'optimiser les espaces de stockage et d'entreposage, l'ANDRA a défini sept modèles de conteneurs permettant l'insertion de colis primaires. Ces conteneurs sont de forme parallélépipédique, et fabriqués en béton haute performance, armés, et fibrés (Hoolrelbeke, 2012).



*Figure I-1 : Vue isométrique, et vue isométrique éclatée d'un conteneur de déchets MAVL (Hoolrelbeke, 2012).*

Une des difficultés liées au confinement de déchets radioactifs au sein de ces conteneurs, est la gestion de l'hydrogène gazeux produit par radiolyse ou par corrosion. En effet, le dihydrogène est un gaz explosif dès 4% de concentration dans l'air. Pour des raisons de sécurité, ce seuil ne doit pas être atteint pendant la phase de manutention des conteneurs. Etant donné qu'au sein des colis primaires de déchets MA-VL la vitesse de production d'hydrogène gazeux est faible, et qu'il n'y a pas de gradient de pression totale entre l'intérieur et l'extérieur du conteneur en béton, il est admis que l'hydrogène s'évacue du conteneur par un flux de type diffusif (Frizon et Gallé, 2009).

Afin de s'assurer de l'évacuation de cet hydrogène produit, deux solutions ont été étudiées (Hoolrelbeke, 2012) :

- L'insertion d'évent au sein des conteneurs, pour faciliter la diffusion du dihydrogène.
- La possibilité pour l'hydrogène gazeux produit de diffuser à travers la porosité du béton et des joints des conteneurs.

C'est dans le cadre de la seconde solution que s'inscrit ce travail de recherche.

## 2) Problème scientifique, objectif de l'étude

Des études ont été menées afin d'analyser les capacités diffusives des matériaux cimentaires. Ces études ont permis, notamment, de mettre au point un dispositif de mesure, d'identifier les mécanismes de diffusion et de mettre en évidence les paramètres influant la diffusion (Sercombe et al., 2007 ; Frizon et Galle, 2009 ; Vu, 2009). Ces paramètres peuvent être intrinsèques au matériau (porosité ouverte totale et répartition en taille de pores), ou relatifs à leur ambiance de stockage (Humidité Relative (HR), température, pression totale).

Dans les travaux de Vu (2009), un modèle de calcul a été développé, pour estimer le coefficient de diffusion des pâtes de ciment CEM I, en fonction de la répartition en taille de pores, du degré de saturation en eau et de la tortuosité apparente. Les résultats numériques obtenus ont été comparés aux mesures expérimentales disponibles dans la littérature (Sercombe et al. (2007), Frizon et Gallé (2009)), ainsi qu'aux mesures effectuées dans le cadre de ces travaux de modélisation (Vu (2009)). Ce travail a permis de faire ressortir une bonne adéquation entre résultats expérimentaux et résultats modélisés, démontrant la robustesse du code lors de son utilisation sur les pâtes de ciment CEM I. Cependant, des limites ressortent de ces travaux de modélisation :

- Les équations théoriques de base permettant de calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux, en fonction de la taille des pores traversés, n'ont été vérifiées que sur les pâtes de ciment CEM I. Ces matériaux ont une répartition en une taille de pores étendue, dans laquelle cohabitent trois régimes de diffusion (Diffusion de Knudsen, diffusion mixte, diffusion libre). Les équations théoriques liées à chaque régime de diffusion n'ont donc pas été vérifiées individuellement par des mesures expérimentales.
- Le réseau poreux virtuel généré a une interconnectivité entre les différentes familles de pores réduites. De plus, ce réseau poreux virtuel généré n'a pas été utilisé pour modéliser des matériaux autres que les matériaux cimentaires. Ceci soulève la question de sa robustesse.
- Le code de calcul exprime le coefficient de diffusion seulement en fonction de l'état de saturation en eau. La liaison avec l'ambiance de stockage des matériaux (HR), n'est pas effectuée.

L'objectif de ce travail consiste à adapter et tester ce code à d'autres matériaux poreux, ainsi qu'à pallier ces limites. Mais cette étude tâchera surtout de répondre à une problématique plus large : est-ce que le coefficient de diffusion de matériaux complexes (comme les matériaux cimentaires) peut se calculer comme un assemblage de coefficients de diffusion d'autres matériaux dont les réseaux poreux sont plus simples ? Il s'agit alors de pouvoir estimer facilement et rapidement le coefficient de diffusion de matériaux cimentaires.

La démarche utilisée dans ce travail est une démarche par décomposition et simplification du problème scientifique. Les matériaux cimentaires sont des matériaux dont la porosité est complexe : la répartition en taille de pores comprend plusieurs pics de porosité, dont la taille et la présence sont intimement liées aux paramètres de formulation. Afin de recréer virtuellement cette répartition en taille de pores, des matériaux dont les pores du réseau poreux sont de même taille, dénommés dans cette étude Matériaux monomodaux, ont été utilisés. Leur dimension de pores a été choisie afin de correspondre à celle des pores des matériaux cimentaires.

Ces matériaux monomodaux serviront :

- A lier une HR de stockage, à un degré de saturation en eau.
- A lier un coefficient de diffusion mesuré à une taille de pore et à un état de saturation en eau.

Le travail expérimental sur ces matériaux servira à tester la robustesse du modèle, dont les fonctions de création du réseau poreux virtuel et de simulation de présence d'eau auront été enrichies.

Enfin, les travaux expérimentaux et de modélisation permettront de répondre à la problématique de décomposition du coefficient de diffusion de l'hydrogène, à travers l'étude de l'agencement du réseau poreux des matériaux étudiés.

### 3) Contenu du mémoire

Ce travail présente dans une première partie les notions théoriques relatives à la diffusion gazeuse à travers les milieux poreux partiellement saturés en eau. Les techniques de mesure des caractéristiques géométriques des réseaux poreux utilisées durant cette étude y sont aussi présentées.

La deuxième partie se focalise sur les matériaux étudiés. Trois types de matériaux sont utilisés :

- Les verres Vycor<sup>®</sup>, matériaux qui ont un réseau poreux composé de pores ayant tous la même taille (matériaux monomodaux) .
- Les géopolymères, matériaux qui ont une répartition en taille de pores quasi-monomodale.
- Les matériaux cimentaires, à travers l'étude de quatre formulations de pâtes de ciment CEM V. Ces matériaux ont une répartition en taille de pores complexe et étendue.

La troisième partie présente les répartitions en taille de pores obtenues sur les matériaux étudiés, ainsi que les porosités totales accessibles à l'eau, données primordiales pour la compréhension du processus de diffusion gazeux à travers un milieu poreux.

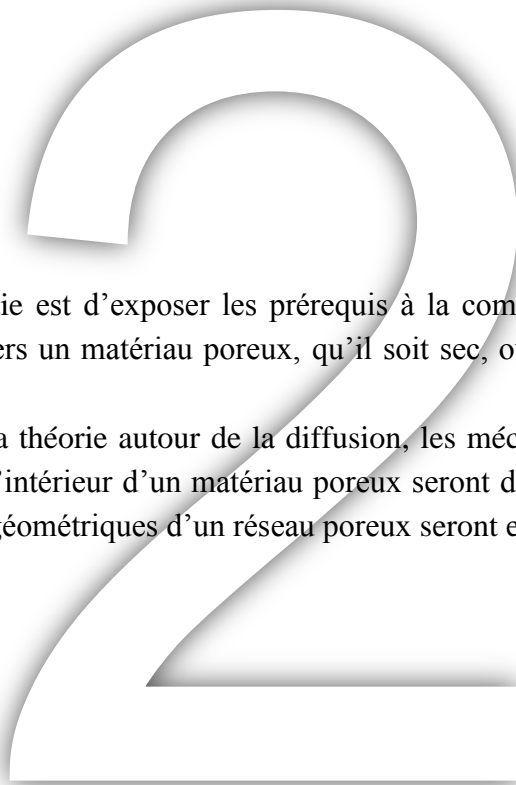
La quatrième partie de ce travail décrit le dispositif expérimental mis en place afin de mesurer les coefficients de diffusion et les états de saturation en eau des matériaux étudiés. Les résultats expérimentaux obtenus y sont aussi présentés et exploités.

Les travaux concernant la modélisation de la diffusion de l'hydrogène sont présentés dans la cinquième et sixième partie. La cinquième partie présente la théorie, et le fonctionnement de notre modèle de calcul, MOHYCAN. Tandis que la sixième partie expose les résultats des travaux de modélisation, effectués sur chacun des matériaux. Ces résultats sont comparés aux mesures expérimentales dans le but de tester la robustesse du code et de valider les données modélisées. Il s'agit également d'obtenir des informations sur les modes de saturation en eau, ou encore, des informations sur l'agencement du réseau poreux des matériaux.

Enfin, un résumé des informations fournies par ce travail et des perspectives ouvertes conclut ce mémoire.



# Présentation de la diffusion et des techniques de caractérisation du réseau poreux.



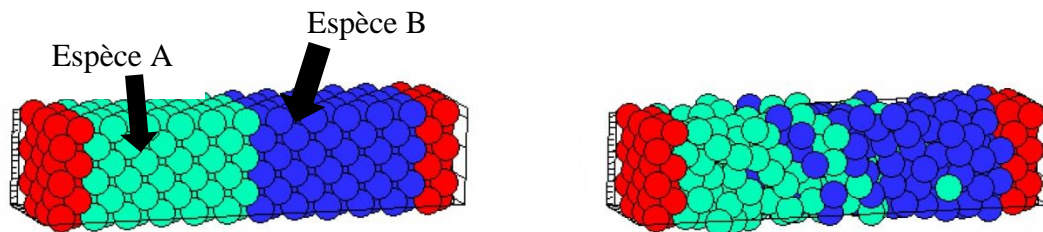
L'objectif de cette partie est d'exposer les prérequis à la compréhension du processus de diffusion d'un gaz à travers un matériau poreux, qu'il soit sec, ou partiellement saturé en eau.

Après avoir présenté, la théorie autour de la diffusion, les mécanismes responsables de la présence d'eau liquide à l'intérieur d'un matériau poreux seront décrits. Les techniques de mesure des caractéristiques géométriques d'un réseau poreux seront ensuite présentées.

# 1) Diffusion

## a. Rappels fondamentaux sur la diffusion

Si plusieurs espèces chimiques sont présentes dans un volume donné, la concentration de chacune de ces espèces tend à s'homogénéiser au sein de ce volume, selon un mode de transport dit « diffusif ». Le seul élément moteur à cette homogénéisation est la différence de concentration des espèces chimiques présentes dans un système. S'il y avait un gradient de pression totale, on parlerait de perméation. La Figure II-1 présentée ci-dessous représente la diffusion mutuelle d'une espèce A dans une espèce B (et vice-versa). A  $t = 0$ , les deux espèces sont séparées par une barrière, et le gradient de pression totale est nul. A  $t \neq 0$ , la barrière est enlevée, et les deux espèces sont en contact. A  $t = 0 + \Delta t$ , les espèces ont donc commencé à se mélanger par diffusion.



*Figure II-1 : Diffusion mutuelle de deux espèces A et B. A gauche,  $t = 0$ . A droite,  $t = 0 + \Delta t$  (Zhigilei, 2011).*

## b. Equations de Fick

A l'échelle macroscopique, le flux molaire lié à la diffusion d'une espèce gazeuse a été décrit par Fick (1855). Ce flux est décrit dans l'équation (II.1), appelée première loi de Fick.

$$\vec{J} = -D_0 \vec{\nabla} c \quad (II.1)$$

Avec  $J$ , flux molaire [ $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ];  $D_0$ , coefficient de diffusion [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]; et  $c$ , concentration [ $\text{mol.m}^{-3}$ ].

En considérant un cas mono dimensionnel, selon un axe  $\vec{x}$ , l'équation (II.1) est simplifiée et devient :

$$J = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (II.2)$$

En combinant la première loi de Fick à l'équation de continuité (équation (II.3)), l'équation (II.4) est obtenue. Elle est appelée deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{J} = 0 \quad (II.3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} (D_0 \vec{\nabla} c) \quad (II.4)$$



L'utilisation de la première loi de Fick permet, par exemple, la détermination expérimentale d'un coefficient de diffusion. Cette dernière application fera l'objet d'un paragraphe dans la cinquième partie.

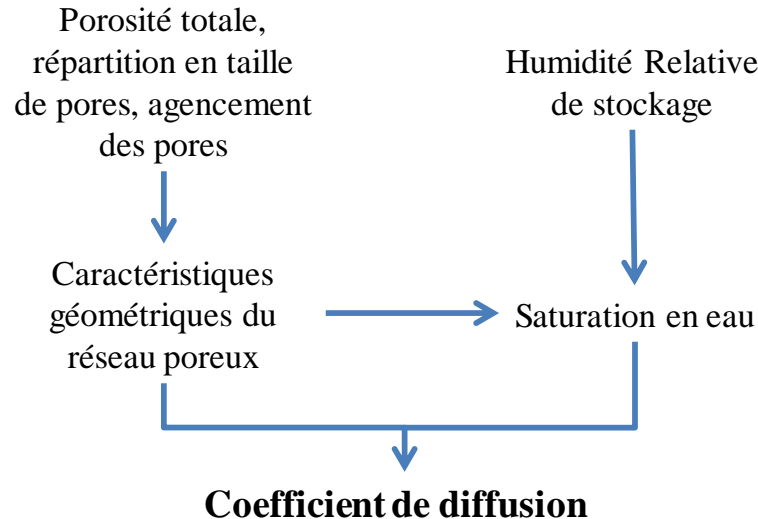
### c. Diffusion à travers un matériau poreux : introduction des effets liés à la porosité et à la saturation en eau.

Dans les deux équations de Fick, la constante de proportionnalité est le coefficient de diffusion  $D_0$  d'un composé chimique dans un fluide libre. Il sera traité ici de la diffusion gazeuse. Si l'on considère la diffusion d'une espèce chimique à travers un matériau poreux, le coefficient de diffusion effectif, noté  $D_e$  [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ], est plus faible que le coefficient de diffusion  $D_0$ . Le coefficient de diffusion effectif dépend en premier lieu de facteurs intrinsèques au matériau :

- Porosité totale
- Topologie du réseau poreux (répartition en taille de pores, agencement du réseau poreux)

Mais aussi de facteurs d'ordre environnementaux :

- Conditions de pression et température
- Humidité Relative (HR) de stockage



*Figure II-2 : Facteurs influant la diffusion gazeuse.*

Suivant le type de matériau étudié (sols, bétons, argiles, ...), plusieurs modèles semi-empiriques ont été introduits afin de lier le coefficient de diffusion d'un fluide libre au coefficient de diffusion effectif. Ces modèles se basent sur différentes définitions de la tortuosité et prennent en compte différents facteurs tel que saturation en eau, porosité, ... Le Tableau II-1 recense quelques-uns de ces modèles, pour lesquels la relation entre le flux

diffusé et le coefficient de diffusion effectif est toujours exprimée sous la forme d'une équation Fickienne (équation (II.5)).

$$\vec{J} = -D_e \vec{\nabla} c \quad (II.5)$$

Modèle	Définition de la tortuosité et du $D_e$	
(Millington et Quirk, 1961)	$\tau = \frac{D_e}{D_0}$	$\tau = \frac{S_g^{-10/3}}{\phi^2}$
(Currie, 1960)	$\tau = \frac{D_e}{D_0}$	$\tau = \phi^{3/2} S_g^4$
(Scanlon et al., 2002)	$\tau^* = \frac{L_{\text{gaz}}}{L_{\text{matériau}}}$	$D_e = S_g \tau^* D_0$
(Houst et Wittmann, 1994)	$\tau^* = \frac{L_{\text{gaz}}}{L_{\text{matériau}}}$	$D_e = \frac{\phi}{\tau^*} D_0$

*Tableau II-1 : Présentation de différents modèles de tortuosités.*

Avec  $\phi$ , porosité ;  $S_g$ , saturation en gaz ;  $S_l$ , saturation en eau.

Dans notre étude, le coefficient de diffusion mesuré expérimentalement sera le coefficient de diffusion effectif  $D_e$ . Il servira de base à nos travaux, à la fois pour l'exploitation des résultats expérimentaux et pour les travaux de modélisation.

#### **d. Diffusion de composés multiples.**

En utilisant une approche se basant sur la théorie de la cinétique des gaz, l'équation de Stefan-Maxwell est une extension de la loi de Fick pour un mélange multi-espèces (équation (II.6)) (Maxwell, 1867 ; Runstedtler, 2006 ; Whitaker, 2009).

$$\nabla_{x_i} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c_g D_{ij}} \quad (II.6)$$

Avec  $c_g$  la concentration molaire du mélange gazeux,  $D_{ij}$  le coefficient de diffusion libre d'un système binaire,  $x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$ .

#### **e. Description de la théorie cinétique des gaz**

Les modèles présentés précédemment permettent de déterminer un coefficient de diffusion à l'échelle macroscopique. Dans ce paragraphe, la théorie cinétique des gaz va être introduite, car elle est la base de notre modèle déterministe *MOHYCAN*. L'utilisation de la théorie cinétique des gaz permettra d'étudier la diffusion gazeuse à l'échelle d'un pore, et de remonter au coefficient de diffusion à l'échelle du matériau.

La théorie cinétique des gaz a été introduite afin de lier les propriétés physiques des gaz (température, pression, etc...) aux propriétés moléculaires (libre parcours moyen, diffusion, ...).

Les deux hypothèses de base sur lesquelles repose la théorie cinétique des gaz sont :

- Les lois de conservation de quantité de mouvement et de conservation de l'énergie s'appliquent pour considérer les collisions de type molécule / molécule et molécule / paroi.
- A pression atmosphérique, et à 20°C, un volume de l'ordre du micromètre cube est suffisant pour avoir une quantité de molécules de gaz permettant de définir un comportement moyen des molécules.

### Libre parcours moyen :

Le libre parcours moyen d'une molécule de gaz est défini comme la distance parcourue par une molécule entre deux collisions successives. Les travaux menés par Maxwell (1860) et Present (1958) permettent de définir la distribution de la vitesse et vitesse moyenne des molécules, ainsi que la distribution des longueurs de libre parcours. Ces travaux permettent ainsi de définir le libre parcours moyen comme :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2} = \frac{kT}{\sqrt{2P}\pi\sigma^2} \quad (II.7)$$

Avec  $\lambda$ , le libre parcours moyen [m] ;  $n$ , le nombre de molécules par unité de volume (densité moléculaire) ;  $\sigma$ , le diamètre de la molécule [m] ;  $k$ , la constante de Boltzmann ;  $T$ , la température [K] ; et  $P$ , la pression [Pa].

### Coefficient d'auto-diffusion ou de diffusion mutuelle :

A partir de l'équation de diffusion de composés multiples et de la définition du libre parcours moyen, Present (1958) et Schüth & al. (2002) ont défini le coefficient de diffusion d'un composé binaire, noté  $D_{12}$  et appelé coefficient de diffusion mutuelle. Il est défini par :

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left( \frac{\pi kT}{m^*} \right)^{1/2} \frac{kT}{\sqrt{2P}\pi\sigma_{12}^2} = \frac{3}{8} \left( \frac{\pi kT}{m^*} \right)^{1/2} \lambda \quad (II.8)$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (II.9)$$

Avec  $D_{12}$  le coefficient de diffusion binaire ;  $m^*$ , défini par l'équation (II.9) [g] ;  $m_1$  et  $m_2$  les masses des molécules du gaz 1 et 2 ;  $\sigma_{12}$ , la moyenne des diamètres des molécules du gaz 1 et 2 [m].

Ce coefficient de diffusion correspond à la diffusion d'espèces gazeuses dans un milieu libre, non confiné, dans lequel les molécules de gaz n'ont des collisions qu'avec les autres molécules de gaz.

Cas particulier : si le gaz 1 est le même que le gaz 2, le coefficient de diffusion mutuelle devient le coefficient d'auto-diffusion, défini par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (II.10)$$

$$D_{\text{self}} = \frac{3\pi}{16} \bar{v} \lambda \quad (II.11)$$

### **f. Régimes de Knudsen, de diffusion libre et régime mixte**

Jusqu'à présent, la diffusion s'effectuait dans un milieu libre, sans obstacle autre que les molécules de gaz (dû au mouvement brownien des molécules). De ce fait, seules étaient prises en compte les collisions de type molécules / molécules et le gaz était considéré comme un milieu continu. Cependant, si l'on se place dans le cas où le rayon d'un pore est suffisamment petit pour que les collisions de type molécule / paroi soient prépondérantes, les hypothèses précédentes ne sont plus valables. Le nombre de Knudsen ( $k$ ) est donc introduit afin de vérifier la validité de l'hypothèse de continuité du milieu gazeux. Il est défini par :

$$k = \frac{\lambda}{2r_p} \quad (II.12)$$

Avec  $r_p$ , le rayon du pore considéré [m].

(Shaaf et Chamber, 1961) ont proposé la classification suivante, suivie dans nos travaux :

$k < 10^{-2}$  : l'hypothèse de continuité de l'écoulement gazeux est valide. Les collisions de type molécules / molécules sont majoritaires. Le coefficient de diffusion est décrit par l'équation (II.11) présentée plus haut.

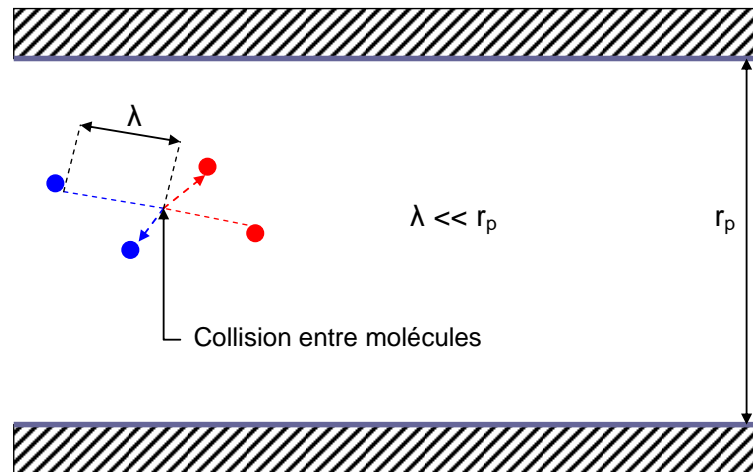
- $10^{-2} < k < 10$  : Les collisions de types molécules / molécules et molécules / paroi sont du même ordre de grandeur. Le régime diffusif est dit mixte et le coefficient de diffusion sera décrit par l'équation (II.20) présentée page 39.
- $k > 10$  : l'hypothèse de continuité n'est pas valide : les collisions de type molécules / paroi sont majoritaires. La diffusion est décrite par la diffusion de Knudsen et le coefficient de diffusion sera décrit par l'équation (II.13) présentée page 38.

En se servant de la définition du libre parcours moyen, défini grâce à la théorie cinétique des gaz (équation (II.7)), celui de la molécule d'hydrogène peut être calculé. Ainsi  $\lambda \approx 101$  nm, avec  $T = 293,15$  K ;  $P = 1013$  hPa ; et  $\sigma = 0,295$  nm (Kaye et Laby, 2012).

Les diamètres de pores concernés par les différents régimes de diffusion peuvent donc être classés de la façon suivante :

- Régime de Knudsen si  $2r_p < 10 \text{ nm}$ .
- Régime de diffusion mixte si  $10 \text{ nm} < 2r_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$ .
- Diffusion libre si  $2r_p > 10 \text{ }\mu\text{m}$ .

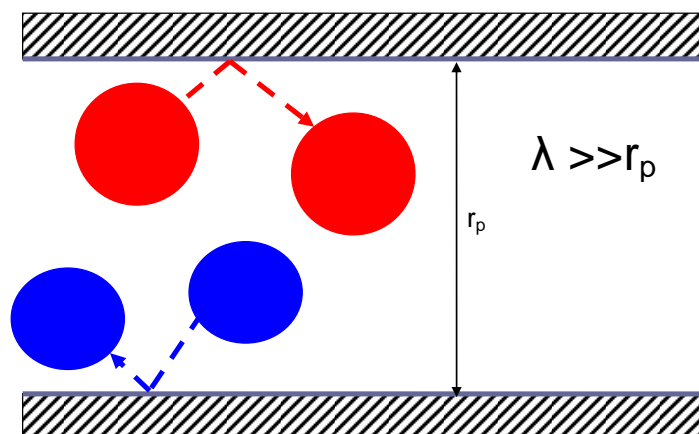
### g. Diffusion libre des molécules



*Figure II-3 : Représentation schématique du régime de diffusion libre des molécules.*

Dans le cas où le nombre de Knudsen est inférieur à  $10^{-2}$ , seules les collisions molécules / molécules sont considérées. Ainsi, comme décrit dans le paragraphe précédent, le coefficient de diffusion est donné par l'équation (II.11).

### h. Diffusion de Knudsen



*Figure II-4 : Représentation schématique du régime de diffusion de Knudsen.*

Le régime de diffusion de Knudsen décrit la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux, où les collisions de type molécules / parois sont dominantes. Ainsi le mouvement des molécules de gaz est limité par ce type de collisions.

A l'échelle d'un pore considéré comme cylindrique, le coefficient de diffusion de Knudsen est donné par (Present, 1958) :

$$D_{iK}^{\text{pore}} = \frac{2r_p}{3} \bar{v}_i = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (II.13)$$

Avec  $r_p$  le rayon du pore considéré,  $M_i$  la masse molaire du constituant  $i$ .

C'est la relation de Houst et Wittmann (1994), présentée dans le Tableau II-1, liant le coefficient de diffusion macroscopique  $D_{iK}$  et le coefficient de diffusion nanoscopique  $D_{iK}^{\text{pore}}$  qui sera utilisée dans la suite de nos travaux. Le coefficient de diffusion macroscopique est aussi exprimé sous la forme d'une équation Fickienne par (Mason et Malinauskas, 1983) :

$$D_{iK} = \frac{\phi}{\tau} D_{iK}^{\text{pore}} \quad (II.14)$$

$$\vec{J}_{iK} = -D_{iK} \vec{\nabla} c_i \quad (II.15)$$

La diffusion de Knudsen n'est pas le seul mode de diffusion à travers les pores de petites tailles. Il existe deux autres modes de diffusion :

- « *Single file diffusion* ». Dans ce mode de diffusion, les molécules ne peuvent passer qu'une par une à travers un pore. La contribution de ce mode de transport peut être quantifiée à partir de la diffusion de Knudsen en prenant  $2r_p \approx \sigma_i$  ( $\sigma_i$  le diamètre de la molécule de gaz). Mais elle est négligeable devant celles des autres modes de transport en présence (Levitt, 1973).

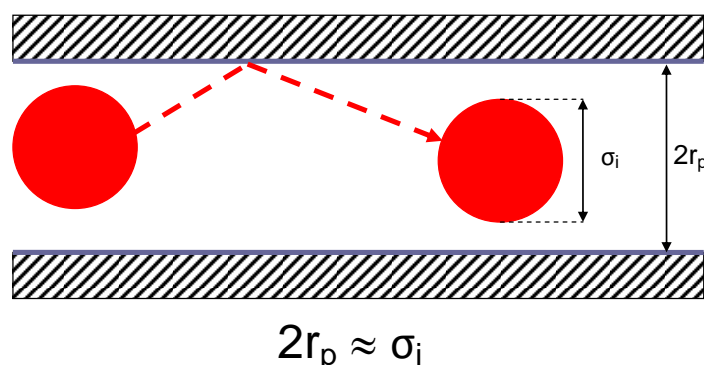


Figure II-5 : Représentation schématique du régime de « single file diffusion ».

- *Diffusion surfacique*. Dans ce mode diffusion, la molécule de gaz est alternativement adsorbée en surface d'un pore, puis libérée ; se déplace, puis se ré-adsorbe, et ainsi de suite. Le flux résultant est très faible, et souvent considéré comme négligeable devant les autres modes de transport (Knudsen, diffusion libre) (Sercombe et al., 2007 ; Boulin, 2008 ; Veldsink et al., 1994).

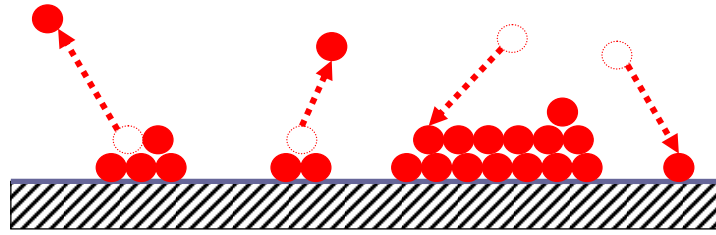


Figure II-6 : Représentation schématique du régime de diffusion surfacique.

### **i. Définition du régime mixte**

Pour rappel, le régime mixte se caractérise par la cohabitation de deux régimes de diffusion : la diffusion libre et la diffusion de Knudsen. C'est un mode de transport où les molécules de gaz sont presque autant ralenties par des collisions de type molécule / paroi que des collisions de type molécule / molécule. Il intervient quand  $10^{-2} < k < 10$ . Pour prendre en compte les deux types de collisions du régime mixte, la notion de libre parcours moyen équivalent ( $\lambda_e$ ) a été introduite. Ce dernier est la distance moyenne entre deux collisions successives (que ce soit avec une autre molécule de gaz ou avec une paroi de pore). Quand  $k < 10^{-2}$ , le gaz est considéré comme un milieu continu, et  $\lambda_e = \lambda$ . Quand  $k > 10$ , les collisions de type molécules/molécules peuvent être négligées, et dans un pore supposé cylindrique,  $\lambda_e = 2r_p$  (Vu, 2009).

Schüt et al. (2002) ont défini :

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{r_p} \quad (II.16)$$

De plus, Scott et Dullion (1962) ont défini :

$$\frac{1}{D_{c,i}} = \frac{1}{D_{M,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (II.17)$$

Avec  $D_{c,i}$  le coefficient de diffusion à travers un pore  $i$  de rayon  $r_p$ .

$D_{M,i}$  est obtenue à partir de l'équation (II.11) en remplaçant  $\lambda$  par  $\lambda_e$  :

$$D_{M,i} = \frac{3\pi}{16} \bar{v} \lambda_e \quad (II.18)$$

De même,  $D_{K,i}$  est obtenue de l'équation (II.13) en remplaçant  $r$  par  $\lambda_e$  :

$$D_{K,i} = \frac{2\lambda_e}{3} \bar{v} \quad (II.19)$$

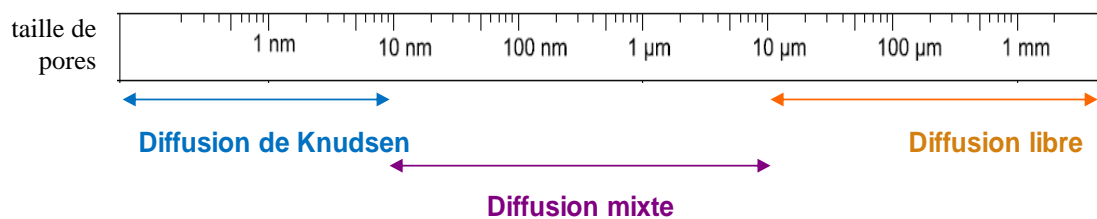
Au final,  $D_{c,i}$  devient :

$$D_{c,i} = \frac{6\pi}{9\pi + 32} \bar{v} \lambda_e \quad (II.20)$$

Dans ce paragraphe, les différents modes de diffusion d'un gaz dans un matériau poreux ont été définis, mais la présence d'eau dans le réseau poreux n'a pas été prise en compte. Pourtant, il s'agit un facteur de premier ordre influant la diffusion d'une espèce gazeuse. L'objet du prochain paragraphe est d'expliquer d'où provient l'eau contenue dans les pores, et de la relier à l'ambiance de stockage et aux caractéristiques intrinsèques aux matériaux.

### A retenir :

- Présence de trois modes de diffusion dans la gamme de pores considérée :



- Prise en compte de ces modes de diffusion par la définition d'un coefficient de diffusion  $D_{c,i}$  :

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{r_p} \quad (\text{II.16})$$

$$\frac{1}{D_{c,i}} = \frac{1}{D_{M,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (\text{II.17})$$



## 2) Présence d'eau à l'intérieur d'un pore

La diffusion de l'hydrogène gazeux à travers de l'eau liquide est mille fois plus lente qu'à travers l'air (Cussler, 1997). Ainsi, la présence d'eau saturant un matériau poreux est un facteur à prendre impérativement en compte, car elle ralentirait d'au moins trois ordres de grandeur le coefficient de diffusion effectif. L'eau contenue dans un matériau poreux peut avoir trois origines : il peut s'agir d'une eau de fabrication résiduelle (eau de gâchage), d'une eau issue de l'immersion du matériau dans l'eau, ou encore, d'une eau issue de l'adsorption et de la condensation de l'eau vapeur contenue dans l'air.

Ce paragraphe va s'attarder sur ce dernier point. Dans un premier temps, la présence d'eau dans l'air ambiant sera expliquée, ensuite, les mécanismes de transfert de cette eau de l'air vers les pores du matériau seront abordés.

### a. Eau vapeur contenue dans l'air

L'air ambiant que nous respirons est de l'air humide : en plus de l'azote et de l'oxygène, il contient naturellement de l'eau en phase vapeur. Dans ce paragraphe, la quantité d'eau vapeur contenue dans l'air humide va être étudiée. De plus, nous définirons la notion d'Humidité Relative (HR).

Notons  $P_{v, \text{eau}}$ , la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air humide, et  $P_{\text{atm}}$ , la pression totale de l'air humide. Wexler (1976) a défini une relation permettant de lier la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus d'une surface plane d'eau :

$$\ln(P_{\text{sat}}) = \frac{a}{T} + b + cT + dT^2 + e \ln(T) \quad (II.21)$$

Avec  $P_{\text{sat}}$  la pression de vapeur saturante en phase pure par rapport à l'eau liquide [Pa], et  $T$  la température [K],  $a = -6096,9385$  ;  $b = 21,2409642$  ;  $c = 2,7111193 \cdot 10^{-2}$  ;  $d = 1,6773952 \cdot 10^{-5}$  ;  $e = 2,433502$ . A noter que  $T$  est compris entre 173,15K et 373,15K ( $-100^\circ\text{C} < \theta < 100^\circ\text{C}$ ).

La formule empirique de Dupré permet de lier la pression de vapeur saturante à la température (Meunier, 2004) :

$$P_{\text{sat\_Hg}} = \exp\left(46,784 - \frac{6435}{T} - 3,868 \ln(T)\right) \quad (II.22)$$

Avec  $P_{\text{sat\_Hg}}$ , la pression de vapeur saturante exprimée en millimètre de mercure [mmHg]. A noter que  $T$  varie entre 223,15K et 473,15K ( $-50^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ ).

#### Définition de l'Humidité Relative :

L'Humidité Relative (HR) est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air ( $P_v$ ), et la pression de vapeur saturante de l'eau vapeur ( $P_{\text{sat}}$ ).

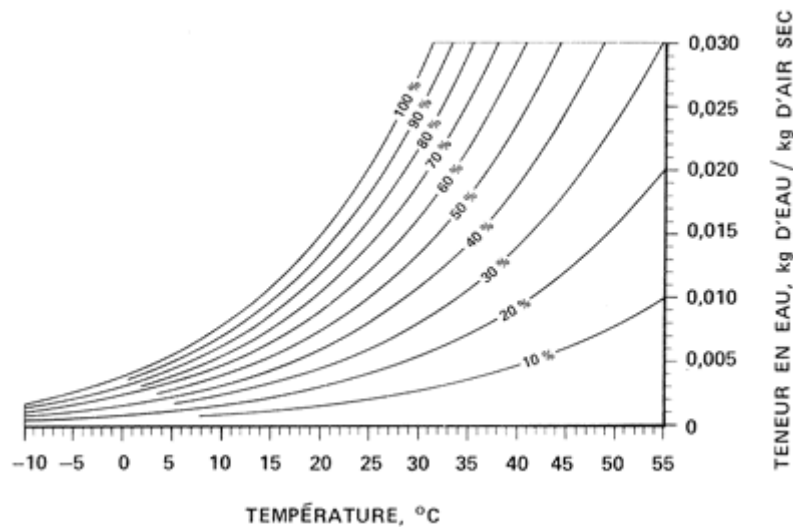
$$HR = \frac{P_v}{P_{sat}} \cdot 100 \quad (II.23)$$

Avec HR, l'humidité relative exprimée en pourcent [%].

#### Diagramme de l'air humide (diagramme psychrométrique) :

Le diagramme de l'air humide est une représentation graphique de la quantité d'eau que peut contenir l'air, en fonction de la température, pour une pression donnée. Des courbes d'iso-humidité relative sont insérées sur ce diagramme.

Ainsi, il est possible de voir qu'entre l'hiver et l'été (0°C et 30°C), pour une même HR (50%), la quantité d'eau contenue dans l'air varie du simple au triple :  $\approx 0,005 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{air}}$  en hiver contre  $\approx 0,015 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{air}}$  en été.



*Figure II-7 : Diagramme de l'air humide représentant les courbes d'iso-humidité relative en fonction de la température. Données obtenues pour  $P=P_{atm}$ . (Gatley, 2004).*

Nous venons de voir que l'air contient naturellement de l'eau. Nous allons maintenant nous intéresser à la présence d'eau liquide à l'intérieur d'un matériau poreux.

### **b. Présence d'eau à l'intérieur d'un réseau poreux : adsorption et condensation**

La présence d'eau à l'intérieur d'un pore résulte de la superposition de deux phénomènes : l'adsorption physique et la condensation capillaire.

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un gaz est en contact avec une paroi solide. Les atomes de gaz sont alors retenus par les atomes superficiels du solide. La quantité de gaz adsorbé en surface dépend de la nature et de l'étendue de la surface, de la pression du gaz et de la température. Plus l'Humidité Relative est élevée, plus l'épaisseur de la couche de gaz adsorbé est grande. Le phénomène d'adsorption est notamment utilisé pour la caractérisation de la structure porale d'un matériau : essais d'adsorption / désorption

de gaz. Les modèles permettant de calculer les épaisseurs de couche d'eau physisorbées sont décrits dans le paragraphe 3.c. prochain.

La condensation capillaire est le phénomène qui décrit le remplissage par présence d'un ménisque d'eau à l'intérieur d'un pore, pour une HR donnée. Considérons un pore cylindrique contenant déjà de l'eau : une couche d'eau adsorbée par physisorption. S'il y a présence de vapeur d'eau, il peut y avoir formation d'un ménisque d'eau dans le pore. Ceci est dû à la tension superficielle de l'eau liquide avec ses différentes interfaces : Liquide/Solide, Liquide/Gaz. La loi de Kelvin-Laplace permet de lier l'HR au rayon maximal des pores rempli d'eau par condensation capillaire, dans le cas d'un tube cylindrique :

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_{sat}}\right) = \frac{-2\gamma_{eau} V_L}{r_K RT} \cos \theta_{eau} \quad (II.24)$$

Avec  $\gamma_{eau}$  la tension superficielle de l'eau [ $N.m^{-1}$ ],  $V_L$  le volume molaire de l'eau liquide à la température  $T$  [ $m^3.mol^{-1}$ ], et  $\theta_{eau}$  l'angle de mouillage entre l'eau et la surface.

En considérant que l'eau de condensation capillaire se condense sur des parois où se trouve déjà de l'eau liquide (couches d'eau multimoléculaires adsorbées), l'angle de mouillage est considéré comme nul. Avec la définition de l'HR posée précédemment, l'équation (II.24) devient :

$$\ln\left(\frac{HR}{100}\right) = \frac{-2\gamma_{eau} V_L}{r_K RT} \quad (II.25)$$

En considérant l'eau liquide à 20°C, les paramètres suivants seront utilisés par la suite :

$$\begin{aligned} \gamma_{eau} &= 0,0738 \text{ Nm}^{-1} \\ V_L &= \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}} = 1,8.10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (II.26)$$

Avec  $M_{eau}$ , la masse molaire de l'eau ( $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ), et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau à 20°C ( $999,98 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

Avec ces paramètres, le rayon théorique des pores dans lesquels la condensation capillaire s'effectue, pour une HR de 99%, est de 109 nm. Mais il atteint jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  pour une HR théorique de 99,99%, soit quasiment 100% d'HR.

Ainsi, les matériaux avec des pores d'une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , comme c'est le cas des matériaux cimentaires, sont susceptibles de contenir de l'eau liquide au sein de leur réseau poreux.

La quantité d'eau présente dans un réseau poreux étant intimement liée aux caractéristiques géométriques de ce réseau, il est nécessaire de le caractériser au mieux. L'objet du prochain paragraphe est de présenter les techniques permettant de mesurer les porosités totales et les répartitions en taille de pores de matériaux poreux.

**A retenir:**

- L'eau contenue dans l'air se condense à l'intérieur des pores d'un matériau.
- Deux phénomènes se superposent : la physisorption et la condensation capillaire.
- Plus les pores sont petits, plus ils seaturent en eau à une HR faible.

### 3) Techniques de micro-caractérisation du réseau poreux

Dans cette étude, nous définirons trois techniques de micro-caractérisation. Toutes trois sont des techniques de type *intrusives*, c'est-à-dire permettant de caractériser le réseau poreux d'un matériau grâce à l'insertion d'un fluide. Ces trois techniques sont respectivement la Porosimétrie par Intrusion d'Eau, la Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM), et les essais d'adsorption / désorption de gaz.

#### a. Porosimétrie par Intrusion d'Eau

La porosimétrie à l'eau est une technique reposant sur l'exploitation de pesées d'un échantillon de matériau poreux à différents états hydriques. Cette technique simple permet notamment de mesurer la porosité totale accessible à l'eau, le volume apparent d'un échantillon et la saturation en eau. Grâce à la taille des molécules d'eau, la porosimétrie à l'eau permet d'investir des pores jusqu'à 0,5 nm de diamètre (taille de deux molécules d'eau) (Galle, 2001).

##### Données expérimentales mesurées :

Les masses de l'échantillon en équilibre hydrique avec son environnement ( $m_{\text{équilibre}}$ ), de l'échantillon totalement saturé en eau ( $m_{\text{sature}}$ ), et de l'échantillon sec ( $m_{\text{sec}}$ ) permettent de déterminer (AFPC-AFREM, 1997 ; AFNOR, 2007) :

- La masse d'eau contenue dans les pores accessibles à l'eau :

$$m_{\text{eau}} = m_{\text{sature}} - m_{\text{sec}} \quad (II.27)$$

- Le volume des pores :

$$V_p = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (II.28)$$

Avec  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l'eau.

- La porosité totale accessible à l'eau :

$$\phi = \frac{V_p}{V_{\text{échantillon}}} \quad (II.29)$$

- Le volume apparent de l'échantillon :

$$V_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{saturé}} - m_{\text{hydro}}}{\rho} \quad (II.30)$$

Avec  $m_{\text{hydro}}$ , la masse hydrostatique déterminée par une pesée sous eau.

- Le volume occupé par l'eau quand l'échantillon est en équilibre hydrique avec son environnement :

$$V_1 = \frac{m_{\text{saturé}} - m_{\text{sec}}}{\rho} \quad (II.31)$$

- La saturation en eau :

$$S_1 = \frac{V_1}{V_p} = \frac{m_{\text{équilibre}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{saturé}} - m_{\text{sec}}} \quad (II.32)$$

### Mode de séchage

Le mode de séchage utilisé ici est le séchage en étuve ventilée. La température de séchage est importante : elle doit être suffisamment élevée pour évaporer l'eau contenue dans les pores les plus fins et suffisamment basse pour ne pas dégrader la phase solide du matériau. Conformément aux recommandations de l'AFPC-AFREM (1997), le mode de séchage utilisé est le séchage en étuve à +80°C. Cette température n'empêche pas la dégradation de certaines phases chimiques contenue dans nos matériaux, mais elle représente un bon compromis entre eau évaporée et dégradation de la micro structure de nos matériaux.

Des informations plus détaillées sur la géométrie du réseau poreux d'un matériau peuvent être obtenues par l'utilisation d'autres techniques comme la porosimétrie par intrusion de mercure, et des essais d'adsorption/désorption de gaz.

## **b. Porosimétrie par intrusion de mercure**

La Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) permet d'obtenir rapidement sur les caractéristiques géométriques d'un réseau poreux pour des diamètres de pores compris entre 3 nm et 800 μm. Les caractéristiques déterminées sont notamment : le volume des pores accessibles au mercure, la surface spécifique, le volume introduit en fonction de la taille des cols d'accès aux pores, et la répartition en taille des cols d'accès aux pores (Frevet et Kressley, 1963 ; Schüth et al., 2002).

Grâce à son caractère non-mouillant, le mercure ne peut pas entrer de lui-même dans les pores d'un matériau : il faut exercer une pression afin qu'il puisse y pénétrer. Si le pore est supposé cylindrique, la relation entre pression exercée et rayon du pore considéré est donnée par l'équation de Washburn :

$$P_{\text{Hg}} = \frac{2\gamma_{\text{Hg}} \cos \theta}{r_p} \quad (II.33)$$

Avec  $P_{\text{Hg}}$ , la pression exercée sur le mercure [Pa],  $\gamma_{\text{Hg}}$ , la tension superficielle du mercure [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ],  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et la surface du pore, et  $r_p$ , le rayon du pore considéré [m].

Connaissant expérimentalement le volume de mercure injecté en fonction de la pression exercée lors de la mesure PIM, il est possible de remonter aux informations suivantes :

- Volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores ( $r_p$ ).
- Répartition en taille de pores en fonction de la taille du col d'accès aux pores ( $r_p$ ).

Les mesures obtenues dépendent de plusieurs hypothèses et du protocole de séchage appliqué.

#### Séchage du matériau :

Afin de ne pas empêcher l'insertion du mercure dans le réseau poreux, ce dernier doit être débarrassé de son eau, présente par physisorption ou par condensation capillaire. Un séchage doit donc être effectué pour chasser cette eau liquide. Les travaux menés par Gallé (2001) ont montré que la lyophilisation est la technique de séchage qui modifie le moins la structure du réseau poreux des matériaux cimentaires. C'est donc celle-ci qui sera utilisée sur tous les matériaux de cette étude.

#### Variation de la tension superficielle :

La compression du mercure est une opération exothermique : ainsi, la tension superficielle du mercure change en fonction de la température. Cependant, elle varie peu : elle passe de  $0,485 \text{ N.m}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) à  $0,479 \text{ N.m}^{-1}$  ( $50^\circ\text{C}$ ) (Dean, 1999). Soit une variation de 1,23%.

Devant la faible variation de la tension superficielle, cette dernière sera supposée constante durant tout l'essai et égale à  $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ .

### Variation de l'angle de contact :

L'angle de contact entre le mercure et la surface n'est pas le même suivant que l'on considère une intrusion (avancée) ou une extrusion (retrait) de mercure. Ainsi, en phase d'intrusion de mercure, un angle de  $130^\circ$  est considéré. En extrusion, l'angle est de  $104^\circ$  (Kaye et Laby, 2012).

### Critiques liés à l'utilisation de cette technique :

Les données obtenues par PIM sont sujettes à discussion, à cause de limites intrinsèques à l'utilisation de cette technique. Diamond (2000) a notamment identifié :

- L'hypothèse d'avoir des pores cylindriques.
- La technique de séchage utilisée qui modifie la structure du réseau poreux du matériau.
- L'effet bouteille d'encre.
- Le rayon minimal des pores caractérisé est inversement proportionnel à la pression exercée sur le mercure. Dans notre étude, la pression maximale exercée est de 420 MPa, permettant de caractériser des pores de 1,5 nm de rayon.
- La pression exercée par le mercure sur le matériau à caractériser peut endommager ce dernier.

Malgré ces critiques, la PIM reste une technique efficace pour obtenir rapidement une première information sur la répartition spatiale du réseau poreux du matériau étudié (Galle, 2003).

Les résultats présentés dans nos travaux sont obtenus avec un appareil Micromeritics (Autopore IV 9500).

## **c. Adsorption / désorption de gaz**

Les essais d'adsorption / désorption de gaz sont couramment utilisés pour caractériser la géométrie du réseau poreux de matériaux. Basés sur le phénomène d'adsorption de gaz et de condensation capillaire à la surface des solides, ils permettent de déterminer différentes caractéristiques de la microstructure, notamment la surface spécifique, le volume total des pores accessibles au gaz, ou encore la distribution en taille de pore des mésopores.

Cependant, expérimentalement, seuls des isothermes d'adsorption et de désorption sont déterminés, i.e. la quantité de gaz adsorbé en fonction du rapport  $P_v/P_{\text{sat}}$ . La surface spécifique et la répartition en taille de pores sont elles, calculées à partir de modèles et d'hypothèses de calcul qui leur sont propres. Ainsi par exemple, il est courant que la surface spécifique soit calculée à partir du modèle BET, tandis que la répartition en taille de pores est elle calculée à partir du modèle BJH.

Après un rappel sur la théorie de l'adsorption des gaz et sur la classification des isothermes d'adsorption, les modèles utilisés dans nos travaux seront présentés.



### Description de l'adsorption de gaz :

L'adsorption est un phénomène général qui se produit à chaque fois qu'un gaz est en présence d'une surface solide. Les atomes de gaz sont retenus par les atomes superficiels du solide.

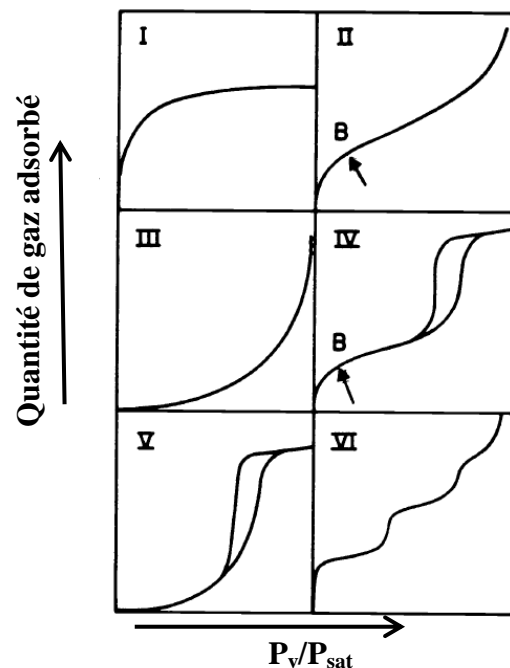
Il y a deux types d'adsorption : la physisorption, et la chimisorption.

La chimisorption met en jeu une liaison covalente entre le gaz adsorbé et le solide. C'est une liaison forte traduisant une réaction chimique entre le gaz adsorbé et la surface solide. Ce type d'adsorption modifie la surface du matériau à analyser et change donc ses propriétés.

Dans le travail proposé, les essais d'adsorption de gaz seront effectués avec du di-azote ( $N_2$ ). Or, ce gaz n'interagissant pas avec la surface solide des matériaux étudiés, la chimisorption ne sera pas traitée ici.

La physisorption est causée par l'affinité d'un gaz avec le solide : on parle d'énergie potentielle d'interaction entre le gaz et la surface du solide. Les liaisons entre la phase solide et le gaz sont de type Van der Waals (Raouf, 1997). Un matériau est caractérisé par sa courbe d'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire la quantité de gaz adsorbée, en fonction du ratio  $P_v/P_{sat}$ . Cette quantité de gaz adsorbé, dépend du ratio  $P_v/P_{sat}$ , de la température, de l'étendue et de la géométrie de l'interface solide / gaz.

L'IUPAC a retenu un système de classification des isothermes d'adsorption, suivant six types (Sing et al., 1985), décrites dans la Figure II-8. La répartition en taille de pores et l'agencement du réseau poreux influent sur le type de l'isotherme de sorption obtenue.



*Figure II-8 : Classification des différentes isothermes d'adsorption (Sing et al., 1985).*

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par la présence d'un palier. Il traduit la saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores. Ces derniers ont des tailles de pores d'autant plus basses que leur pression de remplissage est faible.

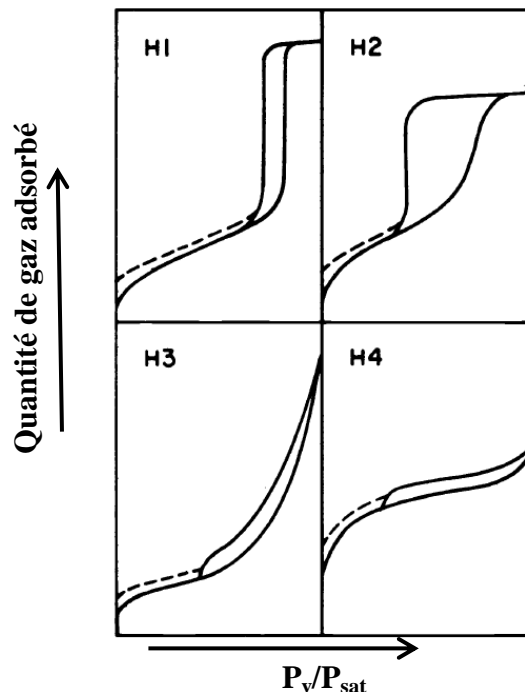
L'isotherme de type II est semblable à l'isotherme de type I, à cette différence qu'il n'y a pas de palier : ce dernier est remplacé par une partie linéaire, qui augmente avec la pression relative. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. L'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme de type II pour les basses pressions relatives. Pour les hautes pressions relatives, l'isotherme de type IV est caractérisée par un palier de saturation. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption du gaz adsorbé condensé par capillarité n'est pas facilement réversible : une hystérésis entre courbe de sorption et de désorption est alors observée.

Les isothermes de type III et V diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux basses pressions : leur courbure n'est pas la même. Ce changement de courbure est interprété par de faibles interactions adsorbant / adsorbat. Ces isothermes sont observées dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe, par exemple.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, est observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Suivant la taille des pores et suivant la composition chimique d'un matériau, plusieurs types d'hystérésis sont observés entre les phases d'adsorptions et de désorptions. Leur classification a été proposée (Figure II-9).



*Figure II-9 : Classification des différents types d'hystérésis possibles dans une courbe d'isotherme d'adsorption (Sing et al., 1985).*

La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et quasiment verticales. Ce type est observé dans le cas de matériaux ayant une distribution en taille de pores très étroite dans les mésopores.

La boucle d'hystérésis H2 a une branche de désorption quasiment verticale, alors que la branche de sorption est beaucoup plus progressive. Elle est typique des matériaux ayant des mésopores en intercommunication.

La boucle d'hystérésis H3, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une porosité définie. Ce type de boucle est observé avec des matériaux sous forme pulvérulente, ou d'agrégats fins.

La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des matériaux présentant des micropores en feuillets, et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

Nota : Les deux hystérésis H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation aux fortes pressions relatives et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux (Rouquerol et al., 2008).

Ainsi, les mesures expérimentales permettent d'obtenir des isothermes d'adsorption qui donnent une information globale sur le réseau poreux du matériau (Rouquerol et al., 2008 ; Sing et al., 1985). Ces données, qualitatives, peuvent être interprétées de façon quantitative par l'application de modèles spécifiques.

#### Détermination de l'aire spécifique à l'aide de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La théorie de l'adsorption multimoléculaire BET est utilisée pour calculer l'aire spécifique d'un matériau. Cette technique est couramment utilisée et décrite dans la littérature (Rouquerol et al., 2008 ; Boulin, 2008 ; Vu, 2009). L'hypothèse principale de ce modèle est de considérer que le gaz s'adsorbe uniformément dans tout le matériau, couche par couche, jusqu'au remplissage total des pores. Ainsi, avec cette hypothèse, quand le matériau est recouvert entièrement d'une couche uniforme de gaz adsorbé, il est possible de connaître sa surface spécifique, grâce à la relation suivante :

$$a = \frac{A}{m_{\text{solide}}} = \left( \frac{n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}}}{m_{\text{solide}}} \right) N_a \sigma_{m,N_2} \quad (II.34)$$

Avec  $a$ , la surface spécifique du matériau [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $A$ , la surface du solide recouverte de gaz adsorbée [ $\text{m}^2$ ],  $m_{\text{solide}}$  la masse du solide [ $\text{g}$ ],  $n_{\text{adsorbé}}$  la quantité de gaz adsorbée [ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $N_a$  la constante d'Avogadro, et  $\sigma_m$  la surface occupée par une molécule de gaz [ $\text{m}^2$ ].

Pour le diazote liquide, à sa température normale de liquéfaction, l'IUPAC recommande la valeur suivante pour la surface occupée par une molécule de gaz :  $\sigma_{m,N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$  (Sing et al., 1985).

Le calcul de la capacité monomoléculaire ( $n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}}$ ) est effectué grâce à l'équation dite « équation transformée BET » (Raof, 1997) :

$$\frac{P_v}{n_{\text{adsorbé}}(P_v - P_{\text{sat}})} = \frac{1}{n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}} c} + \frac{P_v}{P_{\text{sat}}} \frac{(c-1)}{n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}} c} \quad (II.35)$$

Avec  $c$ , constante BET définie ci-dessous.

Le tracé de cette fonction  $P_v/n_{\text{adsorbé}}(P-P_0)$ , en fonction de  $P_v/P_{\text{sat}}$  est une relation linéaire aux faibles pression ( $0,05 < P_v/P_{\text{sat}} < 0,35$ ). La pente de cette courbe, notée  $s$ , vaut  $(c-1) / n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}} c$ . L'ordonnée à l'origine,  $i$ , vaut  $1 / n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}} c$ . La solution de ce système d'équation donne  $n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}}$  et  $c$  :

$$c = \frac{s}{i} + 1 \quad (II.36)$$

$$n_{\text{adsorbé}}^{\text{monomoléculaire}} = \frac{1}{s + i} \quad (II.37)$$

### Distribution de la taille des mésopores par la méthode de Barrett, Joyner, et Halenda (BJH).

Cette méthode initialement publiée par Barret et al. (1951) est reprise et expliquée par Rouquerol et al. (2008), qui fournissent une bonne description pédagogique de la méthode. Nous en rappellerons ici le principe du calcul, ainsi que les hypothèses de bases. Contrairement à la méthode BET, la méthode BJH repose sur le principe qu'il se produit en même temps une adsorption multimoléculaire de gaz en surface, et aussi un phénomène de condensation capillaire. Ainsi, dans le cas d'un pore cylindrique totalement rempli d'eau, nous avons la relation suivante :

$$r_p = r_K + t_{\text{adsorbé}} \quad (II.38)$$

Avec  $t_{\text{adsorbé}}$  l'épaisseur de la couche multimoléculaire [m] ; et  $r_K$  le rayon de l'eau présente par condensation capillaire (loi de Kelvin-Laplace).

#### Hypothèses de base :

- Le réseau poreux du matériau est supposé indéformable, constitué de mésopores indépendants et de géométrie cylindrique.
- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- La loi de Kelvin-Laplace est supposée applicable dans tous les mésopores.
- La condensation capillaire se produit dans les pores déjà recouverts d'une couche multimoléculaire.
- La courbe de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et le diazote condensé par capillarité.

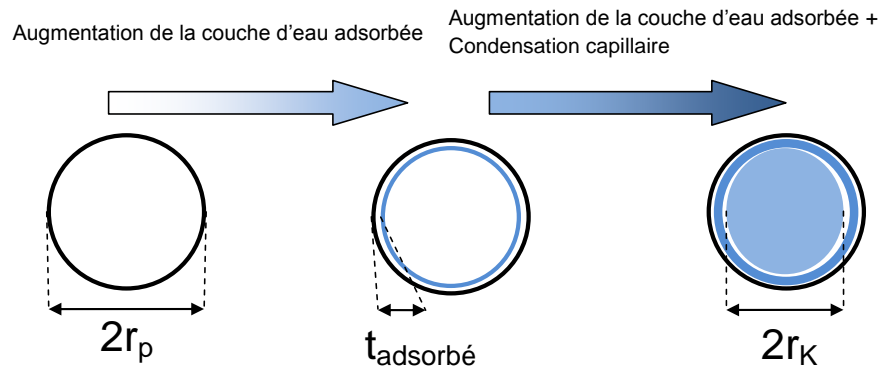


Figure II-10 : Sorption d'eau dans un pore cylindrique de rayon  $r_p$  selon la théorie BJH.

### Principe du calcul :

La loi de Harkins et Jura est un modèle permettant de calculer l'épaisseur  $t_{\text{adsorbé}}$  de la couche multimoléculaire (Iyer et Kunju, 1992 ; Rouquerol et al., 2008). Elle est définie par l'équation (II.39) :

$$t_{\text{adsorbé}} = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{P_v}{P_{\text{sat}}}\right)} \right)^{0,5} \quad (\text{II.39})$$

Nota : la loi de Harkins et Jura donne une bonne représentation de  $t$  pour  $P_v/P_{\text{sat}} < 0,8$ . Au-delà de cette valeur, la loi de Harkins et Jura ne s'applique plus.

La répartition en taille de pores peut ensuite être calculée avec le modèle BJH. Le principe de calcul est exposé ci-dessous :

Seuls les points présents sur la courbe de désorption sont exploités, car la phase de désorption de gaz est celle qui permet de caractériser au mieux le matériau (Rouquerol et al., 2008). Le premier point correspond au début de la saturation des mésopores (apparition du phénomène de condensation capillaire). C'est donc le premier point d'inflexion sur l'isotherme d'adsorption.

La différence entre les quantités de gaz adsorbé pour des pressions d'équilibre  $P_{n-1}$  et  $P_n$  provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire, et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire. Par application de la loi de Kelvin-Laplace et de Harkins-Jura, la taille des pores concernés par la différence de volume peut être calculée. Ainsi, il est possible de lier un volume occupé par le gaz à une taille de pore, et d'en déduire une répartition en taille de pores.

### Protocoles expérimentaux

Afin d'effectuer des mesures d'adsorption d'azote correctes, il est nécessaire que les matériaux étudiés soient vidés de leur eau porale : ils sont pour cela lyophilisés.

Après la phase de séchage, vient une phase de dégazage par chauffage sous vide. Le but de celle-ci est d'évacuer toutes les molécules de gaz présentes dans les pores du matériau à

caractériser. Les températures de dégazage sont de 90°C pendant 120 minutes, puis 350°C pendant 300 minutes. Enfin, l'échantillon est analysé avec un Micromeritics ASAP 2020.

Compte tenu des températures employées pendant la phase de dégazage, la microstructure des matériaux peut être endommagée, notamment en cas de déshydratation des espèces chimiques présentes (ce qui est le cas des matériaux cimentaires (Ollivier et Vichot, 2008)).

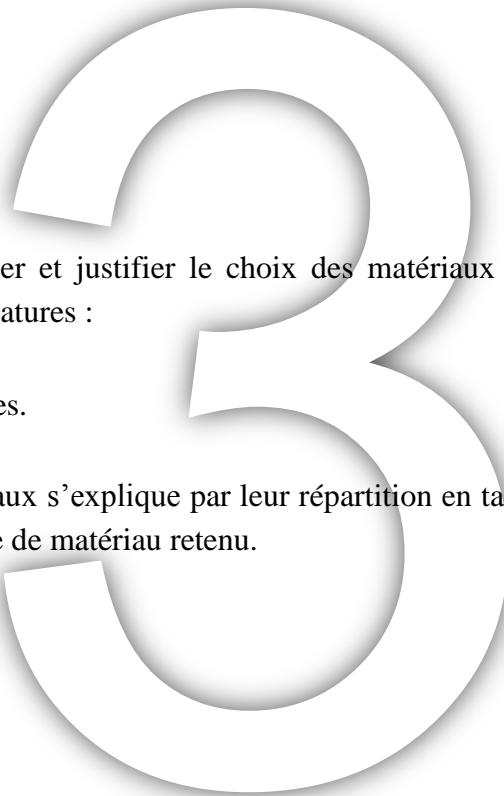
### **A retenir:**

<b>Technique</b>	<b>Domaine de validité</b>	<b>Informations obtenues</b>
Porosimétrie par intrusion d'eau	0,5 nm – 1 mm	Porosité totale accessible à l'eau Volume apparent Saturation en eau
Porosimétrie par intrusion de mercure	3 nm – 800 µm	Volume introduit de mercure en fonction du rayon du col d'accès aux pores Répartition en taille de pores
Adsorption / désorption d'azote	1nm – 20 nm	Isothermes d'adsorption / désorption. Aire spécifique (théorie BET) Répartition en taille de pores (théorie BJH)

*Tableau II-2 : Récapitulatif des domaines de validité et des informations obtenues par les techniques de micro caractérisation utilisées*

Cette partie a présenté les aspects essentiels de la théorie de la diffusion gazeuse, ainsi que ceux concernant la présence d'eau au sein d'un réseau poreux. Les techniques de mesure des caractéristiques géométriques du réseau poreux des matériaux ont aussi été décrites. Le prochain chapitre va présenter les matériaux utilisés lors de cette étude, et justifier leur choix.

# Choix et présentation des matériaux utilisés



Cette partie va présenter et justifier le choix des matériaux étudiés dans cette étude. Ces matériaux sont de trois natures :

- Cimentaires.
- Géopolymériques.
- Vitreux.

Le choix de ces matériaux s'explique par leur répartition en taille de pores, qui présente des singularités, selon le type de matériau retenu.

# 1) Matériaux cimentaires

## a. Définition des matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires usuels sont des matériaux issus du mélange entre un liant hydraulique, de l'eau et éventuellement des granulats. Le matériau cimentaire le plus simple est la pâte de ciment, issue du mélange de ciment anhydre et d'eau. Pour une pâte de ciment, la proportion des constituants est donnée par le rapport massique entre l'eau et le ciment, noté E/C.

Concernant l'étude de la diffusion d'hydrogène gazeux, c'est la structure du réseau poreux des matériaux cimentaires qui est le facteur le plus important. Dans le cas des matériaux cimentaires à base de ciment Portland, ou de ciments composés (CEM II à CEM V), cette structure du réseau poreux dépend essentiellement des paramètres suivants (Ollivier et Vichot, 2008) :

- ciment utilisé (CEM I, II, III, ...)
- paramètres de formulation (rapport E/C, granulat employé, ...)
- condition de cure au jeune âge
- condition de conservation

La structure poreuse et le coefficient de diffusion de pâtes et mortiers à base de ciment CEM I ont déjà été explorés dans des travaux antérieurs (Frizon et Galle, 2009 ; Vu, 2009). Afin de compléter ces études et en tâchant de rester sur un matériau cimentaire le plus simple possible, nous avons choisi d'étudier des pâtes de ciments CEM V dont la répartition en taille de pores diffère de celle des pâtes de ciment CEM I. Outre une comparaison de l'impact du réseau poreux sur le coefficient de diffusion, ce choix d'utilisation de ciment CEM V est justifié par le fait qu'il est utilisé par EDF et l'ANDRA pour la fabrication de conteneurs de stockage de déchets radioactifs MA-VL. Au sens de l'Eurocode, les ciments de type CEM V sont des ciments composés, à base de ciment Portland, de laitier, et de cendres volantes (AFNOR, 2001).



## b. Formulations étudiées

Le ciment utilisé est un ciment de l'usine Calcia d'Airvault, (CEM V/A, 42,5N, PM-ES CP1) « Duracem ». Sa composition chimique est décrite dans le Tableau III-1. Ses caractéristiques physique sont, elles, décrites dans le Tableau III-2.

Espèce chimique [Notation cimentière]	(CaO) <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [C <sub>3</sub> A]	(CaO) <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> ) [C <sub>3</sub> S]	(CaO) <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) [C <sub>2</sub> S]	SO <sub>3</sub>	S <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> O	Autres
Valeur massique moyenne (%)	7,3	67,2	8,8	2,8	0,17	0,73	13

*Tableau III-1 : Composition chimique du ciment CEM V « Calcia Duracem 42,5 », usine d'Airvault (données fournisseur)*

Résistance mécanique mortier CEN		Finesse		Début de prise
2 jours	28 jours	Blaine	Refus à 40 µm	
21MPa	56MPa	4590 cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	3,1%	4h20

*Tableau III-2 : Caractéristiques physiques du ciment CEM V « Calcia Duracem 42,5 », usine d'Airvault (données fournisseur).*

Quatre formulations, conduisant à quatre répartition en tailles de pores différentes, sont étudiées, avec les rapports E/C suivants : 0,35 ; 0,40 ; 0,45 ; 0,50. L'eau utilisée dans la fabrication des pâtes de ciment est de l'eau potable, issue du réseau d'adduction urbain, sans filtration.

## c. Protocole de gâchage et de cure au jeune âge

Pour le gâchage, c'est-à-dire la fabrication des pâtes de ciment, le protocole suivant a été suivi :

- introduction de l'eau
- introduction du ciment
- malaxage à vitesse lente (90 secondes)
- repos (15 secondes)
- malaxage à vitesse lente (90 secondes)

Pour chaque gâchée, c'est un volume de 1,8L de pâte de ciment qui est préparé. La pâte obtenue est ensuite coulée dans des éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et 6 cm de hauteur. Deux phases de vibrations sur table vibrante, de 10 secondes chacune, sont opérées après la coulée, ceci dans le but de chasser les bulles d'air et d'homogénéiser la pâte.

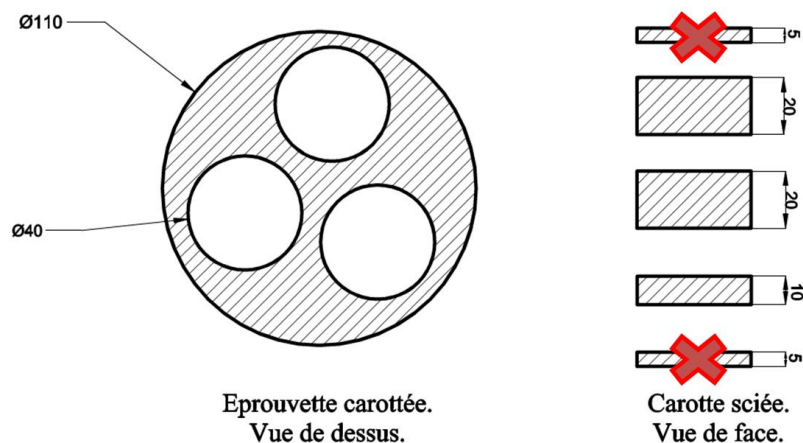
Les conditions de cure au jeune âge suivantes ont été observées :

- Les 24 premières heures en armoire étanche à 20°C et 95% d'HR. Ceci afin que la prise initiale du ciment s'opère dans des conditions de stockage humide, favorables à l'hydratation du ciment.
- 6 mois de cure endogène (en sac étanche) à 20°C. Il n'y a donc pas d'échange hydrique avec l'environnement. Le but de cette cure est de simuler l'état hydrique d'une pâte de ciment située au cœur d'un ouvrage massif (pas d'effet de dessiccation de surface dû à un séchage par l'environnement).

#### **d. Mise en forme géométrique des échantillons**

Les mesures de coefficient de diffusion s'effectuent sur des échantillons cylindriques de 4 cm de diamètre, et de 2 cm d'épaisseur. Ces dimensions se justifient par le fait que les échantillons obtenus sont suffisamment grands pour ne plus être sensibles à des effets de microfissuration traversantes, ou à d'autres effets d'échelle.

Ainsi, quand la période de cure des éprouvettes est terminée, ces dernières sont carottées. Puis les carottes obtenues sont tronçonnées, afin d'en extraire des échantillons aux dimensions spécifiées. Ainsi, trois carottes sont prélevées de chaque éprouvette, et chaque carotte est scindée en trois échantillons, comme décrit sur la Figure III-1. A noter que les extrémités de chaque carotte sont enlevées, afin d'éviter d'avoir des zones où localement les porosités sont différentes du reste de l'éprouvette (effets de surface).



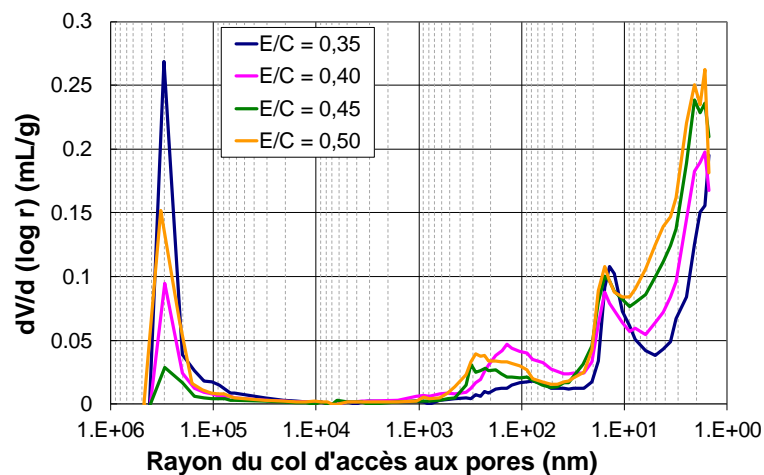
*Figure III-1: Section droite d'une éprouvette carottée et section de profil d'une carotte sciée.*

Le carottage s'effectue avec une carotteuse à couronne diamantée, avec une lubrification de découpe à eau. Le tronçonnage des carottes s'effectue avec une scie à fil diamantée, lubrifiée et refroidie par eau. Quand les échantillons fabriqués sont mis en forme, ces derniers sont stockés dans des ambiances spécifiques, telles que décrites dans la cinquième partie.

## 2) Problématique liée aux matériaux cimentaires

### a. Décomposition de la répartition en taille de pores

Comme vu durant la deuxième partie, le coefficient de diffusion d'un matériau dépend d'une part de la taille de ses pores, et d'autre part, de la présence ou non d'eau dans ces derniers. Les pâtes de ciment étudiées et les matériaux cimentaires en général, ont une répartition en taille de pore étendue : les plus petits pores ont une taille de l'ordre du nanomètre et les plus grands, ont une taille de l'ordre du millimètre. De plus, cette répartition en taille de pores est complexe car elle présente plusieurs pics de porosité, très sensibles aux paramètres de formulation et à la chimie du ciment. La répartition en taille de pores est explorée en détail dans la quatrième partie, mais la Figure III-2 proposée ci-dessous en donne un aperçu.



*Figure III-2 : Répartition en taille de pores des pâtes de ciment CEM V. Données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure.*

Afin d'avoir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'un matériau en ne connaissant que sa structure poreuse, il est nécessaire de connaître la contribution de chaque gamme de pores au processus de diffusion. Les équations posées lors de la deuxième partie permettent en théorie de prévoir ce coefficient de diffusion. Mais l'utilisation de matériaux n'ayant que des pores de même taille (répartition en taille de pores dite monomodale), permet de définir expérimentalement la contribution d'une famille de pores en particulier.

## **b. Choix de la taille des pores à étudier**

### D'après la répartition en taille de pore des pâtes de ciment CEM V

La Figure III-2 montre que pour des pores inférieurs à 0,1 mm, trois pics de porosité sont présents dans les pâtes de ciment CEM V. Ces pics atteignent leurs maxima aux diamètres moyens suivants : 3 nm ; 30 nm et 400 nm. De plus, 90% de la porosité accessible au mercure est comprise entre 3 nm et 600 nm (analyse de la répartition en taille de pores des pâtes de ciment CEM V, quatrième partie). Ainsi, pour étudier le processus de diffusion à travers une pâte de ciment CEM V, il est judicieux de chercher des matériaux monomodaux dont la taille de pores est la même, c'est-à-dire des pores de taille comprise entre 3 nm et 600 nm.

### D'après la loi de Kelvin-Laplace (condensation capillaire)

Comme vu lors de la deuxième partie, un autre facteur de premier ordre impactant le coefficient de diffusion est la présence d'eau au sein du réseau poreux. Le phénomène de condensation capillaire, via la loi de Kelvin-Laplace (équation (II.24)), doit être étudié afin d'identifier les familles de pores susceptible de se saturer en eau. La Figure III-3 propose une représentation graphique de cette loi, pour un matériau contenant des pores cylindriques, conservé à une température de 20°C (température réelle de stockage de nos matériaux).

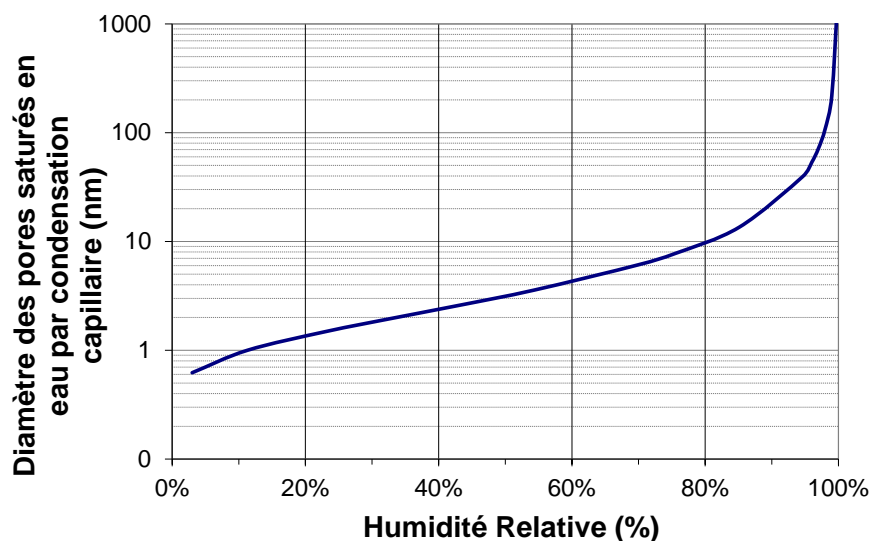


Figure III-3 : Représentation graphique de la loi de Kelvin-Laplace.

Il apparaît que les pores ayant un diamètre compris entre 1nm et 10nm se saturent en eau pour des HR comprises entre 10% et 80%. Ce sont des HR « communes », qui sont observables le plus souvent en conditions extérieures. Les diamètres de pores compris entre 10 nm et 100 nm se saturent à des HR comprises entre 80 et 97%. Ces HR sont par contre extrêmes, observables dans certains cas particuliers, comme des orages d'été, des ouvrages souterrains, ou encore des ambiances tropicales. Au-delà de 97% d'HR de stockage, la taille des pores saturés en eau s'accroît très vite. Il faut cependant avoir à l'esprit les deux limitations majeures de la loi de Kelvin-Laplace :

- Cette loi ne s'applique que pour des pores cylindriques.

- Pour des HR élevées (> 95%), la variation du diamètre des pores saturés en eau est très grande. On atteint les limites du domaine de validité expérimental de cette loi. Expérimentalement, l'HR est mal contrôlée aux alentours de 100%. Et les pores concernés par la condensation capillaire à ces HR de stockage sont des pores issus de microfissuration due au carottage, ou autres défauts.

Ainsi, d'après la loi de Kelvin-Laplace, l'étude de pores compris entre 1 nm et 100 nm permet de lier expérimentalement l'HR de stockage à la saturation en eau d'un matériau monomodal.

#### D'après la classification de Shaaf et Chamber

D'après la classification utilisée pour définir les régimes de diffusion dans nos travaux, la diffusion gazeuse à travers un matériau poreux se décompose en trois domaines, définis lors de la deuxième partie (Shaaf et Chamber, 1961) :

- Régime de Knudsen si  $2r_p < 10 \text{ nm}$ .
- Régime de diffusion mixte si  $10 \text{ nm} < 2r_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$
- Diffusion libre si  $2r_p > 10 \text{ }\mu\text{m}$ .

En explorant des matériaux monomodaux avec une taille de pores inférieure à 13nm, il est possible de vérifier expérimentalement si le coefficient de diffusion obtenu est en adéquation avec l'équation de diffusion de Knudsen. Par contre, puisque le régime de diffusion libre commence à 10 $\mu\text{m}$ , il n'est pas possible de vérifier expérimentalement la validité de la théorie de la diffusion libre : cette valeur est en effet hors du domaine de la répartition en taille de pores des matériaux cimentaires.

Ainsi, nos efforts de recherche sont focalisés sur l'identification de matériaux avec une porosité comprise entre 3 nm et 600 nm de diamètre. En effet :

- Cela correspond à la gamme de pics de porosité des pâtes de ciment étudiées.
- Cette gamme de pores correspond aux pores qui se saturent en eau pour des HR de stockage comprises entre 50% et 98% (valeurs pouvant être rencontrées en cas de stockage des matériaux en surface ou en souterrain).
- Cela correspond à l'étude de deux régimes de diffusion (diffusion de Knudsen et régime de diffusion mixte).

### 3) Géopolymères

#### a. Définition des géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux minéraux alumino-silicatés constitués de chaînes réticulées de type Si-O-Al-O. Ces matériaux sont obtenus par activation d'une source alumino-silicatée à partir d'une solution fortement alcaline (Duxson et al., 2007). Les géopolymères sont généralement étudiés car ils peuvent potentiellement être une alternative aux ciments silico-calciques usuels (Shi et al., 2011 ; Zhao et Sanjayan, 2011). De plus, des études sont menées pour identifier leur utilisation dans des applications variées, telles que l'enrobage de déchets radioactifs, ou encore leur utilisation dans les forages pétroliers (Perera et al., 2004 ; Bourlon, 2010) .

Des travaux menés en interne au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires du CEA Marcoule (LP2C), ont révélés que certaines formulations de géopolymères avaient la particularité d'avoir une répartition en taille de pores quasiment mono-modale. C'est cette propriété qui sera exploitée et étudiée dans nos travaux. Cependant, n'ayant pas de relation entre la formulation d'un géopolymère et sa répartition en taille de pores, un travail de pré-étude a été conduit afin de choisir les formulations à étudier.

#### b. Présentation des matières premières

Deux types de géopolymères ont été étudiés : des géopolymères dont la source alcaline est le sodium (Na-géopolymères), et des géopolymères dont la source alcaline est le potassium (K-géopolymères). Pour fabriquer un géopolymères, trois composantes sont nécessaires :

- Une source d'alcalin
- Une source d'alumino-silicates
- Une source de silicium

Chacun de ces trois composants utilisés dans ces travaux est détaillé ci-dessous :

- La source alcaline est issue de la dissolution de cristaux de NaOH ou de KOH. Ces cristaux ont une pureté supérieure à 99%.
- La source alumino-silicaté utilisée est du métakaolin. Le métakaolin employé (*Pieri*<sup>®</sup> *Premix*, fournisseur : Grace) est identique dans tous les géopolymères. Il est obtenu par calcination du kaolin à 750°C. Sa composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous.

Espèce chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO
Valeur moyenne (% massique)	54,40	38,40	0,10	1,27	1,60	0,62	< 0,20	< 0,20

*Tableau III-3 : Composition chimique de la Kaolinite calcinée Pieri<sup>®</sup> Premix.*

- La source de silicium est de la silice précipitée, sous forme pulvérulente (Tixosil<sup>®</sup> 38 ou 331). Ses caractéristiques chimiques et granulométriques sont rassemblées dans les Tableau III-4 et Tableau III-5.

Silice	d <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Tixosil <sup>®</sup> 38	3,59	9,19	25,02
Tixosil <sup>®</sup> 331	1,40	3,66	8,79

*Tableau III-4 : Caractéristiques granulométriques des silices mesurées par granulométrie laser.*

Espèce chimique	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxydes de fer
Valeur moyenne (% massique)	> 98	< 1	< 1

*Tableau III-5 : Composition chimique des silices Tixosil<sup>®</sup>*

#### Nomenclature utilisée :

Chaque formulation de géopolymère est caractérisée par la composition de sa solution d'activation et celle de la source alumino-silicaté utilisée.

Solution d'activation :

- Rapport molaire SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>O = hydroxyle alcalin)
- Rapport molaire H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O
- Rapport molaire SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Source alumino silicatée :

- Rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La nomenclature des géopolymères fabriqués sera la suivante : [Hydroxyle Alcalin]-[Rapport SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O de la solution d'activation]. Par exemple, un géopolymère dont l'alcalin est le sodium, et de rapport SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O = 0,8 a pour nom *NaOH 0.8*.

### **c. Protocole de gâchage et de cure au jeune âge**

Le protocole établi pour la fabrication de géopolymères dans le laboratoire se scinde en deux phases : préparation de la solution d'activation (solution fortement alcaline avec silice dissoute) et gâchage du géopolymère (ajout du métakaolin).

#### Préparation de la solution d'activation

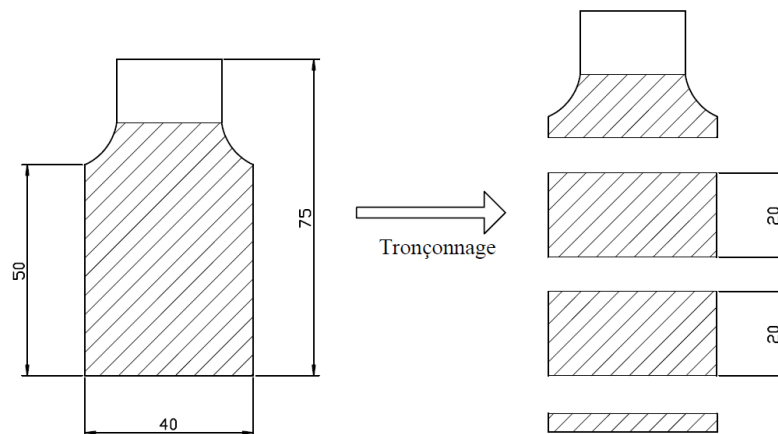
- Pesée des différents composants : hydroxydes alcalins, silice, métakaolin et eau déminéralisée.
- Dissolution sous agitation de la source alcaline (hydroxydes alcalins) dans l'eau déminéralisée.
- Incorporation de la silice. Laisser sous agitation pendant 12h pour une dissolution complète.

### Gâchage du géopolymère

- Incorporation du métakaolin, sous agitation durant environ 15 minutes. Au fur et à mesure de l'incorporation du métakaolin, la viscosité de la solution augmente.

### **d. Mise en forme géométrique des échantillons**

Une fois fabriqué, le géopolymère frais est coulé dans des flacons cylindriques de 18 mL. Ces derniers présentent l'avantage d'être d'avoir un diamètre de 4 cm, et donc de donner aux échantillons le diamètre ad hoc pour la mesure de leur coefficient de diffusion, dès la fabrication du matériau. Une fois durci, le flacon de géopolymère est scié en deux échantillons, tel que décrit par la Figure III-4. Entre la coulée et le tronçonnage du matériau, une période de 28 jours de cure endogène est observée, afin de s'assurer que les résistances mécaniques soient suffisantes, et afin d'éviter une dessiccation prématurée préjudiciable au développement de celles-ci.



*Figure III-4 : Tronçonnage du géopolymère.*

Le protocole de fabrication des géopolymères étant posé, les différentes formulations fabriquées vont être présentées.

### **e. Exploration de la répartition en taille de pores, en fonction de la formulation des géopolymères**

Afin de pouvoir illustrer l'influence de la formulation sur la répartition en taille de pores des géopolymères, plusieurs formulations ont été fabriquées. Les paramètres variables des formulations étant :

- L'hydroxyle alcalin utilisé (NaOH ou KOH)
- Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{N}_2\text{O}$
- Le type de silice précipité (Tixosil<sup>®</sup> 38 ou 331)



Pour le reste, le rapport  $H_2O/N_2O$  reste constant. La composition des formulations étudiées est donnée dans les Tableau III-6, Tableau III-7 et Tableau III-8.

Formulation	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
	1.0	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6
$SiO_2/Al_2O_3$	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
$SiO_2/Na_2O$	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6
$H_2O/Na_2O$	12	12	12	12	12	12
$SiO_2/H_2O$	0,083	0,092	0,108	0,117	0,125	0,133

*Tableau III-6 : Composition des Na-géopolymères à base de Tixosil<sup>®</sup> 331.  
Rapports molaires.*

Formulation	NaOH 0.6-T38	NaOH 1.0-T38	NaOH 1.2-T38
$SiO_2/Al_2O_3$	2,4	2,4	2,4
$SiO_2/Na_2O$	0,6	1,0	1,2
$H_2O/Na_2O$	12	12	12
$SiO_2/H_2O$	0,050	0,083	0,100

*Tableau III-7 : Composition des Na-géopolymères à base de Tixosil<sup>®</sup> 38.  
Rapport molaires.*

Formulation	KOH 1.0	KOH 1.2	KOH 1.4
$SiO_2/Al_2O_3$	2,4	2,4	2,4
$SiO_2/K_2O$	1,0	1,2	1,4
$H_2O/K_2O$	12	12	12
$SiO_2/H_2O$	0,083	0,100	0,117

*Tableau III-8 : Composition des K-géopolymères à base de Tixosil<sup>®</sup> 331.  
Rapports molaires.*

Après la cure initiale de 28 jours, une analyse de Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) a été effectuée sur ces échantillons. Les résultats sont compilés sur les Figure III-5 à Figure III-7.

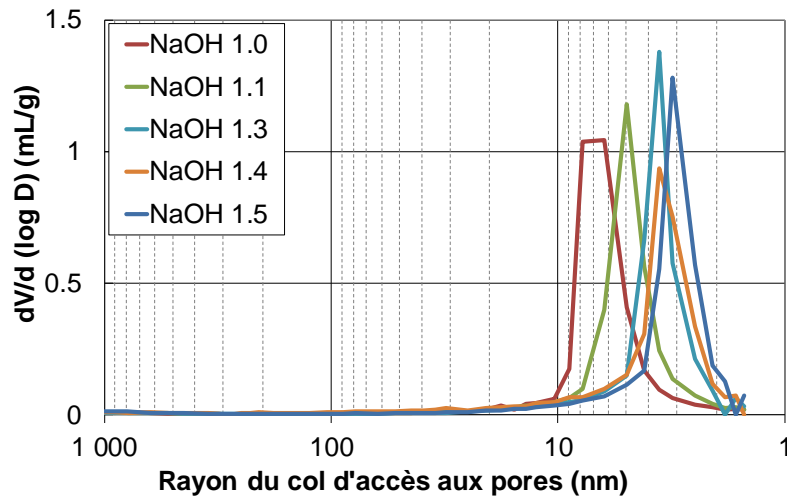


Figure III-5 : Répartition en taille de pores obtenue sur les Na-géopolymères (Tixosil® 331).

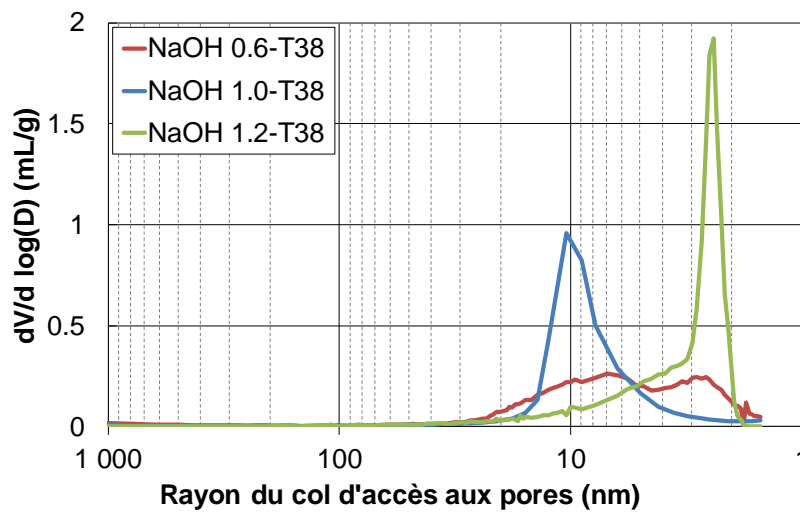


Figure III-6 : Répartition en taille de pores obtenue sur les Na-géopolymères (Tixosil® 38).

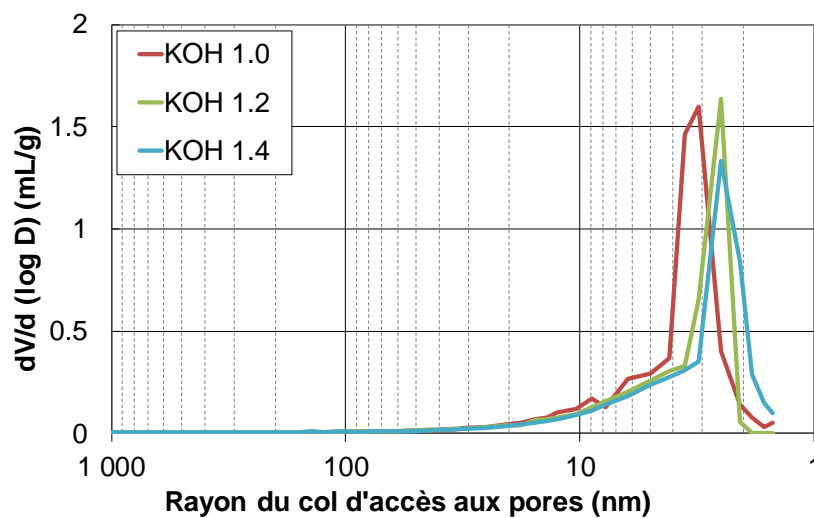


Figure III-7 : Répartition en taille de pores obtenue sur les K-géopolymères (Tixosil® 331).

## **f. Choix des formulations retenues**

Après analyse des répartitions en taille de pores obtenues par PIM, quatre formulations ont été retenues :

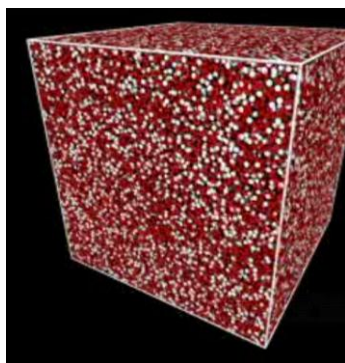
- Deux formulations avec un pic de porosité inférieur à 10 nm en diamètre et le plus petit possible. Pour cette gamme de pores, ce sont les formulations NaOH 1.2-T38 et KOH 1.4 qui ont été choisies, car ce sont les formulations présentant (i) le moins de porosité résiduelle autour du pic de porosité ; (ii) le diamètre de pores du pic de porosité le plus faible ( $\approx 5$  nm).
- Deux formulations avec un pic de porosité atteint pour un diamètre du col d'accès aux pores supérieur à 10 nm. Pour cette gamme de pores, ce sont les formulations NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38 qui ont été choisies, car ce sont les seules répondant à ce critère.

## 4) Matériaux vitreux : verres Vycor<sup>®</sup>

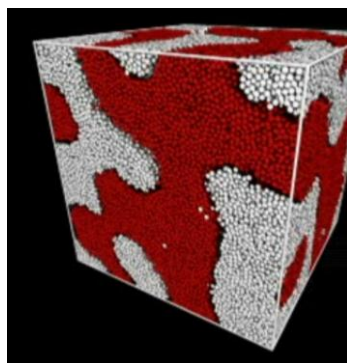
### a. Définition d'un verre Vycor<sup>®</sup>

Les verres Vycor<sup>®</sup> (VV) sont le deuxième type de matériau étudié avec une porosité monomodale et mésoporeuse. Les VV sont des verres silico-borates, composés à 96,3% de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 2,95% d'anhydride borique ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 0,5% d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et 0,04% d'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Usuellement, ces verres ont une porosité totale ouverte de l'ordre de 30% et des pores ayant des tailles contrôlées, de 2 nm à 200 nm (Albert, 2006 ; Schüth et al., 2002). Le processus de fabrication des VV peut être décomposé en trois étapes principales (Figure III-8) :

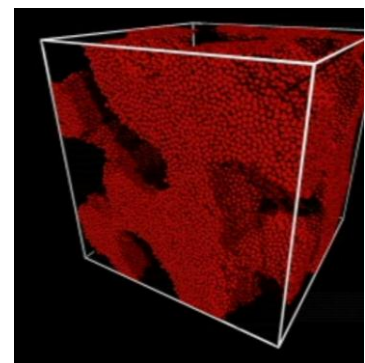
- Etape 1 : Fonte et mélange des différents composants ( $T \approx 1\,700\text{ K}$ ).
- Etape 2 : Descente et maintien de la température aux alentours de 800 K. A cette température le verre n'est pas encore figé, et une séparation des phases  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  s'opère.
- Etape 3 : Trempe du verre ramené à température ambiante dans une solution acide. Cette solution dissout la phase boratée, mais n'attaque pas la phase siliceuse.



Etape 1



Etape 2



Etape 3

*Figure III-8 : représentation schématique du processus de fabrication des verres Vycors.  
A partir de Gelb et Gubbin (1998).*

La taille des pores dépend :

- de la formulation du verre
- du temps de maintien du verre à 800 K (démixion des phases) (Gelb et Gubbins, 1998)
- du type d'attaque acide utilisée (espèce et concentration de l'acide, durée de l'attaque)

Suivant la démarche exposée dans le deuxième paragraphe, nous cherchons donc à obtenir des verres avec des pores compris entre 2 nm et 200 nm.

### **b. Formulations étudiées**

N'ayant pas les compétences ni le matériel nécessaire pour synthétiser en interne ce type de verres, les VV ont été fournis par la société VitraBio (Steinach, Allemagne). Etant donné la porosité totale des verres ( $\approx 40\%$ ) et la taille des pores, les verres fabriqués ne peuvent pas avoir une épaisseur excédant 2 mm. Les échantillons de VV se présentent donc sous la forme de membranes, de 25 mm de diamètre, et de 0,5 mm à 1,5 mm d'épaisseur. Le Tableau III-9 synthétise les caractéristiques des verres étudiés telles que proposées par le fournisseur. Elles seront vérifiées expérimentalement lors de notre étude.

Nom	VV-13	VV-15	VV-18	VV-55	VV-57	VV-105	VV-143
Taille de pore (nm)	12,73	14,57	18,10	54,86	57,43	105,43	143,06
Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	N/C	N/C	38,62	42,37	48,09	28,49	17,91
Quantité	9	7	9	7	2	11	5

*Tableau III-9 : Caractéristiques des membranes Trisoplac<sup>®</sup> (données fournisseur).*

**A retenir:**

Les matériaux étudiés ont été choisis en fonction de leur répartition en tailles de pores :

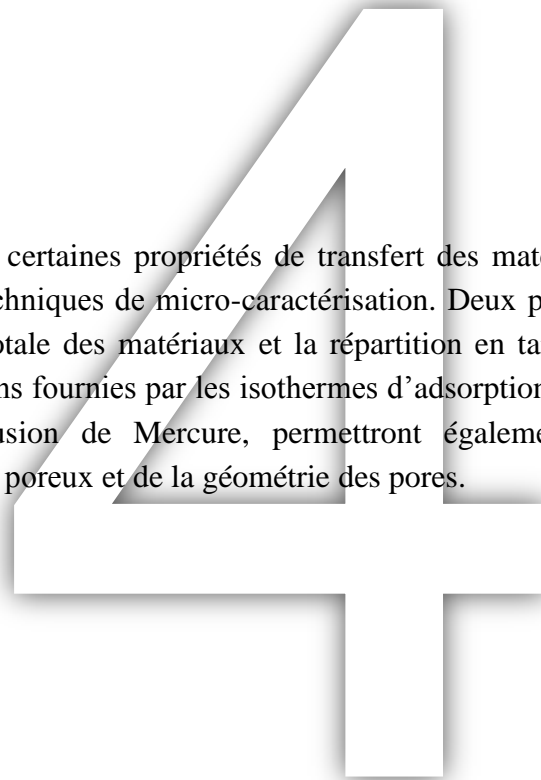
- Les matériaux cimentaires ont une répartition en taille de pores étendue et complexe pour des rayons de pores compris entre 1,5 nm et 300 nm.
- Les géopolymères présentent une répartition en taille de pores quasi-monomodale dans la gamme de pores 20 nm – 1,5 nm
- Les verres Vycor<sup>®</sup> ont une répartition en taille de pores monomodale. La taille des pores de leur réseau poreux varie selon la formulation, de 13 nm à 143 nm.

Dans cette partie, les éléments suivants de chaque type de matériau ont notamment été présentés :

- le mode de fabrication
- les caractéristiques géométriques des échantillons
- les particularités des réseaux poreux

La prochaine partie va s'attarder sur ce dernier point : un travail de caractérisation du réseau poreux des formulations étudiées est proposé.

# Micro-caractérisation des réseaux poreux



Dans cette partie, certaines propriétés de transfert des matériaux seront déterminées à l'aide de différentes techniques de micro-caractérisation. Deux paramètres principaux seront mesurés : la porosité totale des matériaux et la répartition en taille de pores de leur réseau poreux. Des informations fournies par les isothermes d'adsorption / désorption d'azote ou par Porosimétrie par Intrusion de Mercure, permettront également une caractérisation de l'agencement du réseau poreux et de la géométrie des pores.

## 1) Pâtes de ciment CEM V

Comme décrit précédemment, les pâtes de ciment sont des matériaux dont la porosité est complexe. Trois techniques de mesure des caractéristiques géométriques des réseaux poreux sont utilisées. Les résultats sont présentés formulation par formulation.

### a. Porosimétrie par intrusion d'eau

La porosimétrie par intrusion d'eau permet de déterminer la porosité ouverte totale accessible à l'eau. Les résultats obtenus sur les pâtes de ciments CEM V étudiées sont compilés dans le Tableau IV-1. Le paramètre de formulation, le rapport E/C, influence directement la valeur de la porosité totale : plus le rapport E/C est élevé, plus la porosité totale accessible à l'eau augmente. Ainsi, les pâtes de ciment étudiées ont une porosité totale relativement élevée, puisqu'elle varie entre 36% et pratiquement 50%.

	Formulation (rapport E/C)			
	0,35	0,40	0,45	0,50
Porosité accessible à l'eau (%)	36	40	45	48

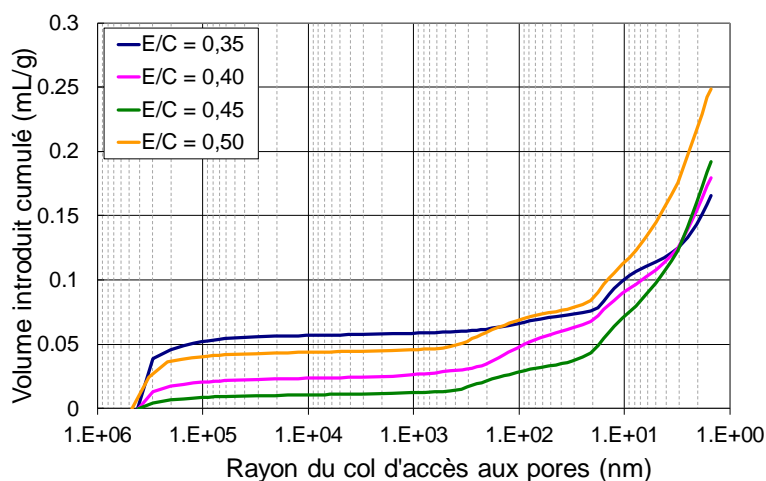
*Tableau IV-1 : Porosités accessibles à l'eau des pâtes de ciments CEM V.  
Données obtenues pour un séchage à 80°C.*

### b. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure, permet d'obtenir les données suivantes :

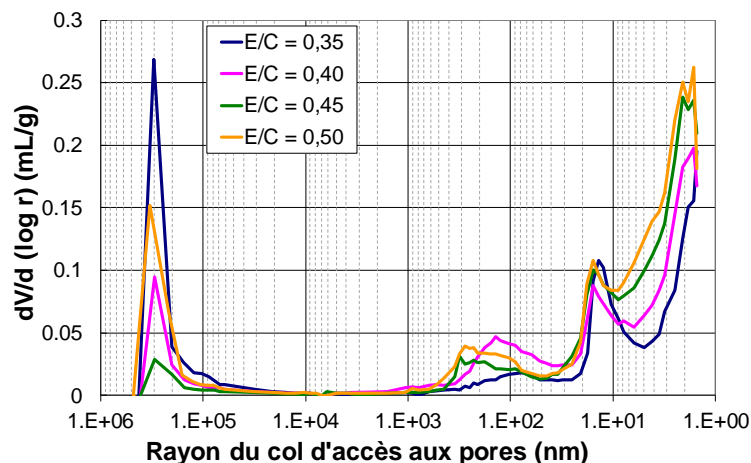
- Volume de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores.
- Répartition en taille des pores.

Pour les pâtes de ciment étudiées, ces données sont respectivement présentées dans la Figure IV-1 et la Figure IV-2.



*Figure IV-1 : Volume introduit de mercure en fonction du rayon des pores.  
Données obtenues sur pâtes de ciment CEM V.*



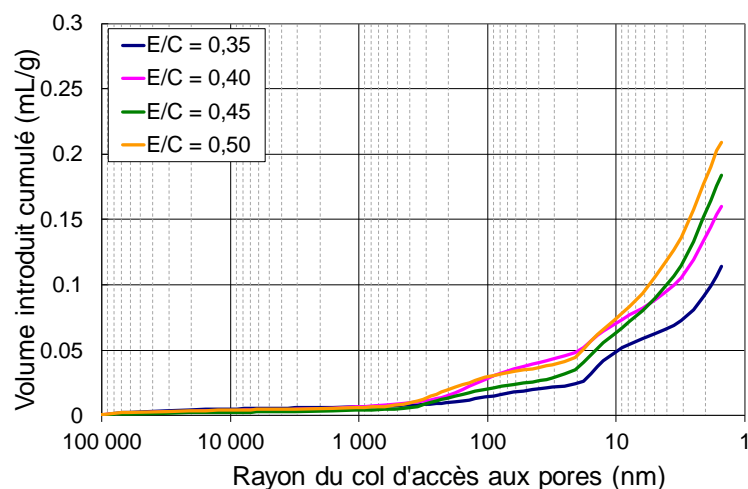


*Figure IV-2 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur pâtes de ciment CEM V.*

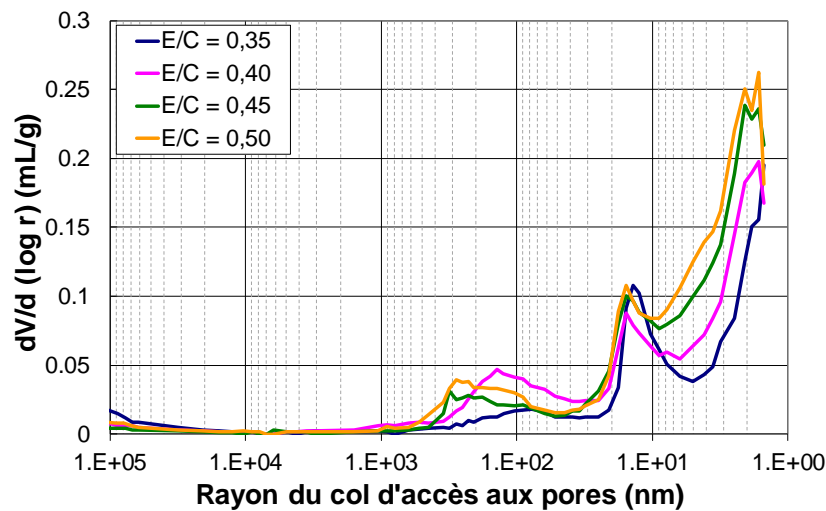
Un volume important de mercure est introduit entre 10  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Ce volume est dû à l'insertion de mercure dans des macro-fissures. Ces macro-fissures peuvent avoir trois origines :

- Retrait endogène, thermique, et de dessiccation de la pâte de ciment durcie.
- Carottage et sciage des échantillons lors de leur fabrication.
- Déshydratation dû à la lyophilisation des échantillons lors de leur préparation à l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure .

Ainsi, cette macro-fissuration n'étant pas représentative du matériau, le volume de mercure introduit pour des pores compris entre 100  $\mu\text{m}$  et 1 mm sera ramené à zéro. Cette remarque étant valable sur tous les matériaux de cette étude, les prochains résultats de porosimétrie par intrusion de mercure seront présentés après correction. Ceux-ci sont présentés dans la Figure IV-3 et la Figure IV-4.



*Figure IV-3 : Volume introduit corrigé de mercure en fonction du rayon des pores. Données obtenues sur pâtes de ciment CEM V.*



*Figure IV-4 : Répartition en taille de pores corrigée. Données obtenues sur pâtes de ciment CEM V.*

La Figure IV-3 est en accord avec les résultats de porosimétrie à l'eau obtenus précédemment : plus le rapport E/C augmente, plus la porosité totale accessible au mercure est importante. De plus, cette figure permet de quantifier le volume de mercure introduit dans les pores d'une taille donnée. Il est ainsi possible de dire que le rapport E/C a non seulement un impact sur la porosité totale, mais aussi sur la porosité partielle de chaque famille de pores. Cependant, il est utile de rappeler que l'attribution d'un volume de mercure introduit à un rayon de pore donné présente des limites. Notamment à cause de la géométrie des pores des matériaux cimentaires qui ne sont pas des cylindres parfaits, ou encore à cause de l'effet bouteille d'encre (Diamond, 2000).

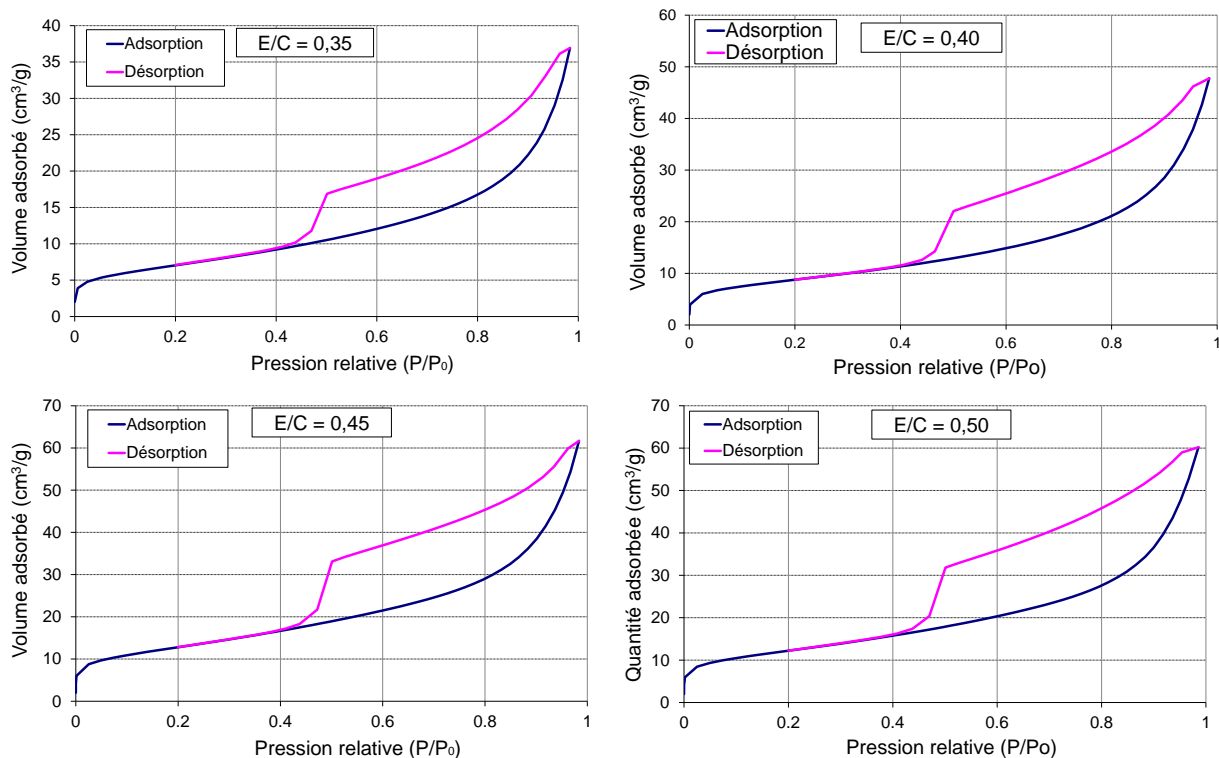
La répartition en taille de pores, tirée de l'exploitation de la Figure IV-3, est présentée dans la Figure IV-4. Cette dernière révèle que toutes les formulations de pâte de ciments présentent trois pics de porosité :

- Un pic situé à environ 200 nm.
- Un pic situé à environ 20 nm.
- Un pic situé à environ 2 nm.

Ainsi, les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure ont permis d'identifier les pics de porosité des pâtes de ciment étudiées, et de quantifier l'impact du rapport E/C sur la quantité de chaque famille de pores en présence.

### **c. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote**

Les essais d'adsorption/désorption d'azote effectués sur les matériaux cimentaires permettent de définir la répartition en taille de pores, calculée par application des modèles BET et BJH définis dans la deuxième partie. L'analyse des isothermes de sorption / désorption de la Figure IV-5 permet également de définir le réseau poreux des pâtes de ciment comme présentant des mésopores en interconnexion. Cette affirmation est argumenté par la présence d'une hystérésis de désorption mixte de type H2-H3 (Rouquerol et al., 2008).



*Figure IV-5 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote obtenues sur pâtes de ciment CEM V.*

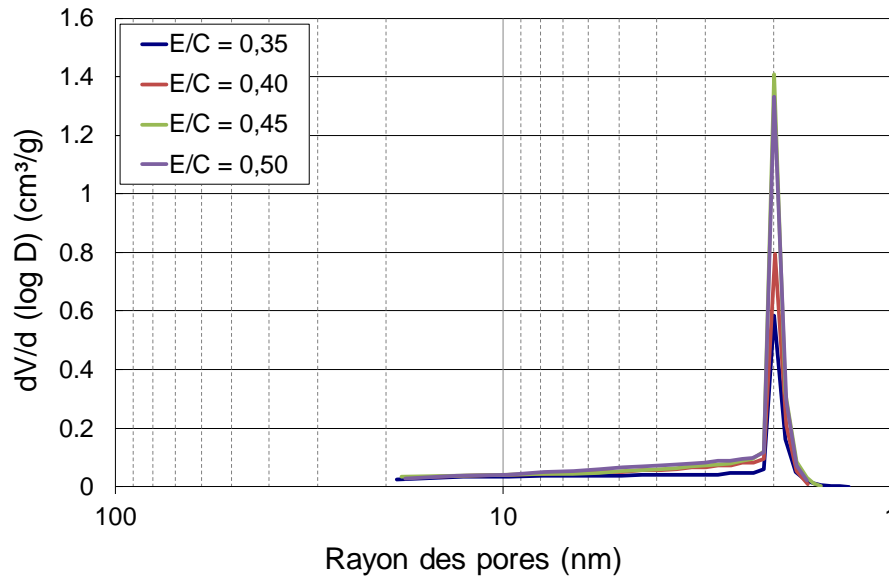
Le traitement des données par le modèle BJH permet d'obtenir la répartition en taille des pores dont le rayon est compris entre 1,5 nm et 20 nm. Les données présentées sur la Figure IV-6 indiquent clairement la présence d'un pic de porosité pour des pores de 2 nm de rayon, et l'absence de porosité pour des pores de rayon compris entre 7 et 19 nm. Cette absence de porosité dans la gamme de pore 7-19 nm est en contradiction avec les mesures obtenues par PIM.

Cette différence s'explique par deux facteurs :

- La répartition en taille de pores obtenue par essai d'adsorption / désorption d'azote a un domaine de validité théorique compris entre 1 nm et 20 nm. Cependant, les mesures effectuées entre 15 nm et 20 nm sont en limite du domaine de validité de la technique et peuvent présenter des erreurs de mesures importantes (Rouquerol et al., 2008).
- La répartition en taille de pores obtenue par PIM pour les pores compris entre 20 nm et 1,5 nm de rayon correspond à des pressions exercées élevées (de 50 à 420 MPa) qui endommagent la microstructure. De plus, pour les tailles de pores concernées, l'effet bouteille d'encre devient élevé (Diamond, 2000).

En conséquence, les mesures de répartition en taille de pores obtenues par PIM pour des pores ayant un rayon compris entre 10 nm et 20 nm seront privilégiées.

Les répartition en taille de pores obtenues par essai d'adsorption / désorption permettent-elles de mieux définir la porosité pour des pores d'un rayon inférieur à 10 nm.



*Figure IV-6 : Répartition en taille de pore obtenue sur pâtes de ciment CEM V par adsorption/désorption d'azote.*

### A retenir :

Pâtes de ciment CEM V				
Forme géométrique	Cylindres			
	Diamètres : 4 cm Épaisseur : 2 cm			
Formulation	E/C			
	0,35	0,40	0,45	0,50
Porosité accessible à l'eau (%)	36	40	45	48
Type de répartition en taille de pores	complexe			
Rayon des pores du pic de porosité	Pic 1 : 200 nm			
	Pic 2 : 15 nm			
	Pic 3 : 1,5 nm			
Proportion du volume total de mercure introduit correspondant au pic de porosité	Pic 1 ( $r > 40$ nm) $\approx$ 15%			
	Pic 2 ( $40$ nm $< r < 6$ nm) $\approx$ 29%			
	Pic 3 ( $r < 6$ nm) $\approx$ 59%			

*Tableau IV-2 : Récapitulatif des mesures de micro caractérisation obtenues sur les pâtes de ciment CEM V.*

## 2) Géopolymères

Bien qu'ayant fait l'objet de mesures préliminaires, présentées dans le troisième chapitre, les géopolymères fabriqués pour ces travaux ont vu leur réseau poreux caractérisé une seconde fois. Le but est de définir la géométrie du réseau poreux des matériaux fabriqués, et de souligner une éventuelle différence par rapport à la géométrie du réseau poreux initialement visée. De plus, ces mesures ont été réalisées sur des échantillons témoins qui ont subi les mêmes conditions de cure et le même temps de maturation que les échantillons dont le coefficient de diffusion a été mesuré, ceci afin de s'assurer que leur réseau poreux mesuré soit le même.

### a. Porosimétrie par intrusion d'eau

Le Tableau IV-3 permet de se renseigner sur la porosité totale accessible à l'eau des géopolymères fabriqués. Il apparaît que les paramètres de formulations ont un faible impact sur la porosité mesurée des géopolymères. Tous ont une porosité comprise entre 48% et 52%.

	Formulation			
	NaOH 1.0	NaOH 1.0-T38	NaOH 1.2-T38	KOH 1.4
Porosité accessible à l'eau (%)	49	49	52	48

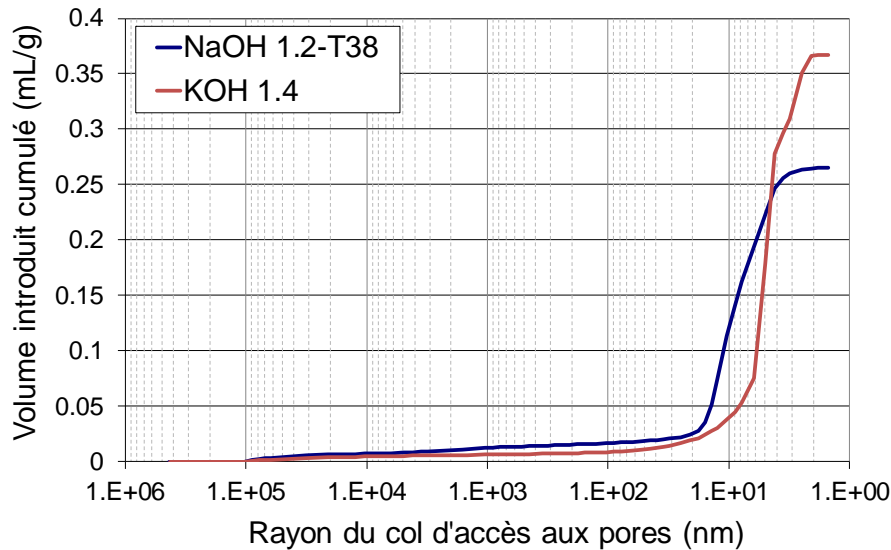
*Tableau IV-3 : Porosités accessibles à l'eau des géopolymères. Données obtenues pour un séchage à 80°C.*

### b. Formulation présentant un pic de porosité inférieur à 10nm : NaOH 1.2-T38 et KOH 1.4.

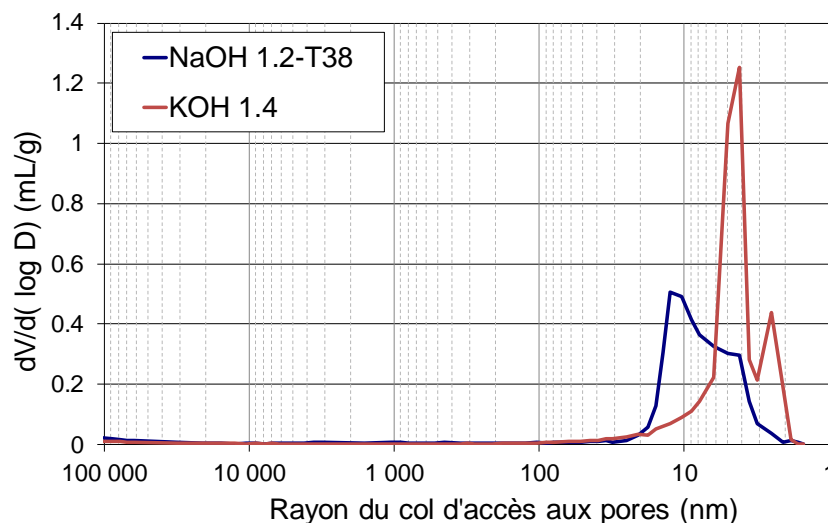
#### Porosimétrie par intrusion de mercure :

L'analyse des données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure révèle que la formulation KOH 1.4 fabriquée présente un pic de porosité présent aux mêmes tailles de pores que décrit dans la troisième partie. A savoir, que cette formulation a 87% de sa porosité accessible au mercure pour des pores d'un rayon inférieur à 9 nm (Figure IV-7). Cependant, il faut remarquer que ce pic de porosité ne présente plus un caractère monomodal mais bi-modal.

La formulation NaOH 1.2-T38 a, elle, un pic de porosité décalé par rapport au pic de porosité initialement visé : 54% de sa porosité accessible au mercure concerne des pores de taille inférieure à 10 nm (Figure IV-7). De plus, la Figure IV-8 révèle que le pic de porosité est compris entre 3 nm et 20 nm, alors qu'il devait être initialement compris entre 2 nm et 5 nm.



*Figure IV-7 : Volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores. Données obtenues sur géopolymères.*



*Figure IV-8 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur géopolymères.*

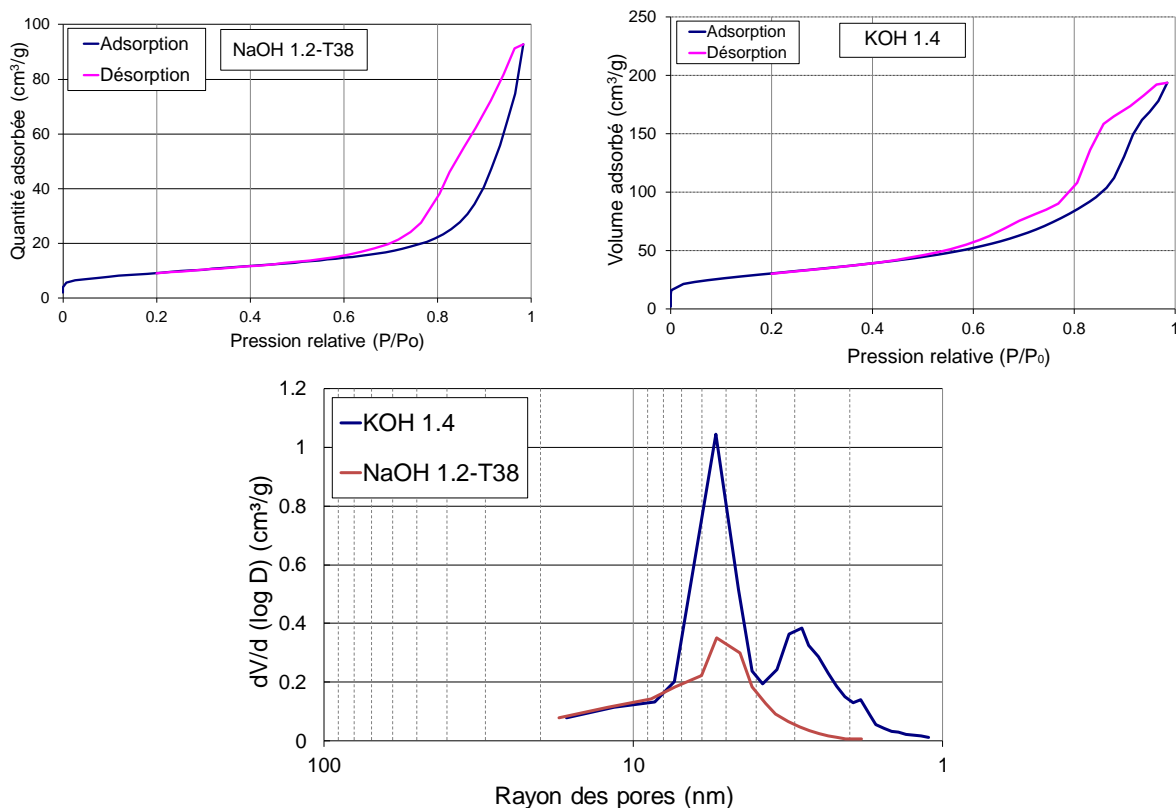
#### Exploitation des isothermes d'adsorption / désorption de di-azote

Il est difficile de tirer des informations précises de l'analyse des isothermes d'adsorption / désorption car ce sont des isothermes composites de type II et IV. Néanmoins, la présence d'une boucle d'hystérésis permet de définir la présence de mésoporosité dans ces formulations de géopolymères.

Malgré tout, la répartition en taille de pores obtenue par traitement des isothermes de sorption/désorption (Figure IV-9) confirme, pour la formulation KOH 1.4 les informations obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure : le pic de porosité est compris entre 2 et 8 nm de rayon de pores. La répartition en taille de pores obtenue sur la formulation NaOH 1.2-T38 confirme bien que le pic de porosité de cette formulation commence à 4 nm de rayon de pores. Cependant, d'après la répartition en taille de pores obtenue par BJH, ce pic décroît dès 7 nm de rayon de pores, ce qui est en contradiction avec les données obtenues par

porosimétrie par intrusion de mercure. Etant donné que le modèle BJH atteint sa limite de validité pour 10 nm – 20 nm de rayon de pores, les résultats de la porosimétrie par intrusion de mercure seront préférés dans ce domaine de valeur de pores.

Malgré l'écart dans les répartitions en taille de pore visées pour les formulations NaOH 1.2-T38 et KOH 1.4, et la perte leur caractère quasi-monomodal, ces formulations présentent tout de même une répartition en taille de pore intéressante. La formulation KOH 1.4 a plus de 87% de sa porosité composée de pores de rayon inférieur à 9 nm, et la formulation NaOH 1.2-T38 a plus 85% de sa porosité composée de pores inférieur à 20 nm.



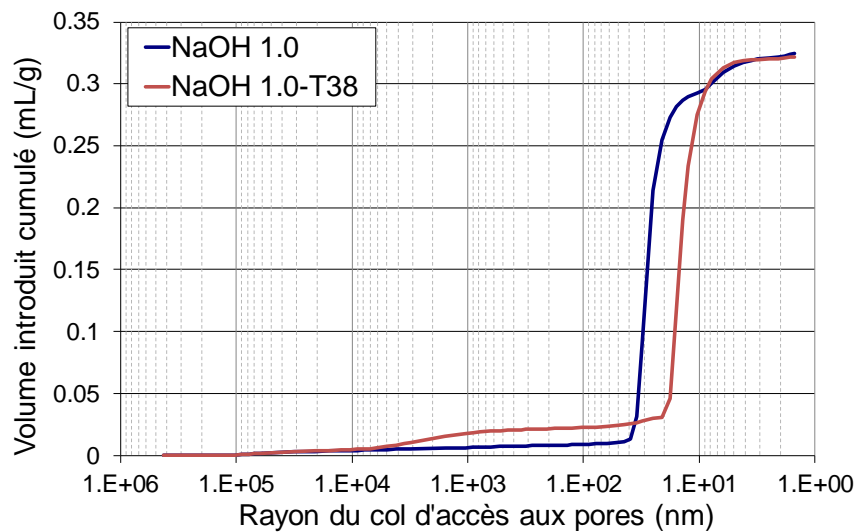
*Figure IV-9 : Données obtenues par essai de sorption-désorption de diazote. En haut : isothermes de sorption/désorption. En bas : répartition en taille de pores obtenue par application du modèle BJH.*

### **c. Formulation présentant un pic de porosité supérieur à 10nm : NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38.**

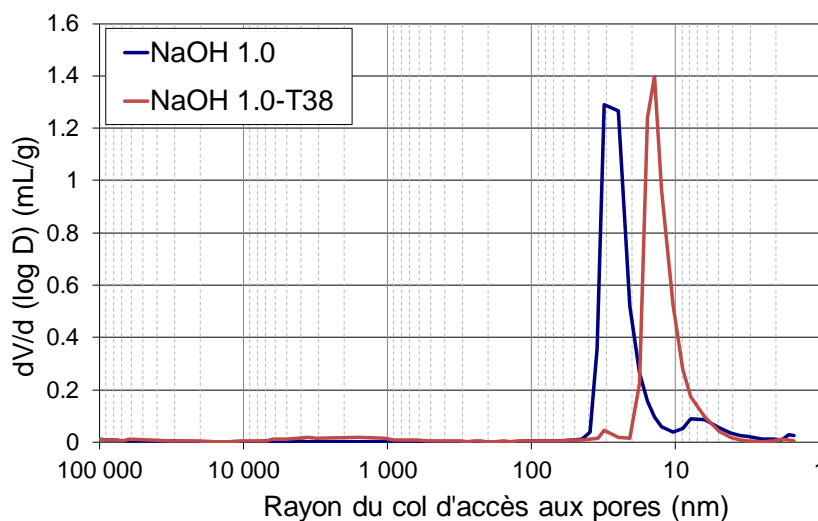
#### Porosimétrie par intrusion de mercure :

Les données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure confirment la porosité attendue de la formulation NaOH 1.0-T38, telle que décrite dans la troisième partie : son pic de porosité se présente bien à 10 nm de rayon de pores. De plus, 85% de la porosité accessible au mercure se trouve être pour des pores de rayon entre 10 nm et 20 nm (Figure IV-10).

Concernant la formulation NaOH 1.0, le pic de porosité se place entre 20 nm et 30 nm de rayon de pores (Figure IV-11). Mais cette formulation garde 82% de sa porosité accessible au mercure pour des pores de rayon compris entre 10 nm et 40 nm.



*Figure IV-10 : Volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores. Données obtenues sur géopolymères.*

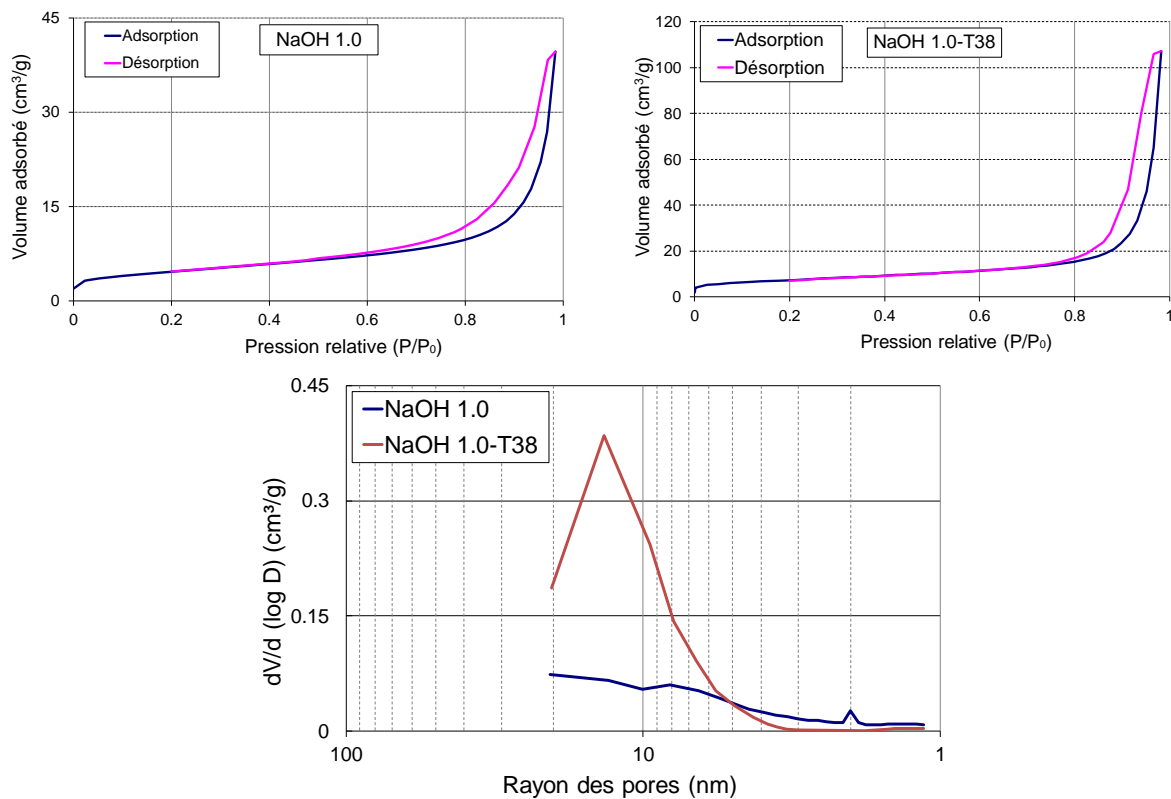


*Figure IV-11 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur géopolymères.*

#### Exploitation des isothermes d'adsorption / désorption de di-azote

La Figure IV-12 montre que les formulations NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38 présentent des isothermes d'adsorption / désorption de diazote de type II. Cela traduirait l'absence de mésopores dans ces formulations. Cependant, l'apparition d'une petite boucle d'hystérésis présentant un palier de désaturation révèle la présence de pores ayant des tailles à la limite du domaine mésopores / macropores.





*Figure IV-12 : Données obtenues par essai de sorption-désorption de diazote. En haut : isothermes de sorption/désorption. En bas : répartition en taille de pores obtenue par application du modèle BJH.*

La répartition en taille de pores obtenue par BJH ne révèle rien concernant la formulation NaOH 1.0. Ceci confirme les données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure : le pic de porosité, s'il existe, est bien supérieur à des pores de 20 nm de rayon.

Les données obtenues par BJH confirment aussi la répartition en taille de pores obtenue sur NaOH 1.0-T38 : le pic de porosité se situe entre 10 nm et 20 nm de rayon de pores. L'on peut aussi noter que le pic de porosité « résiduel » compris entre 10 nm et 1 nm de rayon de pore a la même allure sur les données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure, que sur les données obtenues par adsorption/désorption d'azote. Cette similitude valide les mesures de répartitions en taille de pore obtenues sur cette formulation, par les deux techniques différentes.

Ainsi, il apparaît que ces deux formulations ont une répartition en taille de pore mesurée qui varie légèrement de celle initialement visée, mais qui reste dans le même ordre de grandeur.

**A retenir :**

<b>Géopolymères</b>				
<b>Forme géométrique</b>	Cylindres Diamètres : 4 cm Epaisseur : 2 cm			
<b>Formulation</b>	NaOH 1.0	NaOH 1.0- T38	NaOH 1.2- T38	KOH 1.4
<b>Porosité accessible à l'eau (%)</b>	49	49	52	48
<b>Type de répartition en taille de pores</b>	quasi-monomodale			
<b>Rayon des pores du pic de porosité</b>	10 à 40 nm	10 à 20 nm	3 à 20 nm	2 à 9 nm
<b>Proportion du volume total de mercure introduit correspondant au pic de porosité</b>	82%	85%	90%	87%

*Tableau IV-4 : Récapitulatif des mesures de micro caractérisation obtenues sur les géopolymères.*

### 3) Verres Vycor<sup>®</sup>

Les mesures effectuées dans ce paragraphe ont pour but de vérifier les valeurs de la taille de pores et des porosités annoncées par le fournisseur des membranes. Pour faciliter l'exploitation des données expérimentales obtenues, les résultats seront regroupés par formulations présentant des pores de taille similaire.

#### a. Porosimétrie par intrusion d'eau

Les verres Vycor<sup>®</sup> ont des porosités accessibles à l'eau importantes : ces dernières varient de 48% à 62% (Tableau IV-5). La taille des pores des membranes ne semble pas avoir un impact sur la porosité : quand la taille des pores varie de 13 nm à 143 nm, la porosité mesurée varie de 57% à 62%.

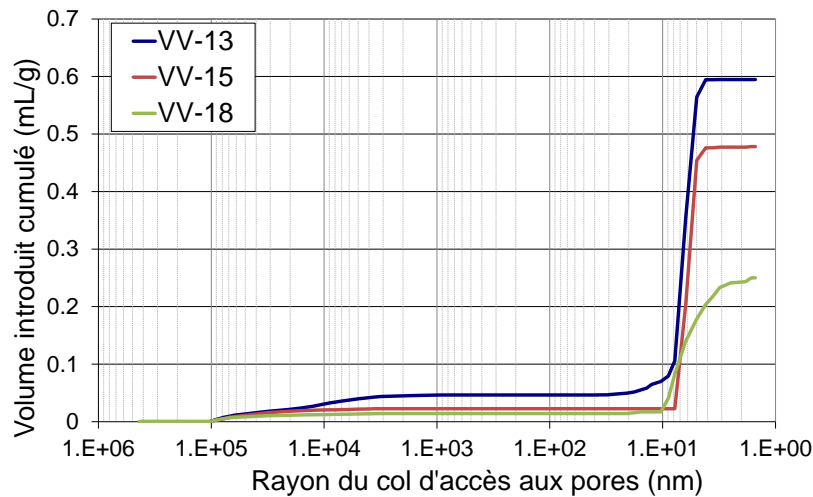
	Formulation						
	VV-13	VV-15	VV-18	VV-55	VV-57	VV-105	VV-143
<b>Porosité totale accessible à l'eau (%)</b>	57	56	48	57	58	57	62

*Tableau IV-5 : Porosités accessibles à l'eau des verres Vycor<sup>®</sup>. Données obtenues pour un séchage à 80°C.*

#### b. Microstructure des VV-13, VV-15, VV-18.

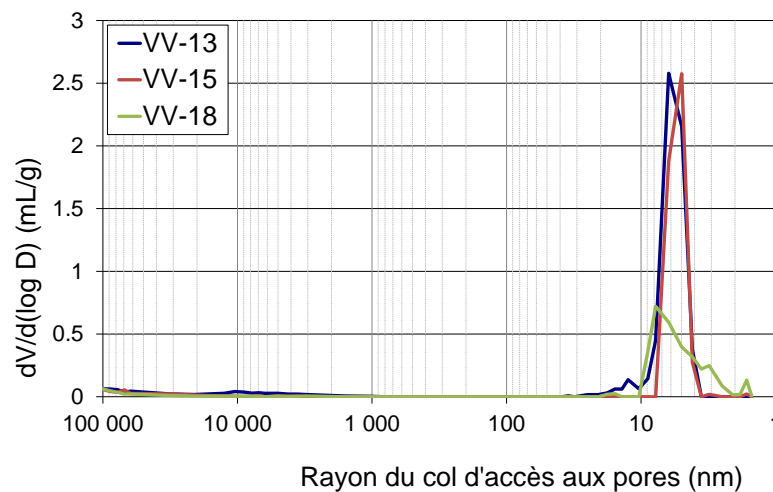
##### Porosimétrie par intrusion de mercure

Les informations données par les Figure IV-13 et Figure IV-14 sont similaires pour les trois formulations. La quasi-totalité du mercure est introduite dans les pores ayant des rayons correspondants aux valeurs fournies par le fabricant. D'après les mesures réalisées, la formulation VV-13, fournie pour avoir des pores de 13 nm de diamètre, présente un pic de porosité pour des rayons de 6 nm, ce qui est en très bonne adéquation avec les caractéristiques fournies par le fabricant. La formulation VV-15 a un pic de porosité pour des pores de rayon de 5 nm et la quasi-totalité du mercure est introduit dans les pores de 5 nm à 8 nm de rayon : les mesures effectuées sont aussi en bonne adéquation avec les caractéristiques du fournisseur. Par contre, la formulation VV-18 présente des divergences avec les données du fabricant. En effet, bien que le pic de porosité soit présent pour les pores de 8 nm de rayon, la répartition en taille de pores de cette formulation n'est pas aussi fine que les deux précédentes (Figure IV-14). Ainsi, sur la Figure IV-13, il apparaît que 75% du mercure est introduit dans les pores de 4 à 10 nm de rayon. Pour cette dernière formulation, la taille maximale des pores est bien de 18 nm de diamètre, mais la répartition en taille de pores n'est pas centrée sur cette valeur : il y a présence de porosité résiduelle jusqu'à des pores de 1,5 nm de rayon.



*Figure IV-13 : Volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores.*

*Données obtenues sur Verres Vycor<sup>®</sup>.*

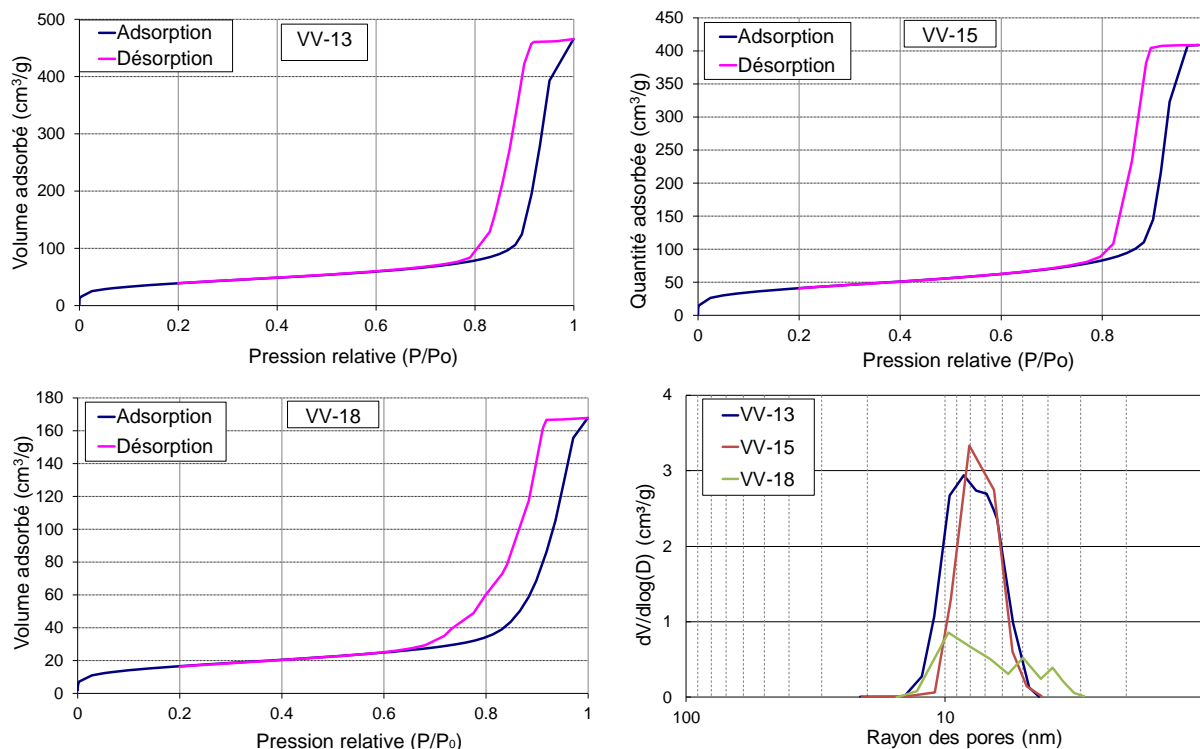


*Figure IV-14 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur verres Vycor<sup>®</sup>.*

#### Exploitation des isothermes d'adsorption / désorption de di-azote

Les isothermes d'adsorption / désorption de di-azote obtenues sur les VV-13, VV-15, VV-18 sont toutes les trois des isothermes de type IV quasi parfaites : cela traduit la présence de mésopores dans ces matériaux. La répartition en taille de pores est d'autant plus monomodale que les pentes d'adsorption et de désorption sont importantes, dans le domaine  $P/P_0 = \{0,8;1\}$ .

Les répartitions en taille de pores obtenues par BJH confirment celles obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure IV-15), les mêmes tendances et les mêmes valeurs de rayons de pores sont observées.

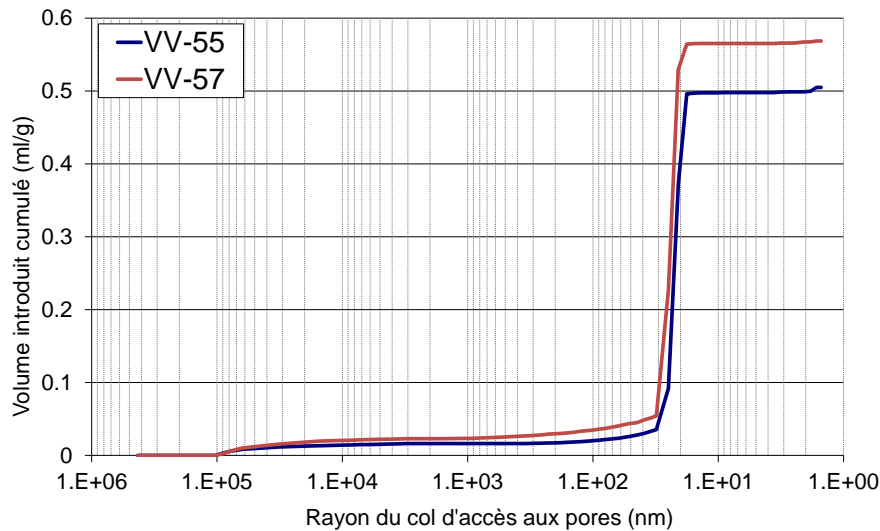


*Figure IV-15 : Données obtenues par essai de sorption-désorption de diazote. A gauche et en haut à droite : isothermes de sorption/désorption. En bas à droite : répartition en taille de pores obtenue par application du modèle BJH.*

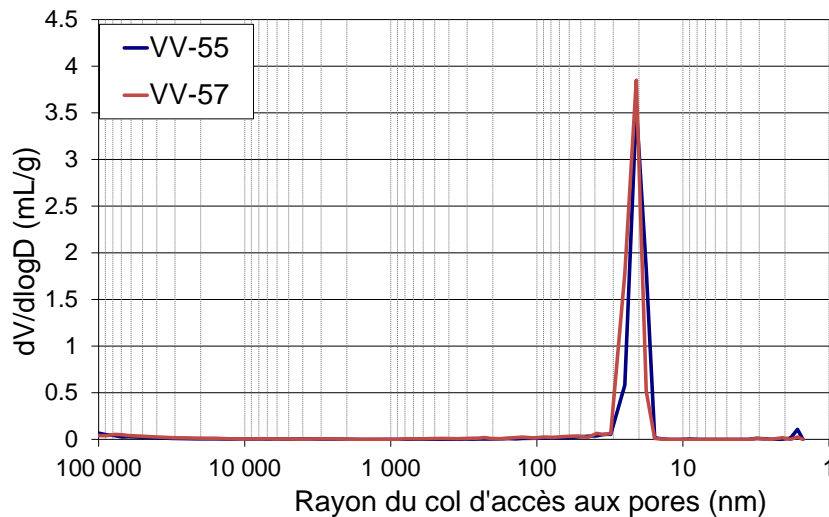
### c. Microstructure des VV-55, VV-57.

#### Porosimétrie par intrusion de mercure :

Les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure mettent en évidence le caractère monomodal de ces formulations : 90% du volume de mercure a été introduit dans des pores dont le rayon est compris entre 20 nm et 30 nm. Cela se traduit pour les deux formulations par la présence de pic de porosité sur la Figure IV-17 à ces mêmes valeurs de rayon de pores. Ainsi, d'après les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure, ces deux formulations ont des pores dont le diamètre est compris entre 40 nm et 60 nm : les valeurs de diamètres de pores fournis par le fabricant de ces membranes sont confirmées.



*Figure IV-16 : Volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores. Données obtenues sur verres Vycor<sup>®</sup>.*

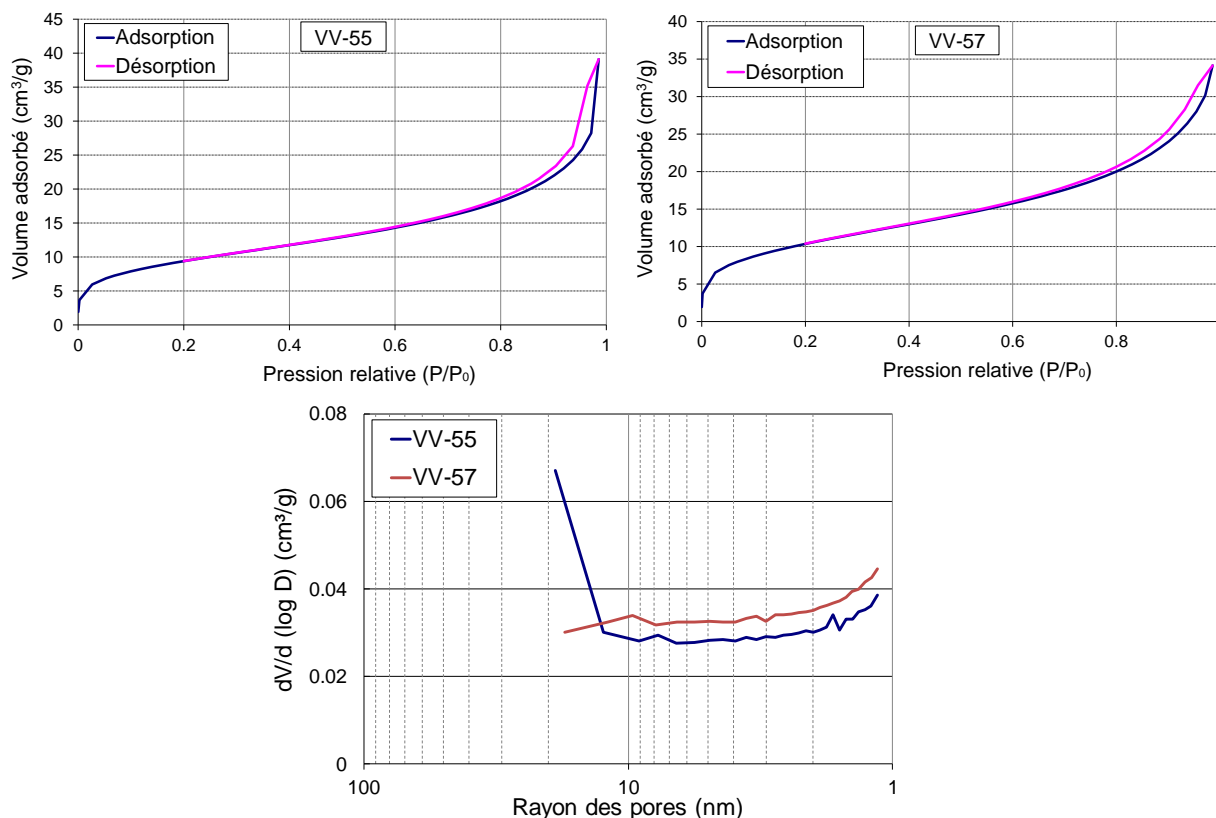


*Figure IV-17 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur verres Vycor<sup>®</sup>.*

#### Exploitation des isothermes d'adsorption/désorption de di-azote.

Les isothermes d'adsorption / désorption obtenues sur ces formulations sont de type II et ne présentent quasiment pas de boucle d'hystérésis. Ainsi, il est mis en évidence l'absence de mésopore.

La répartition en taille de pores obtenue par le modèle BJH ne présente aucun pic de porosité dans le domaine des pores ayant un rayon compris entre 1 nm et 20 nm : cela traduit l'absence de pore de cette taille, et confirme les données de porosimétrie par intrusion de mercure.



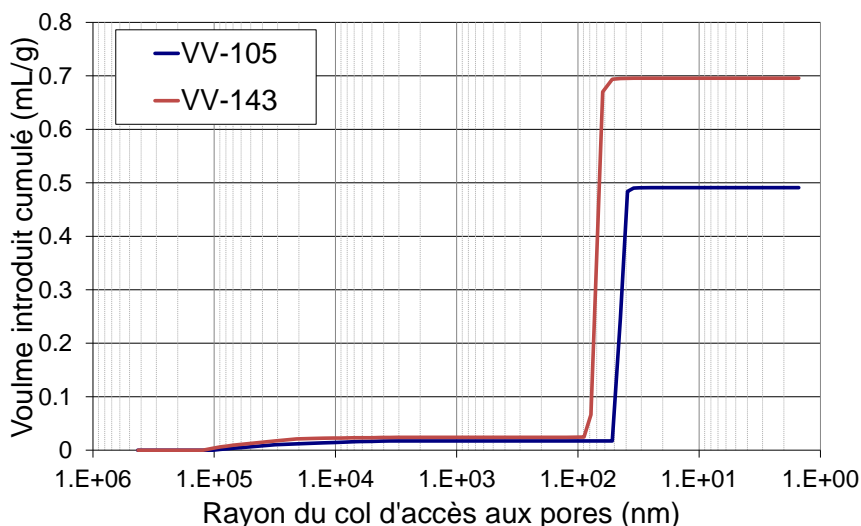
*Figure IV-18 : Données obtenues par essai de sorption-désorption de diazote. En haut : isothermes de sorption/désorption. En bas : répartition en taille de pores obtenue par application du modèle BJH.*

#### **d. Microstructure des VV-105, VV-143.**

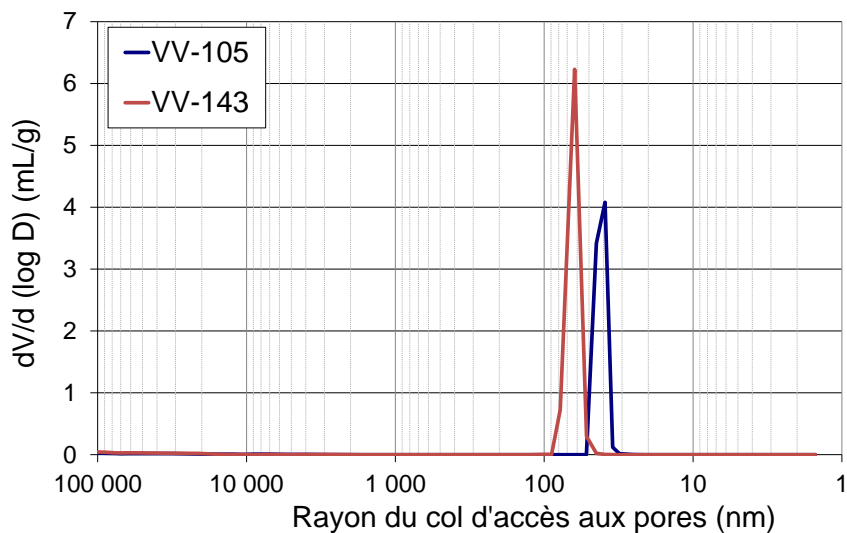
##### Porosimétrie par intrusion de mercure

95% du volume de mercure introduit dans la formulation VV-105 l'est dans des pores de rayon compris entre 40 nm et 53 nm (Figure IV-19). Cela se traduit dans la Figure IV-20 par la présence d'un pic de porosité unique à ces mêmes valeurs. Ainsi, la formulation VV-105 a des pores d'un diamètre compris entre 80 et 106 nm.

La formulation VV-143 présente la même tendance : la Figure IV-20 indique la présence d'un pic de porosité étroit et prononcé pour des pores d'environ 60 nm de rayon. La Figure IV-19 permet de quantifier la porosité de ce pic : 97% du volume de mercure s'est introduit dans les pores de 50 à 90 nm de rayon. Ainsi, ces formulations sont monomodales.



*Figure IV-19 : Volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores. Données obtenues sur verres Vycor<sup>®</sup>.*

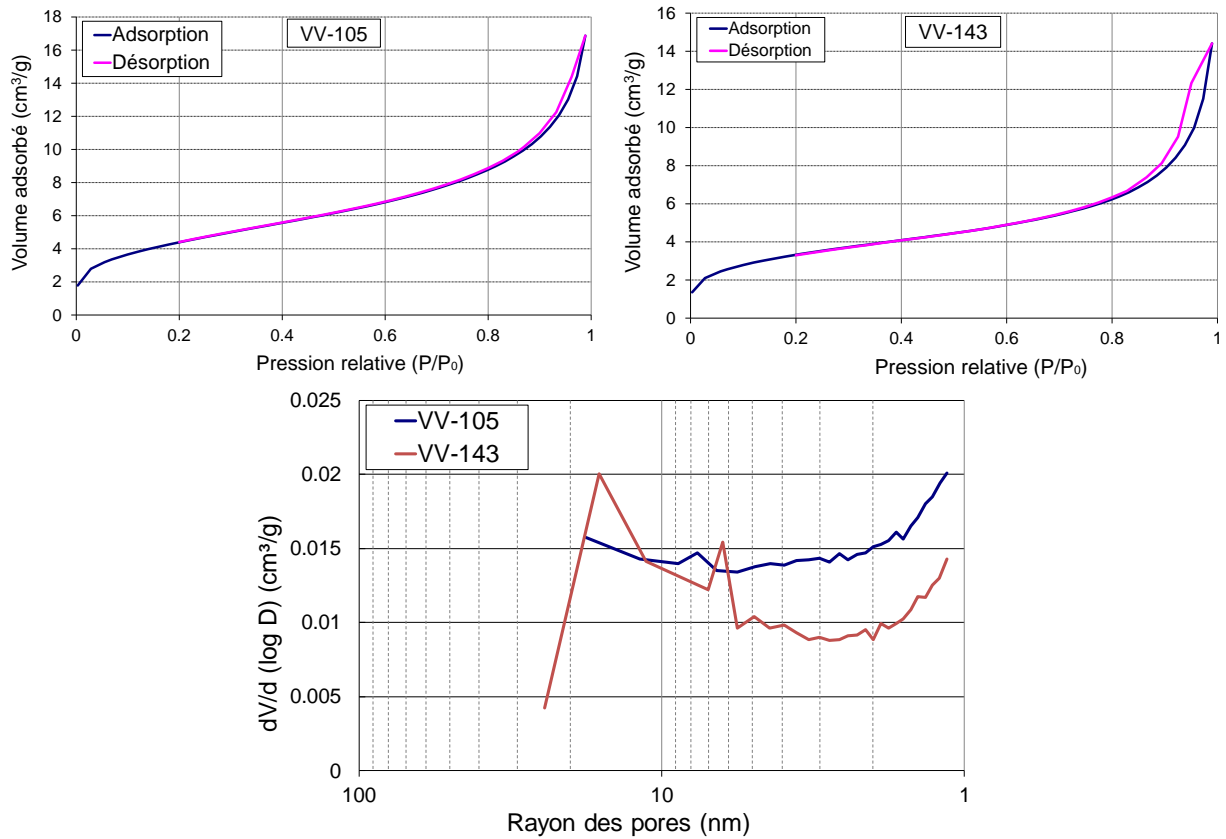


*Figure IV-20 : Répartition en taille de pores. Données obtenues sur verres Vycor<sup>®</sup>.*

#### Exploitation des isothermes d'adsorption/désorption de di-azote.

Les isothermes obtenues sur ces formulations sont semblables à celles obtenues sur les formulations précédentes (VV-55 et VV-57) : la répartition en taille de pores obtenue par application de la méthode BJH sur les formulations VV-105 et VV-143 ne présente aucun pic de porosité. Les quelques pics présents sur la Figure IV-21 peuvent être assimilés au « bruit de fond » mesuré étant donné la très faible valeur du terme  $dV/d \log(D)$ . Les essais d'adsorption / désorption de di-azote mettent donc en évidence l'absence de mésoporosité dans ces formulations.





*Figure IV-21 : Données obtenues par essai de sorption-désorption de diazote. En haut : isothermes de sorption/désorption. En bas : répartition en taille de pores obtenue par application du modèle BJH.*

**A retenir :**

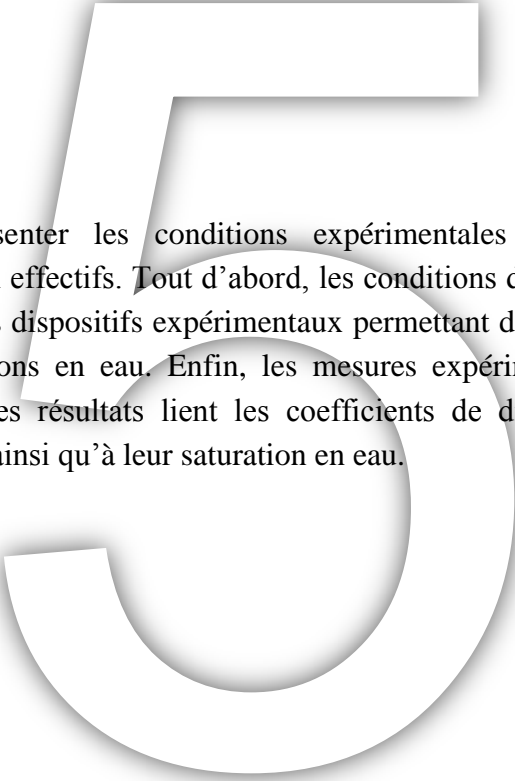
<b>Verres Vycor®</b>							
<b>Forme géométrique</b>	Membranes Diamètre : 25 mm Épaisseur : ≈1 mm						
<b>Formulation</b>	VV						
	13	15	18	55	57	105	143
<b>Porosité accessible à l'eau (%)</b>	57	56	48	57	58	57	62
<b>Type de répartition en taille de pores</b>	monomodale						
<b>Rayon des pores du pic de porosité</b>	6 nm	7 nm	4 à 10 nm	20 à 30 nm	20 à 30 nm	40 à 53 nm	50 à 90 nm
<b>Proportion du volume total de mercure introduit correspondant au pic de porosité</b>	92%	95%	75%	90%	90%	95%	97%

*Tableau IV-6 : Récapitulatif des mesures de micro caractérisation obtenues sur les verres Vycor®*

Cette partie a permis de présenter, pour chacun, les répartitions en taille de pores et les porosités totales des matériaux étudiés. Ces informations sont essentielles à la bonne compréhension des mécanismes de diffusion et de saturation d'eau.

Dans la prochaine partie, les protocoles expérimentaux relatifs aux mesures des coefficients de diffusion et aux mesures de saturation en eau seront présentés. Les résultats expérimentaux rattachés seront donnés, et mis en corrélation avec les répartitions en taille de pores précédemment mesurées.

# Mesures expérimentales des coefficients de diffusion



Cette partie va présenter les conditions expérimentales relatives à la mesure des coefficients de diffusion effectifs. Tout d'abord, les conditions de stockage des matériaux sont exposées, et ensuite les dispositifs expérimentaux permettant de mesurer les coefficients de diffusion et les saturations en eau. Enfin, les mesures expérimentales résultantes sont présentées et analysées. Ces résultats lient les coefficients de diffusion mesurés à l'HR de stockage des matériaux, ainsi qu'à leur saturation en eau.

## 1) Conditions de stockage des matériaux

La deuxième partie a montré que la quantité d'eau à l'intérieur du réseau poreux des matériaux représente un facteur de premier ordre sur le coefficient de diffusion mesuré. Ainsi, il est nécessaire pour nos travaux d'avoir des matériaux avec un panel de saturation en eau le plus large possible. Pour cela, les matériaux étudiés sont mis à différentes ambiances de conditionnement.

### a. Création d'une gamme d'Humidité Relatives de stockage

Afin de créer le panel d'état de saturation en eau le plus large possible, les HR de stockage employées s'étalent de 3% à 100%. Ces HR sont fixées grâce à l'emploi de solutions salines sursaturées (Tableau V-1).

#### Solutions salines sursaturées

Pour une température donnée, et par équilibre de solubilité, une solution saline sursaturée en sels va maintenir à son interface liquide / air, une HR précise dans l'air (Greenspan, 1977). En employant une armoire étanche, avec une partie de cette armoire comprenant une solution saline sursaturée, c'est l'HR de tout l'air contenu dans l'armoire étanche qui est fixé. Pour une température donnée, la valeur de cette HR varie selon le sel utilisé. Dans ces travaux, les HR varient de 3%, à 100%, en ayant des HR intermédiaires les plus régulières possibles. Les sels employés dans cette étude, ainsi que les HR imposées, sont décrits dans le Tableau V-1.

Sel	Humidité Relative à 20°C
Eau pure	100%
Sulfate de Potassium (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	97%
Nitrate de Potassium (KNO <sub>3</sub> )	94,6%
Chlorure de Potassium (KCl)	85,11%
Chlorure de Sodium (NaCl)	75,47%
Iodure de Potassium (KI)	69,9%
Nitrate de Magnésium (Mg(NO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> ·6H <sub>2</sub> O)	54%
Carbonate de potassium (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	43,16%
Chlorure de Magnésium (MgCl <sub>2</sub> )	33,07%
Acétate de potassium (KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	23,11%
Chlorure de lithium (LiCl)	11,31%
Gel de Sicile	3%

*Tableau V-1 : Sels utilisés pour fixer les HR étudiées. (Greenspan, 1977)*

#### Convection forcée et convection naturelle

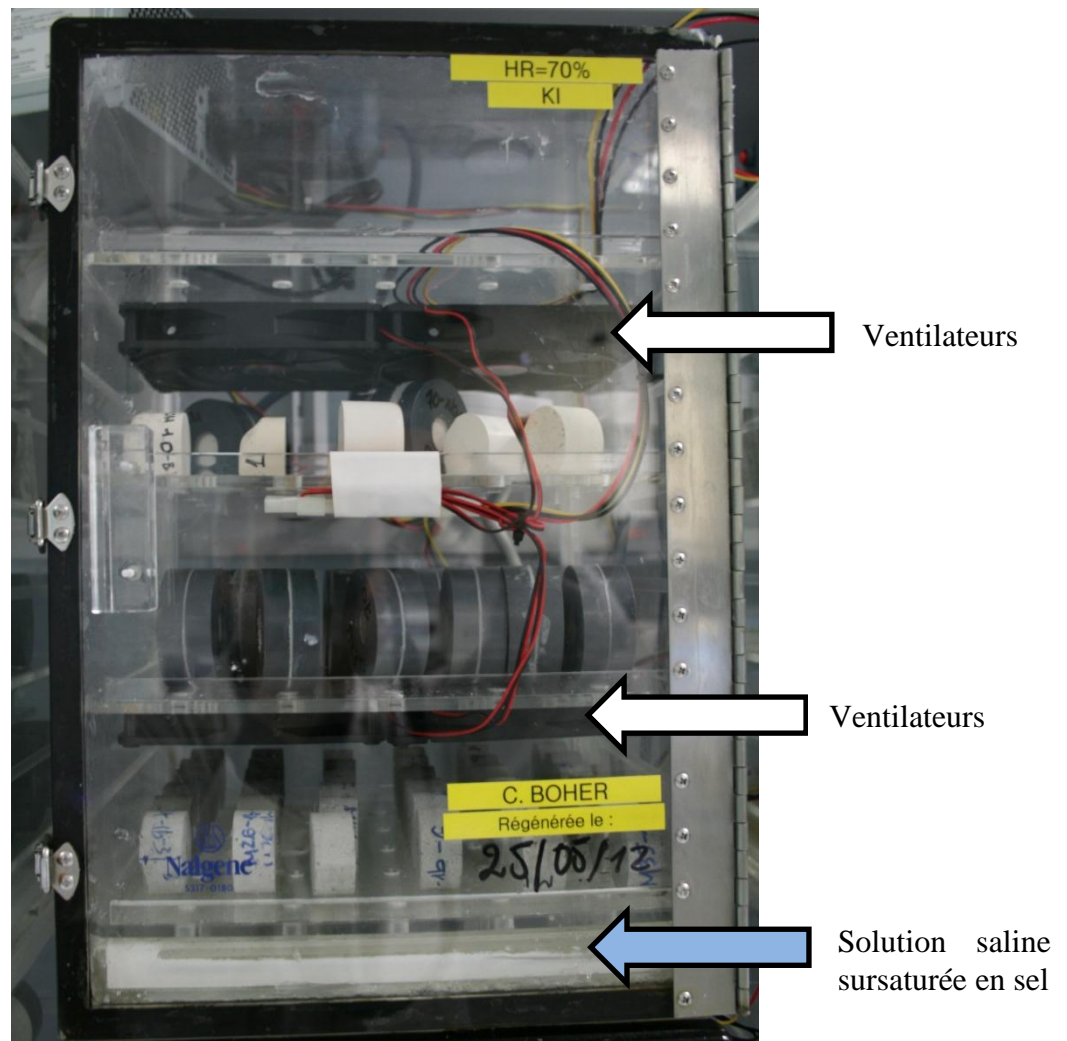
Ces sels sont stockés en partie basse des armoires étanches. Ces dernières sont de forme parallélépipédique, à base carrée, et de dimensions 30 cm x 30 cm x 45 cm. La configuration de ces armoires est présentée dans la Figure V-1.



*Figure V-1 : Armoire de stockage étanche.*

Etant donné le volume de solution saline sursaturée ( $\approx 2,2 \text{ dm}^3$ ) devant le volume total de l'armoire ( $\approx 40,5 \text{ dm}^3$ ), il y a risque de présence d'un gradient d'HR au sein de chaque armoire, risque renforcé par la perte, ou le gain, d'eau par les échantillons stockés dans les armoires.

Pour palier ce problème, un système dynamique (convection forcée) a été mis en place à l'intérieur des armoires. Pour cela, des ventilateurs ont été installés : il s'agit de brasser à intervalles de temps réguliers l'air contenu dans ces armoires, et donc d'homogénéiser l'HR en leur sein. La Figure V-2 illustre une armoire étanche équipée de ce système.



*Figure V-2 : Armoire étanche équipée d'un système de brassage d'air.*

Le cycle de fonctionnement du système de brassage d'air est le suivant : 15 minutes de fonctionnement, puis 11 heures 45 minutes d'arrêt. Ce cycle de fonctionnement a été défini car il permet de garder une HR homogène dans une armoire étanche, entre deux mises en service des ventilateurs. De plus, ceux-ci fonctionnent de façon suffisamment courte et espacée dans le temps pour éviter toute élévation de température significative dans l'armoire. Concernant ce dernier point, des essais internes ont démontré que ce cycle de fonctionnement ne produisait une élévation de température que d'environ  $0,5^{\circ}\text{C}$ , alors qu'un fonctionnement en continu produirait une élévation de température de  $1,5^{\circ}\text{C}$ .

#### Mesures expérimentales de vérification

Des mesures expérimentales ont été menées afin de vérifier deux points :

- L'adéquation entre valeurs d'HR de stockage expérimentale et théorique.
- L'influence du système de convection forcée sur la mise en équilibre de l'HR de stockage des armoires.

### Mesures expérimentales des valeurs des HR de stockage :

Les valeurs des HR de stockage ont été mesurées avec une sonde Testo® Testostor-171. Cette sonde enregistreuse mesure le couple de données HR / Température. Les valeurs expérimentales, avec leur marge d'erreur, sont comparées aux valeurs données dans la bibliographie dans le Tableau V-2. Ainsi il apparaît une mauvaise adéquation entre les valeurs théoriques et mesurées pour des HR supérieures à 50%. Cet écart étant proportionnel à l'HR, il peut être expliqué par un dérèglement de l'étalonnage du capteur. Ainsi, les HR mesurées en fonction du temps ne seront retenues que pour vérifier le temps de mise en équilibre hydrique d'une armoire étanche.

HR théorique (Greenspan, 1977)	HR mesurée
11,31% ± 0,31	11,3% ± 0,23
23,11% ± 0,25	23,8% ± 0,48
33,07% ± 0,18	36,4% ± 0,73
43,16% ± 0,33	47,9% ± 0,96
54,38% ± 0,23	61,3% ± 1,23
69,9% ± 0,26	72,9% ± 1,50
75,47% ± 0,14	85,2% ± 1,70
85,11% ± 0,29	91,8% ± 1,84
97,59% ± 0,53	99,9% ± 2,00
100%	99,9% ± 2,00

*Tableau V-2 : Mesures d'HR théoriques et expérimentales.*

### Mesures expérimentales du temps de retour à l'équilibre hydrique après perturbation :

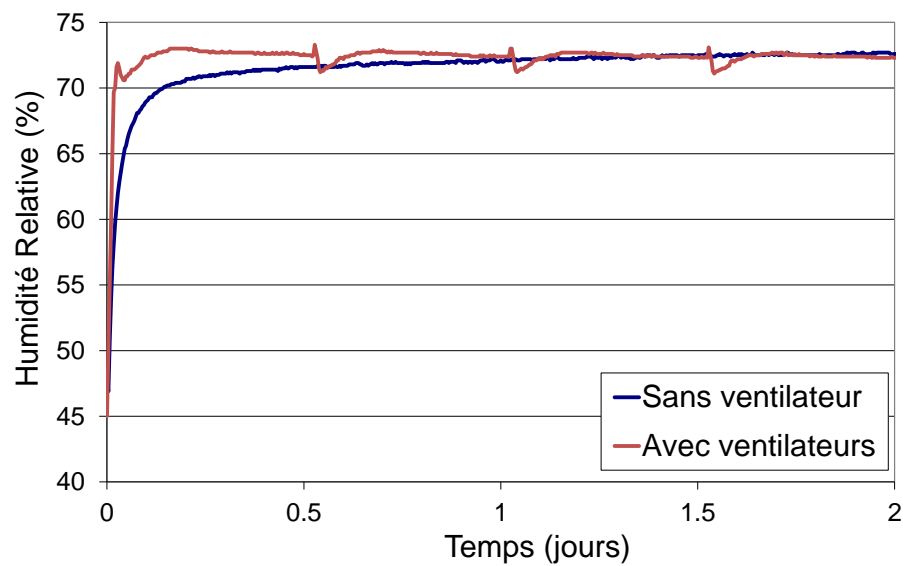
Afin de mesurer l'influence du système de brassage d'air sur le temps d'homogénéisation d'HR d'une armoire étanche, le protocole suivant a été mis en place :

- Ouverture d'une armoire étanche dont l'HR est fixée à 69%. Des échantillons de matériaux dont l'équilibre hydrique est atteint sont placés à l'intérieur. Leur but est de faire obstacle aux circulations d'air. L'HR départ (HR de l'environnement extérieur) est compris entre 40 et 50%.
- Insertion d'un capteur / enregistreur d'HR.
- Fermeture de l'armoire étanche, et enregistrement des mesures pendant 48h à 72h.
- Intervalle de temps entre deux mesures : cinq minutes.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure V-3. Cette figure met en évidence l'influence des ventilateurs dans la vitesse de mise en équilibre de l'HR de l'armoire. Dans le cas où les ventilateurs sont présents, l'HR atteint sa valeur d'équilibre en 0,4 jour. Dans le cas les ventilateurs sont absents, l'HR atteint sa valeur d'équilibre en un peu plus de 1,5 jour. Rappelons que ces résultats ont été obtenus pour une armoire comprenant



des matériaux déjà en équilibre hydrique avec leur environnement. Dans le cas de matériaux ne l'étant pas, le bénéfice de la présence des ventilateurs serait plus important.



*Figure V-3 : HR de stockage mesurée en fonction du temps.*

### **b. Répartition des matériaux au sein des armoires étanches**

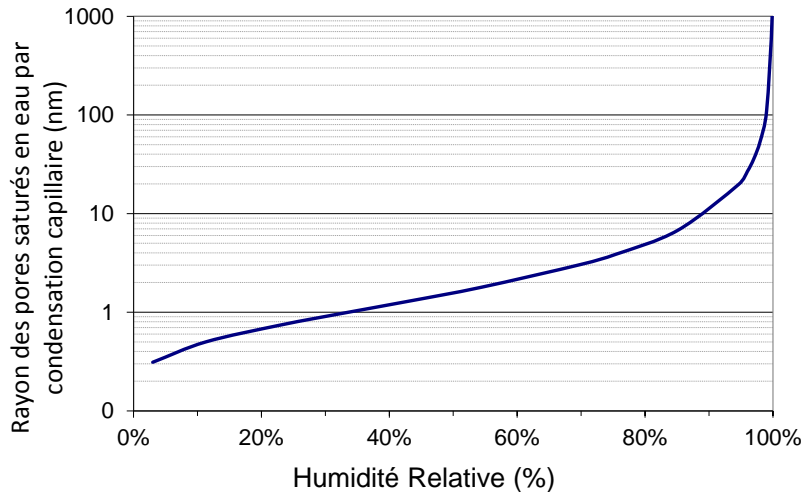
Les matériaux étudiés dans ce travail ont été décrits dans la troisième partie. Leurs conditions de stockage venant d'être présentées, le Tableau V-3 expose l'inventaire des échantillons stockés pour chaque HR.

HR de stockage (%)	Pâtes de ciments CEM V	Géopolymères	Verres Vycor®
03	(*)	(*)	VV-13 ; VV-15 ; VV-18 ; VV-55 ; VV-105
11	(*)	(*)	aucun
23	(*)	(*)	aucun
33	(*)	(*)	VV-13 ; VV-15 ; VV-18 ; VV-105
43	(*)	(*)	aucun
54	(*)	(*)	VV-13 ; VV-18 ; VV-55 ; VV-105
69	(*)	(*)	VV-57 ; VV-105
75	(*)	(*)	VV-13 ; VV-15 ; VV-VV-18 ; VV-55
85	(*)	(*)	VV-13 ; VV-18 ; VV-105 ; VV-143
95	(*)	(*)	VV-13 ; VV-15 ; VV-18 ; VV-55 ; VV-105 ; VV-143
97	aucun	NaOH 1.0 ; NaOH 1.0-T38 ; KOH 1.4	VV-13 ; VV-15 ; VV-18 ; VV-55 ; VV-105 ; VV-143
100	(*)	(*)	VV-13 ; VV-15 ; VV-18 ; VV-55 ; VV-105 ; VV-143

(\*) : Toutes les formulations de ce matériau sont présentes.

*Tableau V-3 : Inventaire de stockage des matériaux.*

Toutes les pâtes de ciment CEM V et tous les géopolymères ont été produits en quantité suffisante pour être stockés à toutes les HR. Cependant, l'armoire étanche à 97% d'HR ayant été rajoutée après la fabrication des pâtes de ciments, et des géopolymères NaOH 1.2-T38, ces matériaux n'y ont pas été intégrés. Concernant les verres Vycor®, leur quantité limitée ne permettant pas un stockage de toutes les formulations à toutes les HR. Une répartition des membranes a dû être entreprise. L'idée de cette répartition est de couvrir la plus large gamme d'HR possible, en gardant un espacement entre deux HR de stockage le plus faible possible. De plus, d'après la loi de Kelvin-Laplace (voir Figure V-4) pour des HR théoriques inférieures à 80%, aucune des formulations de VV n'est censée être saturée en eau par condensation capillaire. Ces raisons expliquent l'absence de formulation de verres VV à 11%, 23% et 43% d'HR.



*Figure V-4 : Représentation graphique de la loi de Kelvin-Laplace.*

### c. Suivi de masse (critère d'équilibre hydrique)

Chaque échantillon est stocké à une HR donnée et va donc, en fonction de son état de saturation en eau initial, gagner, ou perdre, de l'eau contenue à l'intérieur de son réseau poreux. Un échantillon sera considéré comme étant à l'équilibre hydrique avec son environnement de stockage quand sa masse ne varie plus.

Ainsi, le critère de variation massique suivant a été fixé :

$$\left( \frac{m_2 - m_1}{m_2} \right) \left( \frac{30}{\Delta t} \right) < 0,1\% \quad (V.1)$$

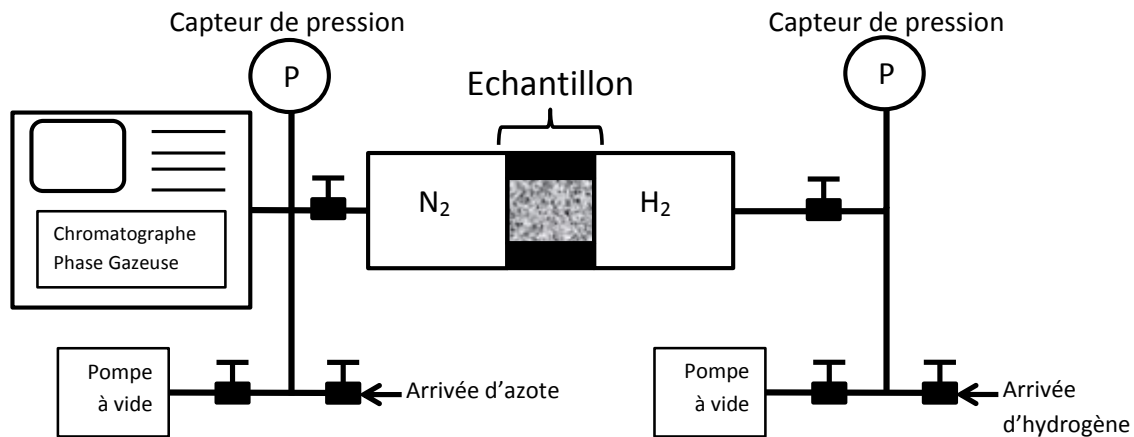
Avec  $m_1$  et  $m_2$  les masses d'un échantillon pesées à un intervalle de temps  $\Delta t$  [jours].

Les conditions de stockage des échantillons étant définies, le banc de mesure des coefficients de diffusion va être présenté.

## 2) Présentation du dispositif expérimental de mesure des coefficients de diffusion

### a. Principe de la mesure

Pour mesurer le coefficient de diffusion d'un matériau, le dispositif dont le schéma de principe est illustré dans la Figure V-5 est utilisé.



*Figure V-5 : Schéma de principe du banc de mesure de coefficient de diffusion gazeux.*

Le principe de la mesure est d'isoler l'échantillon de matériau entre deux compartiments. Un de ces compartiments est rempli à 100% d'azote (compartiment *aval*), l'autre est rempli à 100% d'hydrogène (compartiment *amont*). Les deux compartiments sont remplis à la même pression. Ainsi, l'hydrogène va diffuser vers le compartiment « azote », et réciproquement. Des prélèvements gazeux sont effectués à intervalles de temps réguliers dans le compartiment aval, pour déterminer la quantité d'hydrogène ayant diffusé à travers le matériau, en fonction du temps. C'est l'analyse de cette dernière donnée, reliée aux caractéristiques géométriques de l'échantillon, qui permet le calcul du coefficient de diffusion.

### b. Hypothèses de calcul pour la mesure expérimentale d'un coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion d'un matériau peut être mesuré expérimentalement. Quelques hypothèses simplificatrices sont cependant nécessaires.

#### Hypothèses :

- Diffusion monodimensionnelle. La surface plane offerte à la diffusion (noté  $A$ ), est normale à l'axe de révolution du matériau d'épaisseur  $L$ . Les autres surfaces sont

recouvertes de colle époxy. Il est alors considéré que le gaz ne peut diffuser à travers le matériau que selon cet axe de révolution.

- La mesure de coefficient de diffusion se termine quand le compartiment aval contient 5% en concentration d'hydrogène.

Grâce à ces hypothèses, le calcul d'un coefficient de diffusion à partir de données expérimentales peut être effectué.

Calcul d'un coefficient de diffusion à partir de mesures expérimentales :

En considérant la quantité d'hydrogène ayant traversée le matériau dans le compartiment aval, notée  $Q(t)$ , l'équation (II.2) devient :

$$Q(t) = -D_e \frac{c_{\text{amont}} - c_{\text{aval}}}{L} At \quad (V.2)$$

Avec  $c_{\text{amont}}$  la concentration d'hydrogène dans le compartiment amont (rempli à 100% d'hydrogène à  $t = 0$  seconde) ; et  $c_{\text{aval}}$  la concentration d'hydrogène dans le compartiment aval (rempli à 100% d'azote à  $t = 0$  seconde).

La concentration  $c_{\text{aval}}$  varie de 0 à 5% entre le début et la fin de l'essai. Il est donc considéré que le terme  $(c_{\text{amont}} - c_{\text{aval}})$  est constant et égal à  $c_{\text{amont}}$  pendant la durée de la mesure. Ainsi, l'équation (V.2) devient :

$$Q(t) = -D_e \frac{c_{\text{amont}}}{L} At$$

$$\frac{Q(t)L}{c_{\text{amont}}A} = -D_e t \quad (V.3)$$

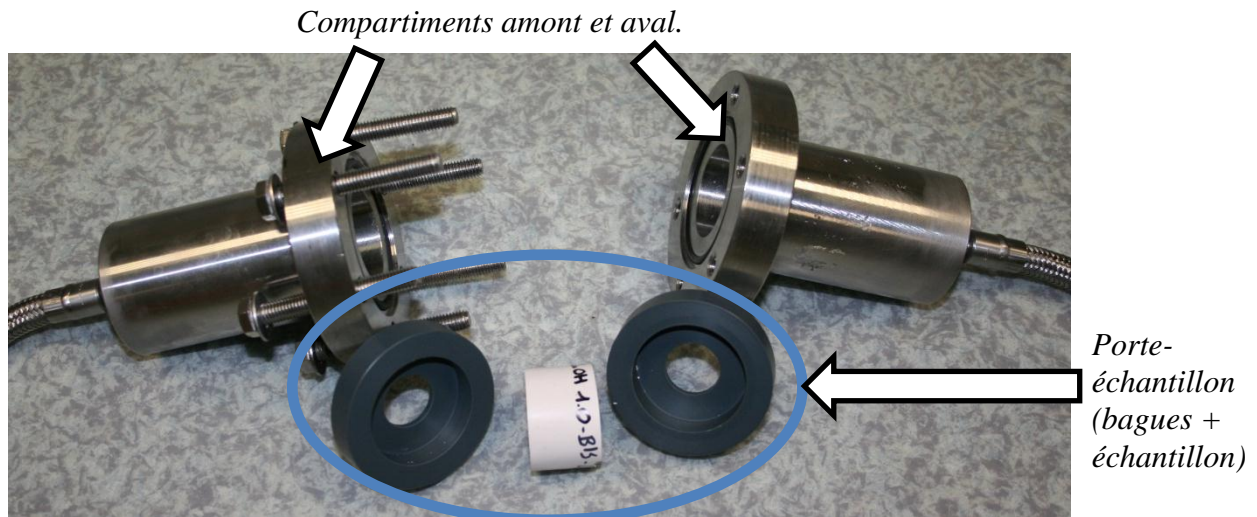
Il apparait donc une relation de linéarité entre le coefficient de diffusion  $D_e$  et le terme  $(Q(t)L/c_{\text{amont}}A)$  par rapport au temps. C'est cette relation qui permet le calcul du coefficient de diffusion.

Bien que le principe du banc de mesure et les équations utilisées soient les mêmes pour tous les matériaux étudiés, il y a deux différences majeures au niveau du montage expérimental mis en œuvre, selon que l'on considère la diffusion à travers un matériau de forme massive (pâtes de ciment et géopolymères), ou de forme membranaire (verres Vycor®). Les prochains paragraphes vont décrire, suivant le matériau considéré, les montages expérimentaux pour la mesure d'un coefficient de diffusion. Ils décriront aussi le protocole expérimental utilisé.

### c. Montage expérimental pour matériaux cimentaires & géopolymères

#### Cellules de diffusion :

L'ensemble nommé *cellule de diffusion* est composé d'un porte-échantillon, serré entre deux compartiments, tel que décrit dans la Figure V-6 ci-dessous.



*Figure V-6 : Cellule de diffusion pour matériaux cimentaires et géopolymères.*

#### Porte-échantillon :

Les pâtes de ciment et les géopolymères étudiés ont une résistance mécanique à la compression d'au moins 20 MPa (Perera et al., 2007 ; AFNOR, 2001). Cette résistance est suffisante pour reprendre des efforts dus à un couple de serrage des vis de 20 N.m. De plus il est possible de fabriquer des échantillons de ces matériaux sous forme de cylindres de quatre centimètres de diamètre, et de deux centimètres d'épaisseur. Le système de porte échantillon est donc le même que celui utilisé dans des études précédentes (Vu, 2009). Il est composé, en son cœur, de l'échantillon à analyser, collé entre deux bagues. Ces bagues peuvent être en acier inoxydable ou en PVC. La colle utilisée est de type époxylique (colle Sikadur<sup>®</sup>, de chez Sika).

Nota : Deux mesures de coefficients de diffusion à travers la colle époxy et à travers les bagues PVC ont été conduites. Le coefficient de diffusion mesuré de ces matériaux est inférieur à  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En comparaison des coefficients de diffusion les plus faibles mesurés ( $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtenus sur nos matériaux, le flux d'hydrogène traversant les bagues PVC et la colle Epoxy est donc négligeable. Ainsi, ces matériaux sont considérés imperméables à l'hydrogène.

#### Compartiments :

Les compartiments sont de forme cylindrique. Une de leur extrémité est reliée au porte échantillon et l'autre, à la ligne d'arrivée de gaz / analyseur CPG. Deux volumes différents pour les compartiments ont été utilisés dans cette étude : 90 mL et 700 mL. En effet, plus

le coefficient de diffusion est élevé, plus le temps entre le début et la fin de la mesure est faible. Ainsi, deux problèmes peuvent se poser :

- Si le coefficient de diffusion est très faible, le temps entre le début et la fin de la mesure est important. Des compartiments de petit volume sont alors préférables (90 mL), afin de garder un temps de mesure le plus faible possible.
- Si le coefficient de diffusion est élevé, le temps entre le début et la fin de la mesure est court. Le Chromatographe par Phase Gazeuse employé ne pouvant faire qu'une mesure toutes les trois minutes, il faut garder un temps total de mesure suffisamment long ( $\approx 30$  minutes), afin d'avoir suffisamment de points pour une mesure correcte : des cellules de 700 mL sont alors employées.

Ainsi, pour les coefficients de diffusion « faibles » ( $D_e < 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), des compartiments de 90 mL sont utilisés. Pour des coefficients de diffusion élevés, ( $D_e > 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), des compartiments de 700 mL sont utilisés.

#### Protocole expérimental :

Le protocole de remplissage en gaz des cellules de diffusion suivant a été utilisé :

- Faire le vide dans les deux compartiments, de façon synchronisée. On considère que le vide est atteint quand  $P_{\text{absolue}} < 10 \text{ mBar}$ .
- Remplir les compartiments en azote et hydrogène de la façon la plus synchronisée possible. Le temps de remplissage est de l'ordre d'une à deux minutes.

Ce système de cellule de diffusion pour matériaux cimentaires et géopolymères a deux inconvénients majeurs dans le cas de l'utilisation de matériaux sous forme membranaire : le premier est que le collage par colle époxylique implique une infiltration de solvant au sein du réseau poreux, d'une profondeur de l'ordre de 1 mm ; le second est la reprise de l'effort de serrage du porte échantillon entre les deux compartiments par l'échantillon lui-même. Ce système de cellule de diffusion n'est donc clairement pas adapté aux membranes en VV. Une deuxième solution a été développée, et est présentée dans le prochain paragraphe.

### **d. Montage expérimental pour les Verres Vycors**

#### Cellule de diffusion :

La cellule de diffusion utilisée pour les VV garde le même principe que la cellule utilisée pour les pâtes de ciment CEM V et les géopolymères. Cependant, le système de porte échantillon et le compartiment diffèrent, comme peut l'illustrer la Figure V-7. Les spécificités de chaque partie de la cellule de diffusion sont décrites ci-après.

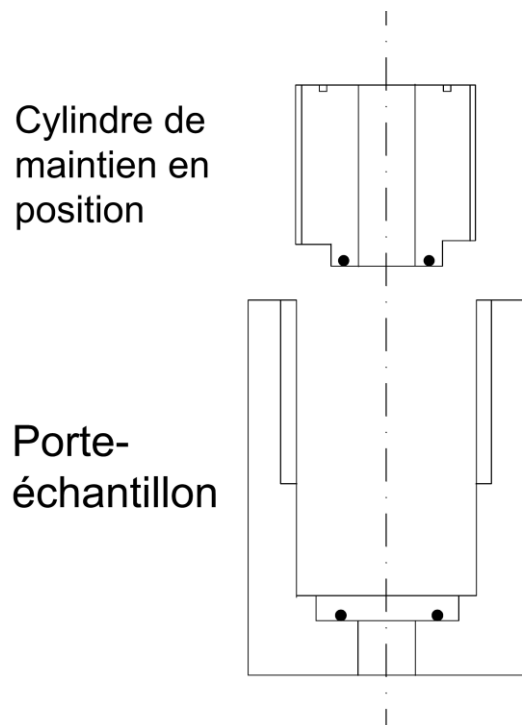




*Figure V-7 : Compartiment de diffusion pour les membranes de VV.*

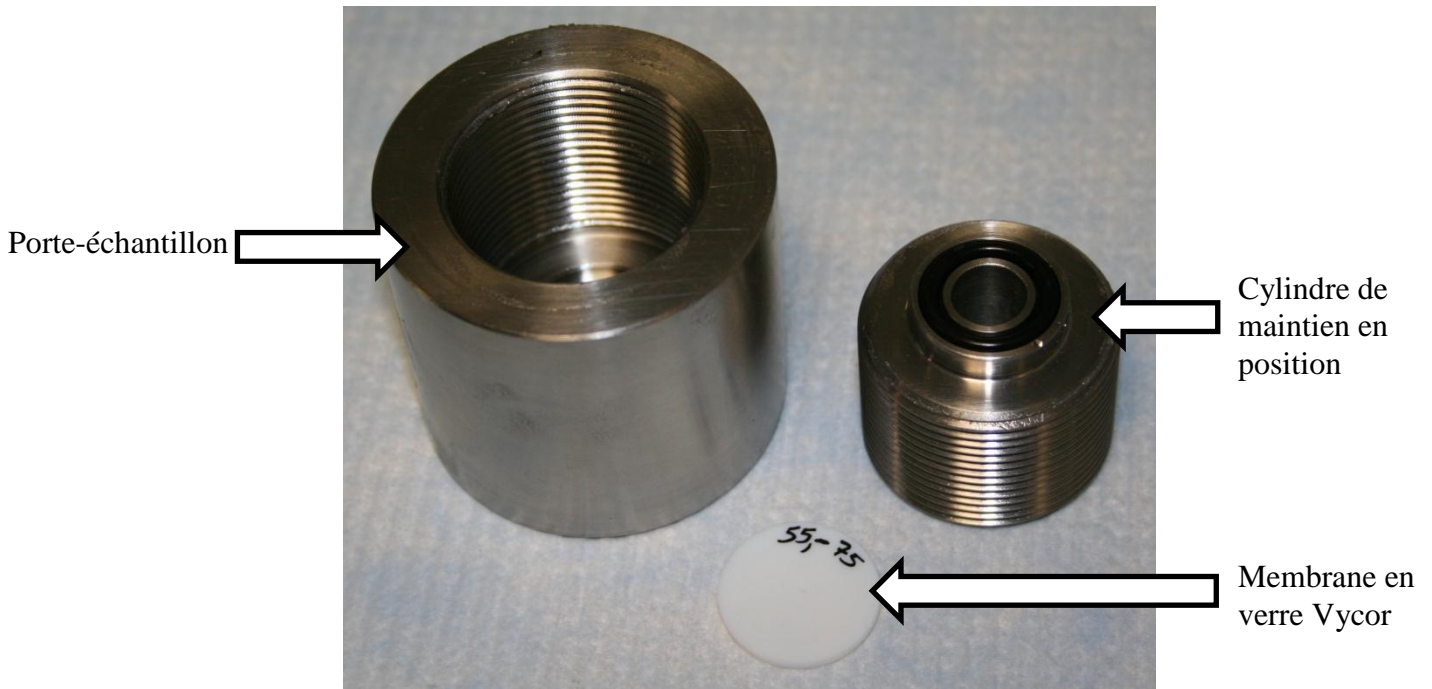
Porte-échantillon :

Le nouveau système de porte-échantillon a été développé avec comme objectif le maintien du même diamètre extérieur afin de conserver une interopérabilité avec les compartiments précédemment décrits. Le porte-échantillon a été conçu pour répondre aux deux problèmes majeurs soulevés par l'utilisation de membranes. Ceux-ci ont été résolus par l'utilisation d'un nouveau système d'interface entre les compartiments amont et aval. Ce système est décrit par les Figure V-8 et Figure V-9.



*Figure V-8 : Schémas du porte-échantillon pour les membranes en Verres Vycor<sup>®</sup>.*



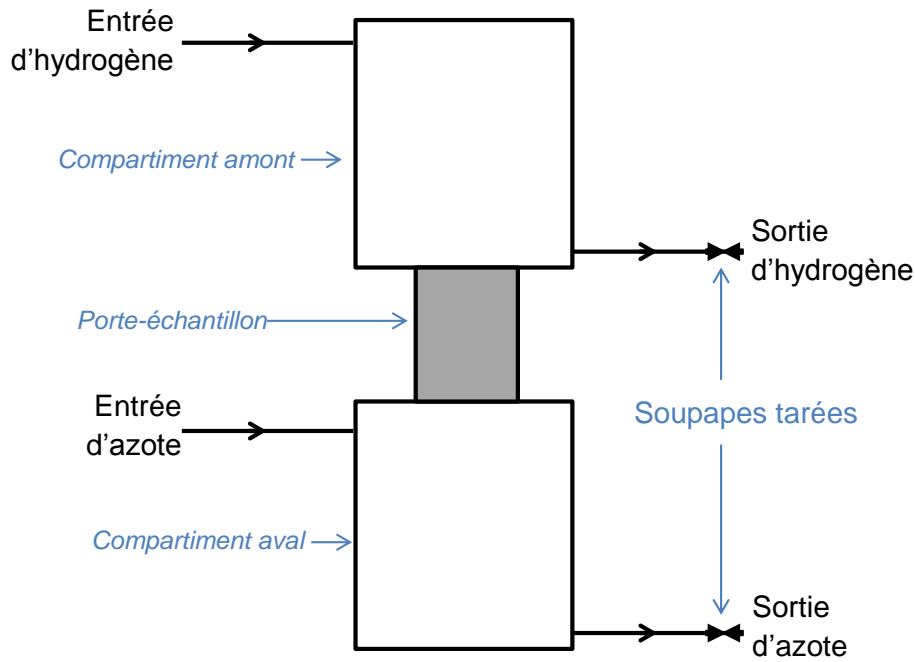


*Figure V-9 : Porte-échantillon pour les membranes en Verres Vycor®.*

La fonction de maintien en position de la membrane est assurée par un système de cylindre creux, vissé sur le porte-échantillon. Les efforts de serrage du porte-échantillon, entre les deux compartiments, sont donc repris par le porte-échantillon lui-même. Enfin, l'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par des joints toriques disposés à chaque interface. Cette étanchéité est renforcée au niveau de l'interface membrane / porte-échantillon par la mise en place de graisse à vide sur le filetage du cylindre de maintien en position.

#### Compartiments :

Par rapport aux compartiments précédemment utilisés, deux problèmes se posent. Le premier est l'adaptation du volume des compartiments à la géométrie des membranes en VV : un volume insuffisant conduirait à des temps de mesures trop courts pour avoir une bonne résolution de mesure. Le second risque est lié à la méthode de remplissage en gaz des compartiments : si le même protocole de remplissage est appliqué que précédemment (tirage au vide et remplissage isobare), il y a risque de désaturation en eau des membranes. Concernant le premier point, l'utilisation de compartiments de 1L de volume est suffisante pour pouvoir effectuer des mesures sur des membranes ayant un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



*Figure V-10 : Schéma de principe du système de remplissage des cellules de diffusion pour membranes en verre Vycor®.*

En ce qui concerne le risque de désaturation en eau des échantillons lors du remplissage, la crainte majeure est de voir s'évacuer l'eau porale de la membrane lorsque le vide est créé. Une autre méthode de remplissage est donc utilisée. Cette dernière consiste à atteindre le niveau de pureté de gaz désiré (> 98% en concentration) par balayage gazeux. C'est-à-dire que les gaz vont circuler dans chaque compartiment, jusqu'à chasser l'air contenu dans chaque cellule. Le système de circulation de gaz qui a été mis au point pour chaque compartiment est décrit dans la Figure V-10.

Les gaz utilisés (Azote, Dihydrogène) étant plus légers que l'air, ils tendront par gravité à occuper l'espace supérieur d'un compartiment. Leur arrivée est donc située en partie supérieure, et la sortie de gaz est placée en partie basse de chaque compartiment pour évacuer de préférence l'air ambiant préalablement contenu. De plus, cette sortie est diamétralement opposée à l'entrée, pour optimiser le brassage des gaz. Les gaz sont automatiquement évacués des compartiments via des soupapes, dont la pression d'ouverture est tarée à 1,1 fois la pression atmosphérique, ce qui permet de garder un système de remplissage isobare entre les deux compartiments.

#### Protocole expérimental :

Le protocole de remplissage en gaz des cellules de diffusion est le suivant : faire circuler, de façon synchronisée, les gaz de remplissage dans les compartiments. Un temps de circulation de gaz de deux minutes est suffisant pour atteindre une concentration en  $H_2$  et  $N_2$ , supérieure à 99% dans chacun des compartiments.

### 3) Mesure de la saturation en eau des échantillons

Le coefficient de diffusion d'un échantillon mesuré peut être relié à son HR de stockage. Cependant, comme vu lors de la deuxième partie, pour une HR donnée, deux réseaux poreux avec des répartitions en taille de pores différentes ne conduisent pas forcément à un même état de saturation en eau. Il est donc nécessaire de déterminer l'état de saturation en eau de chaque échantillon dont le coefficient de diffusion a été mesuré.

#### a. Définition d'un protocole spécifique

Le problème majeur rencontré avec le protocole permettant de mesurer la saturation en eau d'un matériau (porosimétrie à eau), est qu'il considère un échantillon de surface libre de tout obstacle (AFPC-AFREM, 1997). Pour les membranes de VV, c'est le cas, et le protocole préconisé par l'AFPC-AFREM (1997) s'applique alors.

Mais dans le cas des pâtes de ciment et des géopolymères, les échantillons sont collés entre deux bagues, de façon définitive. Pour ceux-ci, le protocole défini par l'AFPC-AFREM (1997) est modifié et les masses mesurées deviennent :

- La masse de l'échantillon en équilibre hydrique avec son environnement ( $m_{\text{équilibre}}$ ), est égale à la masse totale de l'échantillon collé ( $m_{\text{échantillon\_embagué}}$ ), à laquelle on soustrait la masse de la colle et celle des deux bagues ( $m_{\text{colle+bague}}$ ).

$$m_{\text{équilibre}} = m_{\text{échantillon\_embagué}} - m_{\text{colle+bague}} \quad (V.4)$$

- La masse de l'échantillon à l'état totalement saturé en eau ( $m_{\text{saturé}}$ ), est égale à la masse de l'échantillon embagué saturé en eau, moins la masse de la colle et des deux bagues.

$$m_{\text{saturé}} = m_{\text{échantillon\_embagué\_saturé}} - m_{\text{colle+bague}} \quad (V.5)$$

- La masse de l'échantillon à l'état sec ( $m_{\text{sec}}$ ), est égale à la masse de l'échantillon embagué séché, moins la masse de la colle et des deux bagues.

$$m_{\text{sec}} = m_{\text{échantillon\_embagué\_sec}} - m_{\text{colle+bague}} \quad (V.6)$$

Ainsi, ce sont les masses de l'échantillon embagué qui sont mesurées, à différents équilibres hydriques.

Nota 1 : la masse de l'échantillon à l'équilibre ( $m_{\text{équilibre}}$ ) est mesurée 48 heures avant le collage de l'échantillon.

Nota 2 : Des essais ont montré que l'ensemble (colle époxy + bague PVC) a une masse stable dans une plage de température (20°C – 110°C). Ainsi, le terme masse (colle + bague) est constant, quel que soit la température de séchage utilisée (60°C, 80°C ou 105°C).

Pour compenser la perte de surface d'échange hydrique entre l'échantillon et l'environnement, les temps de séjour sous vide, sous eau et en étuve ont été rallongés comme suit :

- Séjour sous vide : 48 heures.
- Séjour sous eau : 5 jours.
- Séjour en étuve : temps nécessaire à atteindre l'équilibre massique ( $\approx 3$  semaines).

## 4) Présentation des mesures des saturations en eau et des coefficients de diffusion

### a. Saturation en eau en fonction de l'Humidité Relative de stockage

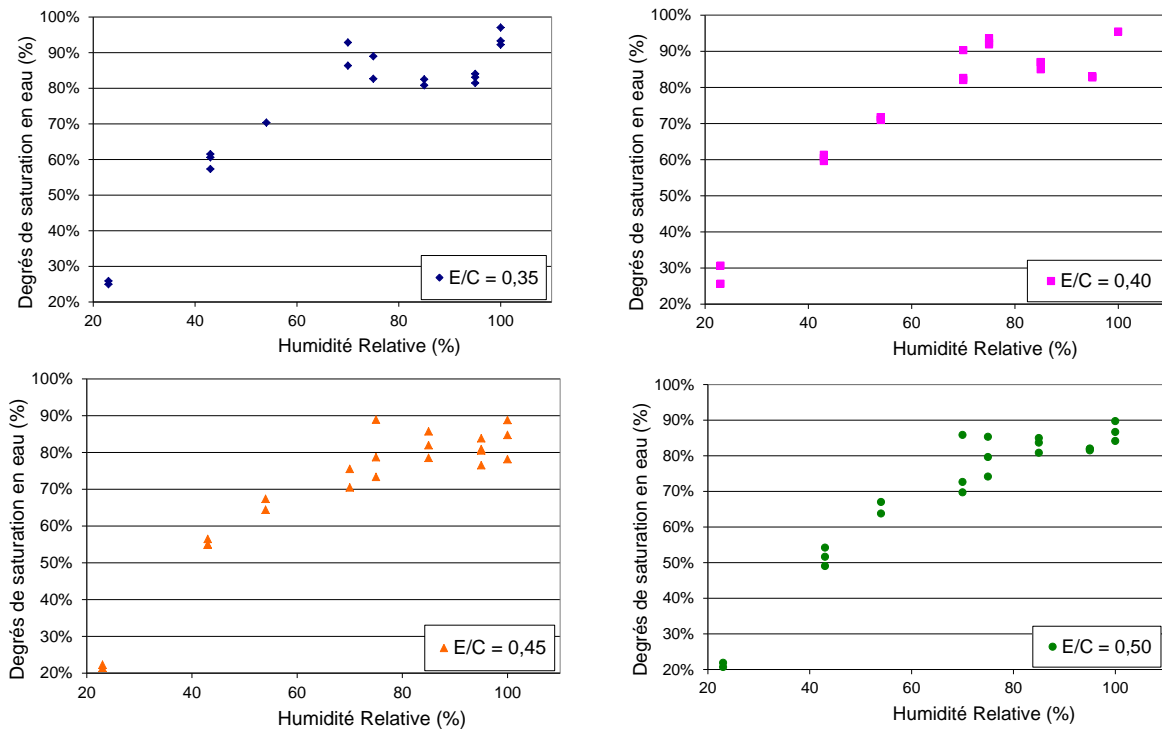
Les saturations en eau mesurées en fonction de l'Humidité Relative de stockage permettent de faire la liaison entre une ambiance de stockage et la quantité d'eau présente dans le réseau poreux d'un matériau. Cette donnée est importante deux points concernant cette étude :

- Le coefficient de diffusion mesuré sur chacun des échantillons pourra être directement relié à son état de saturation en eau. Ainsi, l'influence de la quantité d'eau au sein d'un réseau poreux pourra être quantifiée.
- Dans le cas des matériaux à caractère monomodal, il sera possible de vérifier la présence d'un saut de valeur de saturation en eau pour une HR donnée, ce qui traduirait la saturation massive de la catégorie de pore majoritaire.

Les données de saturation en eau, présentées ici, sont effectuées sur la base du protocole défini par l'AFPC-AFREM (1997), pour un séchage à 80°C.

#### Résultats obtenus sur les pâtes de ciment CEM V :

La saturation en eau des pâtes de ciment varie entre 20% et 97%, suivant les formulations, et suivant les humidités relatives (HR) de stockage (Figure V-11). Pour toutes les formulations, les échantillons stockés à 23% d'HR présentent une saturation en eau comprise entre 20% et 30%. Cette saturation augmente de façon quasi-linéaire jusqu'à 75% d'HR. A cette HR, la saturation en eau est de l'ordre de 80%. Entre 75% et 100% d'HR, la saturation en eau varie peu et des différences sont observées entre les différentes formulations. Notamment, il est important de remarquer que les formulations  $E/C = 0,45$  et  $E/C = 0,50$  n'ont pas d'échantillons saturés à plus de 90%, malgré un stockage à 100% d'HR. Pour les formulations  $E/C = 0,35$  et  $E/C = 0,40$ , les échantillons stockés à 100% ont des saturations en eau mesurées comprises entre 90% et 100%. Ainsi, si il est uniquement considéré que la saturation en eau des échantillons est l'unique facteur influant la diffusion d'hydrogène, les pâtes de ciment de rapport  $E/C = 0,35$  et  $E/C = 0,40$  stockés à 100% d'HR devraient avoir un coefficient de diffusion plus faible que les échantillons de rapport  $E/C = 0,45$  et  $E/C = 0,50$  stockés à la même ambiance. La mesure des coefficients de diffusion présentée en Figure V-14 et Figure V-15 devrait permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

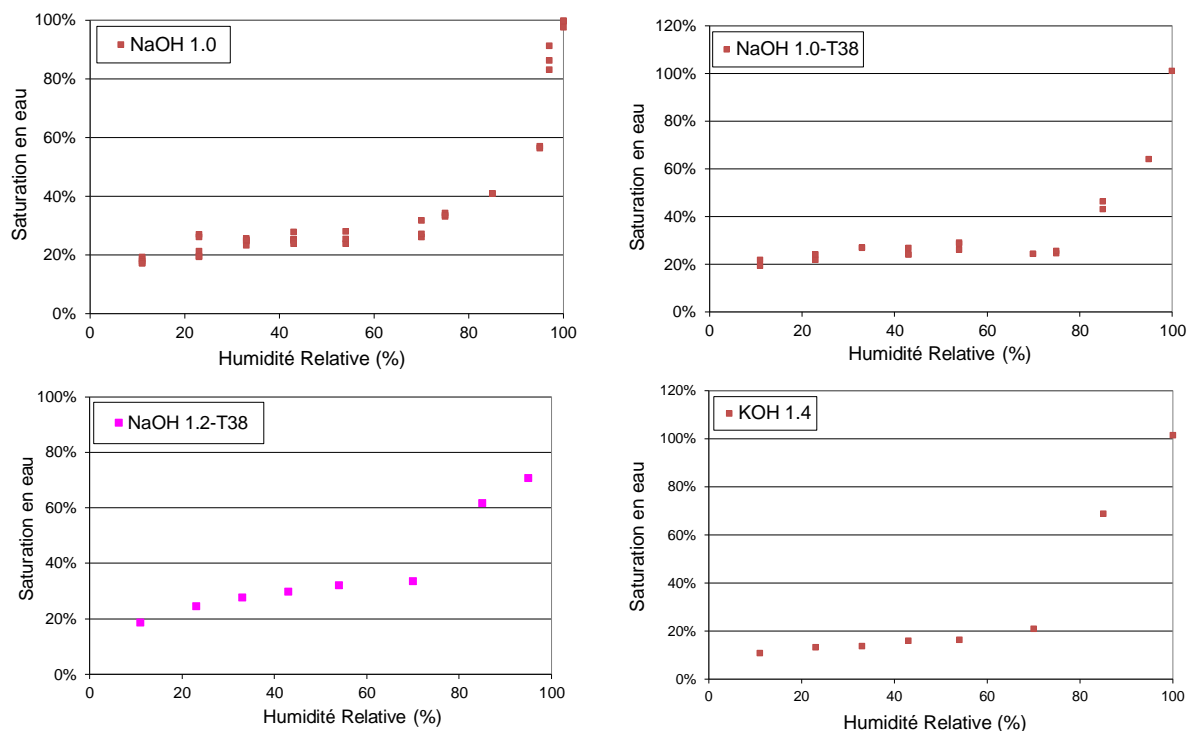


*Figure V-11 : Saturations en eau en fonction de l'humidité relative de stockage. Résultats obtenus sur pâtes de ciment par porosimétrie par intrusion d'eau.*

#### Résultats obtenus sur les géopolymères :

Contrairement aux pâtes de ciment CEM V, les géopolymères étudiés présentent une répartition en taille de pore plus étroite (voir quatrième partie). Ainsi, d'après la loi de Kelvin-Laplace, il devrait y avoir une plage d'HR « seuil » pour chaque formulation. Cette plage d'HR seuil correspondant à la saturation en eau des pores composant le pic de porosité mesuré lors de la précédente partie. La Figure V-12 permet d'effectuer cette analyse.

La formulation NaOH 1.0 présente un pic de porosité pour des pores compris entre 20 nm et 30 nm de rayon. D'après la loi de Kelvin Laplace (Figure V-4), cela correspondrait à une HR de saturation de 95%. Les mesures expérimentales de saturation en eau tendent à confirmer cette valeur. Malgré une saturation en eau initiale rapide (20% de saturation en eau pour 11% d'HR de stockage), cette dernière varie très peu jusqu'à 85% d'HR de stockage (40% de saturation en eau). Par contre, la saturation en eau augmente à 60% de saturation en eau pour 95% d'HR de stockage, et à une saturation comprise entre 80% et 100% pour 97% et 100% d'HR. Cette augmentation rapide de la saturation pour la plage d'HR 95-100% confirme la saturation massive des pores et donc le caractère quasi-monomodal des géopolymères. De plus, la plage d'HR saturante de la formulation NaOH 1.0 est en accord avec les valeurs calculées d'après la loi de Kelvin-Laplace.



*Figure V-12 : Saturations en eau en fonction de l'humidité relative de stockage. Résultats obtenus sur géopolymères par porosimétrie par intrusion d'eau.*

Le même raisonnement peut être suivi pour les autres formulations de géopolymères. La formulation NaOH 1.0-T38, présentant un pic de porosité dans la plage 10 nm-20 nm, a une HR théorique de saturation des pores d'environ 95%. Cette HR théorique est confirmée par les valeurs expérimentales.

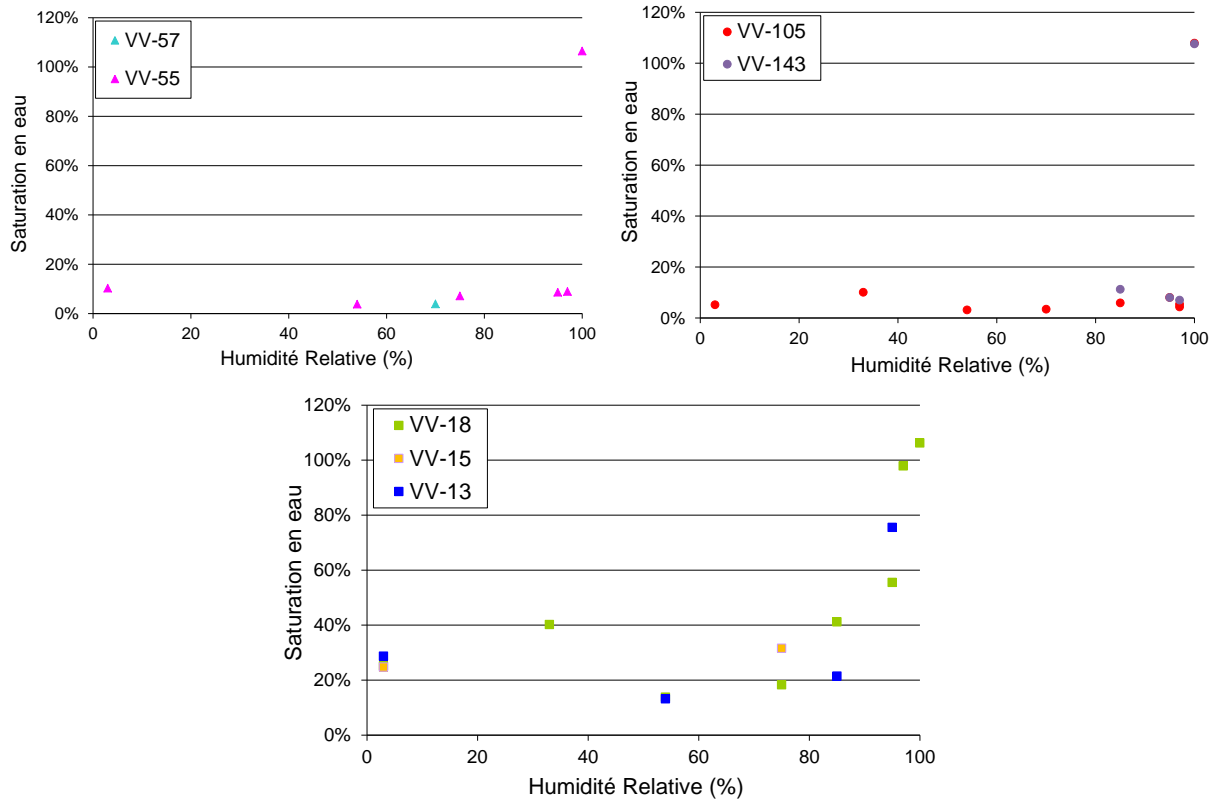
La formulation NaOH 1.2-T38 présente un pic de porosité couvrant les pores de 4 nm à 20 nm de rayon. La saturation des pores de cette formulation doit théoriquement commencer aux alentours de 75% d'HR, et se terminer à 95%. Là encore, les valeurs expérimentales tendent à confirmer cette affirmation. Pour cette formulation, la saturation en eau évolue peu entre 11% et 70% d'HR, valeurs pour lesquelles la saturation varie entre 20% et 35%. A 75% et 95% d'HR, la saturation en eau devient comprise entre 60% et 70%. La saturation en eau des échantillons stockés à 100% d'HR aurait été une donnée permettant de valider ou non les valeurs théoriques attendues.

Enfin, la formulation KOH 1.4, dont le pic de porosité est compris pour des pores ayant un rayon entre 5 nm et 8 nm, doit avoir une saturation totale de son réseau poreux pour une HR théorique de 87%. Les données expérimentales tendent à confirmer cette tendance : à 85% d'HR, les échantillons présentent une saturation en eau de 70%. A 100% d'HR, les échantillons sont totalement saturés en eau.

#### Résultats obtenus sur les verres Vycor<sup>®</sup> :

Dans un premier temps, seront exploités les résultats obtenus sur les formulations VV-55, 57, 105, et 143 (Figure V-13). La loi de Kelvin-Laplace, permet de calculer l'HR théorique pour saturer par condensation capillaire des pores d'un rayon supérieur à 55 nm :

une HR supérieure à 98% est nécessaire. Cette information est vérifiée sur les graphiques de la figure : pour les HR inférieures ou égales à 97%, la saturation en eau mesurée est comprise entre 0% et 20%. Pour une HR de stockage de 100%, toutes les formulations présentent une saturation en eau de l'ordre de 100%.



*Figure V-13 : Saturations en eau en fonction de l'humidité relative de stockage. Résultats obtenus sur verres Vycor<sup>®</sup> par porosimétrie par intrusion d'eau.*

Les points expérimentaux concernant les formulations VV-13, 15, et 18 présentent la même allure : les saturations en eau sont comprises entre 0% et 40% pour des HR inférieures à 90%. Puis pour des HR supérieures à 90%, la saturation augmente fortement, pour arriver de l'ordre de 100%.

La loi de Kelvin-Laplace permet de calculer l'HR théorique pour laquelle la condensation capillaire a lieu dans ces formulations. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-4 et sont en accord avec les points expérimentaux.

Formulation	VV-13	VV-15	VV-18
Rayon des pores mesuré par PIM	6 nm	7 nm	4 à 10 nm
HR théorique de condensation capillaire	83%	86%	76% à 90%

*Tableau V-4 : Humidité Relative théorique de condensation capillaire des verres Vycor<sup>®</sup> VV-13, VV-15 et VV-18.*



Cependant, pour des HR de stockages inférieurs à 80%, la saturation en eau est anormalement élevée (entre 20 et 40%). Trois hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- Une erreur de mesure. Les membranes ayant une masse d'environ 1 g, une mauvaise pesée ou un mauvais séchage lors de la porosimétrie par intrusion d'eau aurait pour conséquence une saturation en eau mesurée erronée. Cependant, les formulations VV-55 à VV-143 ont une masse identique aux formulations VV-13, 15 et 18, et ne présentent pas des saturations en eau élevée.
- La condensation capillaire n'est pas le seul paramètre influant sur la saturation en eau. Etant donné la taille des pores (de 13 à 18 nm de diamètre), l'eau physisorbée rentre en compte. L'épaisseur de cette couche d'eau varie de 0 nm à 2 nm quand l'HR varie de 0% à 100% (loi de Harkins-Jura, équation (II.39)). En considérant que les pores des verres Vycor<sup>®</sup> sont des cylindres parfaits, il est possible de relier l'épaisseur de la couche d'eau physisorbée à la saturation en eau des verres par l'équation :

$$S_1 = \frac{t_{\text{adsorbé}}}{r_p} \quad (\text{V.7})$$

Le Tableau V-5 résume les résultats de saturations par physisorption, obtenues sur les formulations VV-13, 15 et 18, pour des HR comprises entre 20% et 80%. Il en ressort que les saturations théoriques en eau liées à la physisorption, varient de 5% à 17%. Ainsi, le phénomène de physisorption permet d'expliquer pourquoi les saturations mesurées sur les formulations VV-13 à VV-18 sont supérieures à 10%, malgré des HR de stockage faibles.

HR	20	40	60	80
<b>Epaisseur couche d'eau physisorbée</b>	0,44 nm	0,56 nm	0,74 nm	1,03 nm
<b>Saturation liée formulation VV-13</b>	7%	9%	12%	17%
<b>Saturation liée formulation VV-15</b>	6%	8%	11%	15%
<b>Saturation liée Formulation VV-18</b>	5%	6%	8%	11%

*Tableau V-5 : Saturations théoriques calculées en tenant compte seulement de la physisorption*

- Une mauvaise désorption. Avant d'être stockés dans des HR contrôlées, les membranes étaient stockées à l'HR ambiante, et cette HR oscillait entre 30% et 90%. Ainsi, les membranes ont pu se saturer en eau. Etant donné la petite taille

des pores de ces formulations, ces derniers n'ont peut-être pas pu se désaturer en eau car la pression d'équilibre hydrique était trop importante.

Pour confirmer les saturations en eau mesurées sur les formulations VV-13, 15 et 18, il faudrait effectuer un séchage sur ces membranes, suivi d'un stockage en HR contrôlée. Ainsi, une isotherme de sorption d'eau serait obtenue. Par manque de temps et de membranes disponibles, ces mesures n'ont pas été effectuées.

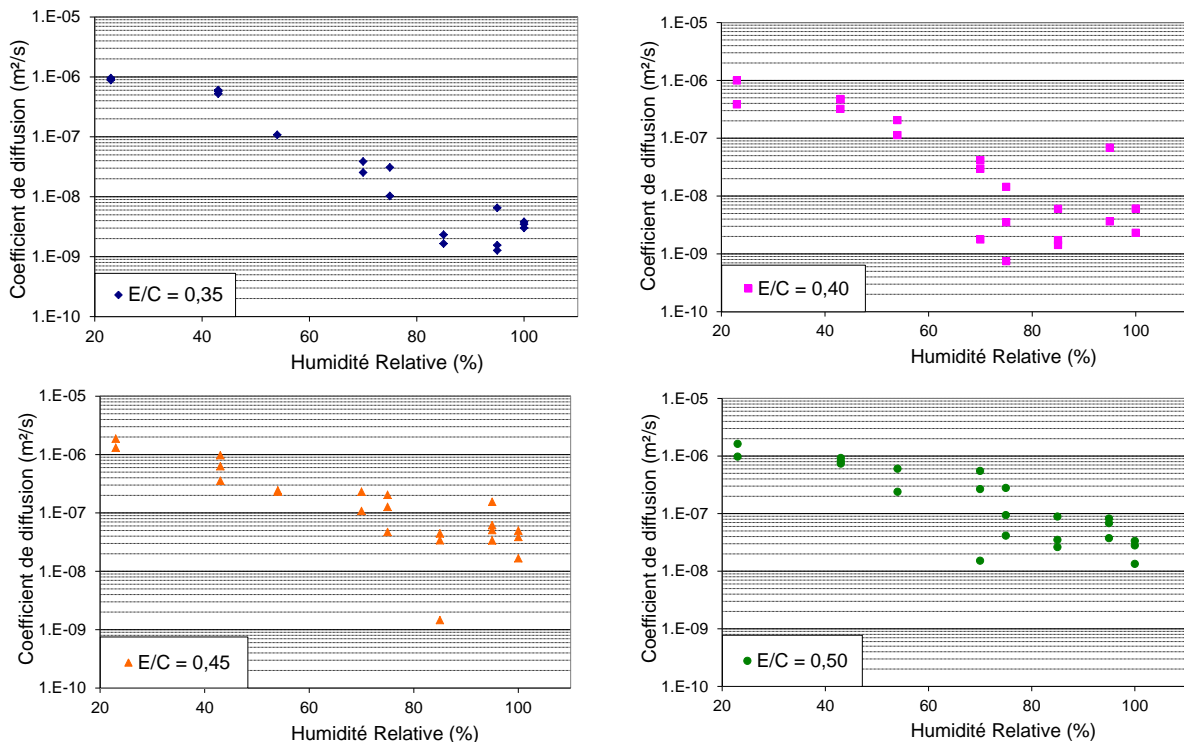
**A retenir :**

- La saturation en eau des pâtes de ciment CEM V augmente linéairement de 20% à 70%, pour des HR de stockage comprises entre 20% et 60%. Entre 60% et 100% d'HR, la saturation en eau varie entre 70% et 100%, avec des disparités entre formulations.
- La saturation en eau en fonction de l'HR des géopolymère reflète le caractère quasi monomodal de ces matériaux. Après une saturation en eau initiale rapide (physisorption de l'eau), la saturation en eau n'augmente plus, ou peu, puis augmente brusquement pour une plage d'HR, correspondante à la condensation capillaire de l'eau dans la famille de pores majoritaire.
- La saturation en eau en fonction de l'HR des verres Vycor<sup>®</sup> reflète le caractère monomodal de ces matériaux. La saturation en eau est très faible (physisorption), jusqu'à une HR, correspondante à l'HR à laquelle s'opère la condensation capillaire dans la famille de pores majoritaire. Pour cette HR seuil, la saturation en eau augmente jusqu'à 100%.

## **b. Mesures des coefficients de diffusion en fonction de l'humidité relative de stockage, et en fonction de la saturation en eau des échantillons**

### *Résultats pour les pâtes de ciment CEM V :*

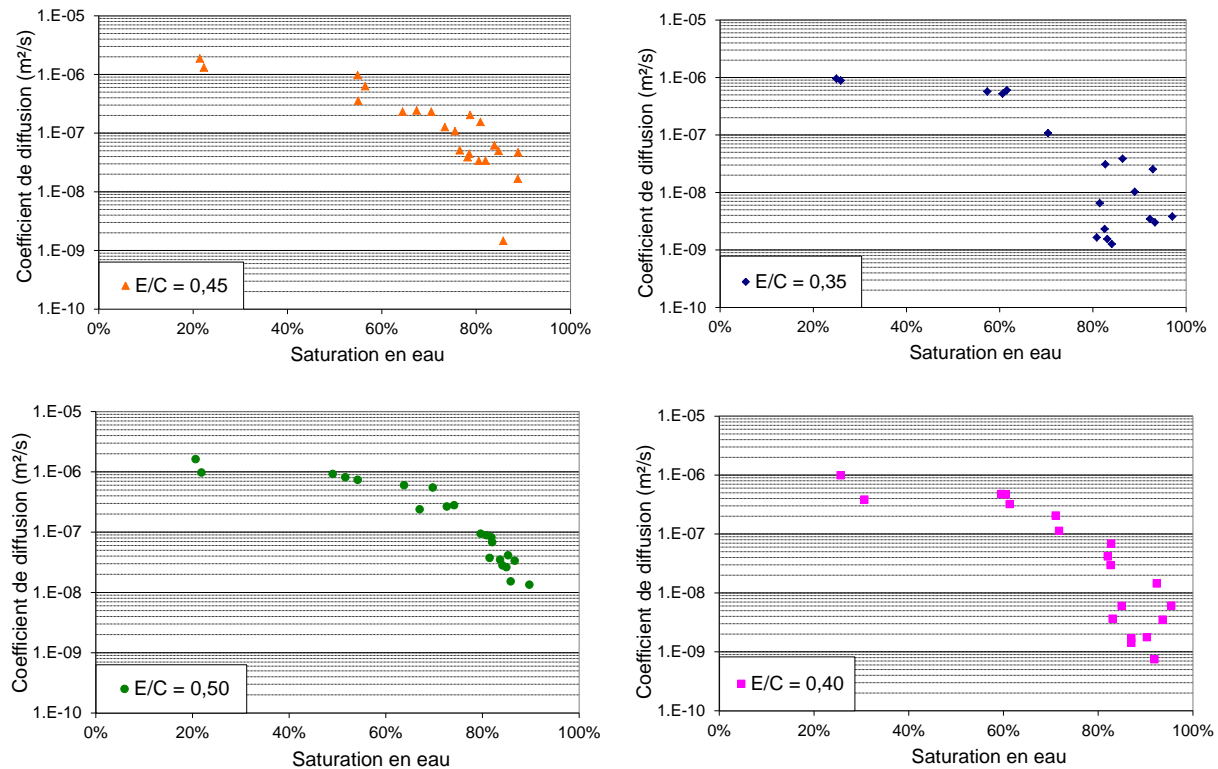
Les Figure V-14 et Figure V-15 présentent respectivement les coefficients de diffusion mesurés sur les pâtes de ciment CEM V, en fonction de leur HR de stockage et de leur saturation en eau. Le coefficient de diffusion mesuré sur les différentes formulations varie entre  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



*Figure V-14 : Coefficients de diffusion des pâtes de ciment, mesurés en fonction de leur humidité relative de stockage.*

Les données tirées de la Figure V-14 permettent d'étudier l'impact de l'HR de stockage sur le coefficient de diffusion des différentes formulations. Pour toutes les formulations, la même tendance est observée : le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de l'HR. Ceci est lié à l'augmentation de la quantité d'eau au sein du réseau poreux des pâtes de ciments. Deux domaines peuvent être définis : pour des HR inférieures à 60%, le coefficient de diffusion est compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et les valeurs expérimentales sont peu dispersées, très similaires entre les différentes formulations. Ceci traduit la présence dans toutes les formulations de la même quantité de pores peu ou pas saturés en eau, formant des chemins préférentiels pour la diffusion d'hydrogène. Pour les HR supérieures à 60%, une différenciation des coefficients de diffusion est observable, en fonction des formulations. De plus, pour une même HR, les coefficients de diffusion mesurés peuvent varier d'un ordre de grandeur. Cette dispersion des valeurs expérimentales, s'explique par le fait que pour

une formulation et une HR données, les échantillons peuvent avoir des états de saturations en eau différents, liés à l'hétérogénéité de l'agencement du réseau poreux.



*Figure V-15 : Coefficients de diffusion des pâtes de ciment, mesurés en fonction de leur saturation en eau. Saturation en eau obtenue après séchage à 80°C.*

L'analyse de la Figure V-15 permet de prendre en compte cette hétérogénéité, en exprimant les coefficients de diffusion en fonction de la saturation en eau des échantillons. L'exploitation des courbes de cette figure permet là encore de définir deux domaines. Pour toutes les formulations, le coefficient de diffusion mesuré pour des saturations en eau inférieures à 60% est compris entre  $5.10^{-7}$  et  $2.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . C'est une valeur de coefficient de diffusion plutôt élevée. Ces mesures peuvent être interprétées par la présence de chemins percolants désaturés en eau en quantité semblable dans tous les échantillons.

Pour les saturations supérieures à 60%, des différences sont observables entre les formulations. La formulation E/C = 0,50 présente les mesures les moins dispersées. Jusqu'à 60% de saturation en eau, ses coefficients de diffusion mesurés ont tous une valeur semblable, proche de  $1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . A partir de 60% et jusqu'à 90%, les coefficients de diffusion chutent d'une façon quasi-linéaire, jusqu'à atteindre  $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cela traduit une saturation en eau de plus en plus importante des pores, et la raréfaction de chemins percolant désaturés. Ces derniers représentants des chemins préférentiels pour la diffusion gazeuse.

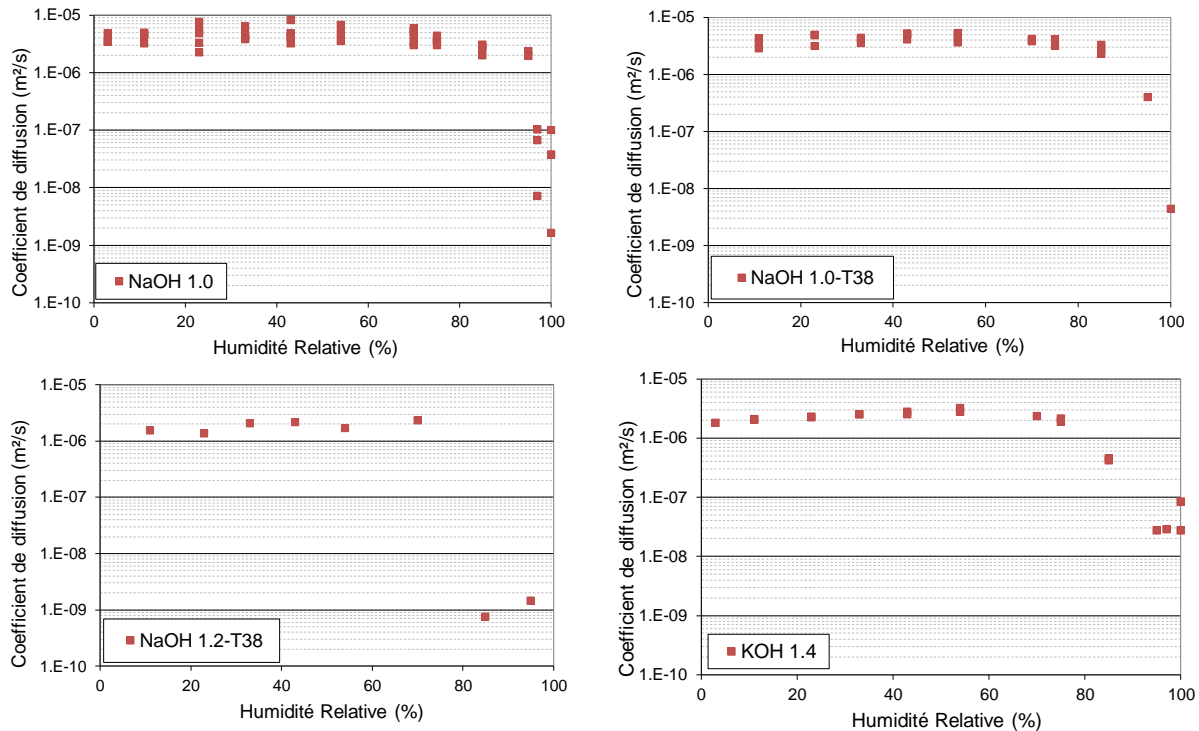
Les formulations E/C = 0,35 ; E/C = 0,40 ; et E/C = 0,45, présentent la même tendance à la décroissance que la formulation E/C = 0,50 pour les coefficients de diffusion mesurés à des saturations supérieures à 60%. Cependant, les mesures sont beaucoup plus dispersées :

pour une même saturation en eau, plusieurs coefficients de diffusion mesurés peuvent être rattachés. Par exemple pour la formulation E/C = 0,35, à 80% de saturation en eau, les coefficients de diffusion mesurés varient entre  $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , et  $3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette remarque est aussi valable pour les formulations E/C = 0,40 et E/C = 0,45. L'hypothèse avancée pour expliquer cette différence de coefficients de diffusion mesurés, est un agencement du réseau poreux et une répartition de l'eau porale qui sont différents entre les échantillons mesurés. En effet, pour deux échantillons, une saturation en eau égale signifie que la proportion d'eau contenue dans les deux est identique. Si le coefficient de diffusion varie d'un ordre de grandeur, cela fournit une information forte : l'eau dans le réseau poreux n'est pas située aux mêmes endroits, et peut, (i) se situer à des endroits laissant suffisamment de chemins percolants désaturés en eau ; (ii) se trouver à des intersections de chemins percolants, et ainsi diminuer le nombre de chemin percolants désaturés.

Les travaux de modélisation entrepris permettront d'étayer cette hypothèse, ou de la réfuter.

Résultats obtenus sur les géopolymères :

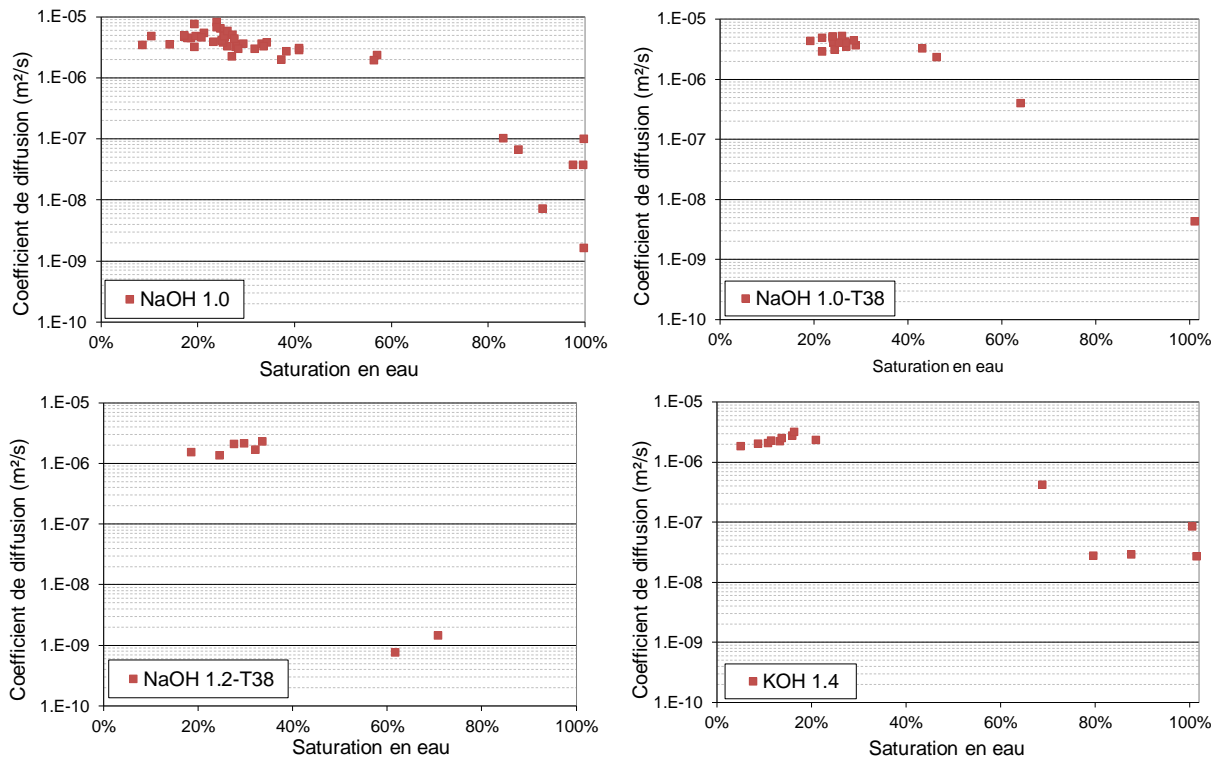
La Figure V-16 présente les coefficients de diffusion des géopolymères mesurés en fonction des HR de stockage ; et la Figure V-17 les présente en fonction des saturations en eau. A leur lecture, il apparaît que les coefficients de diffusion varient entre quasiment  $1.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Ces deux figures rejoignent l'exploitation de la Figure V-12.



*Figure V-16 : Coefficients de diffusion des géopolymères, mesurés en fonction de leur humidité relative de stockage.*

En effet, dans la Figure V-16, il apparaît que pour les quatre formulations de géopolymères, les coefficients de diffusion forment deux domaines. Dans le premier domaine, ils sont constants et de l'ordre de  $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cela est valable quand l'HR de stockage des formulations n'est pas suffisamment élevée pour saturer les pores des échantillons. Dans le deuxième domaine, l'HR est suffisamment élevée, et le coefficient de diffusion chute brutalement à  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

La même analyse peut être reprise pour la Figure V-17. En effet, il apparaît que pour les formulations NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38, le coefficient de diffusion reste constant et égal à  $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour des saturations en eau inférieures à 80%. Au-delà de cette saturation en eau, le coefficient de diffusion chute. On peut remarquer toutefois que les coefficients de diffusion mesurés pour la formulation NaOH 1.0 présentent une dispersion importante, même à 100% de saturation en eau. Pour les coefficients de diffusion supérieurs à  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , cela traduirait la présence de chemins percolants désaturés. Ces derniers peuvent être induits par une macroporosité intrinsèque à la formulation, ou peuvent être dus au tronçonnage lors de la fabrication des échantillons.



*Figure V-17 : Coefficients de diffusion des géopolymères, mesurés en fonction de leur saturation en eau. Saturation en eau obtenue après séchage à 80°C.*

La formulation NaOH 1.2-T38 voit, quant à elle, son coefficient de diffusion chuter dès 60% de saturation en eau. Il apparaît que la saturation en eau maximale pour cette formulation est de 70%, pour 95% d'HR de stockage. L'absence de mesures disponibles pour les échantillons stockés à 100% d'HR nous empêche d'expliquer cette saturation maximale de 70% par le non remplissage de la famille de pores majoritaire.

Enfin, la formulation KOH 1.4 présente la même tendance que les autres formulations. Il est à remarquer toutefois que les coefficients de diffusion pour 100% de saturation en eau sont de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . C'est une valeur élevée qui traduit la présence de chemin percolants désaturés, malgré une saturation en eau mesurée de 100%.

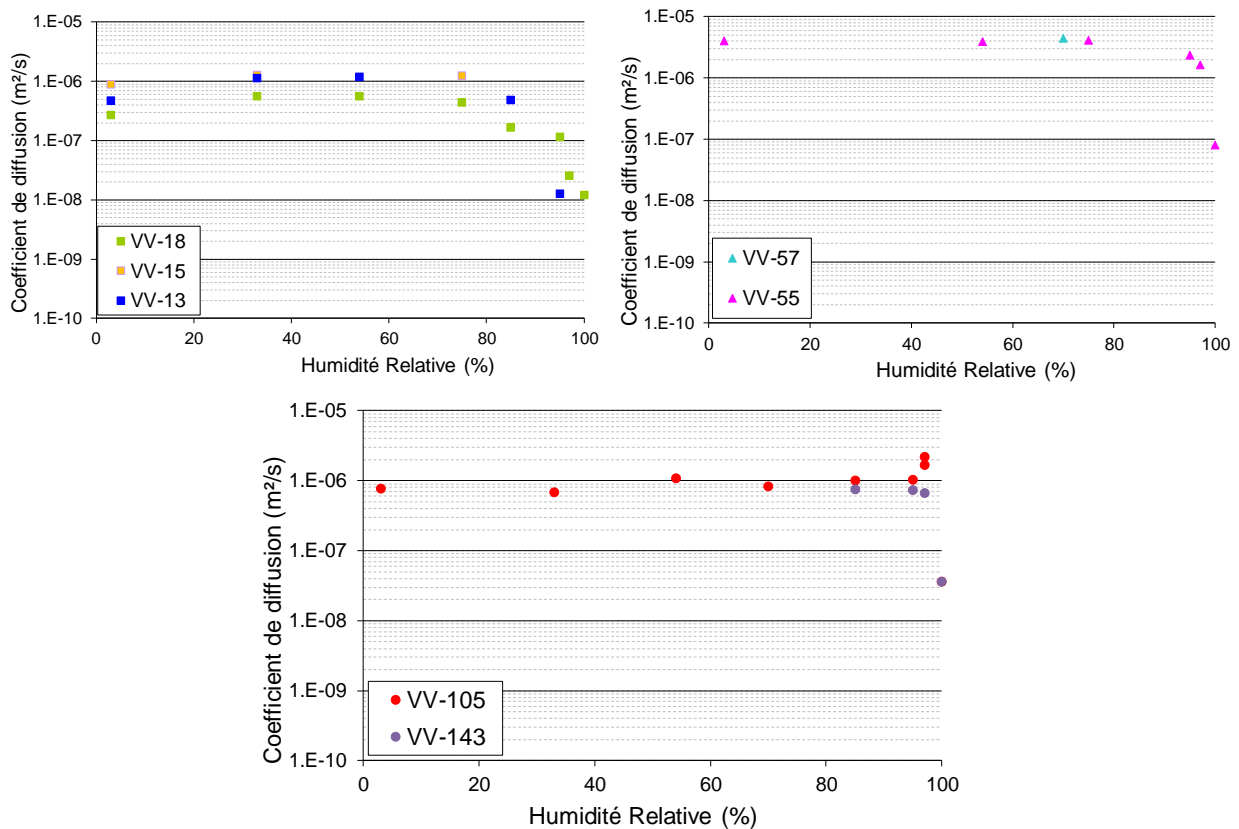
A noter le peu de mesures de coefficient de diffusion pour des saturations en eau comprises entre 40% et 80%. Cela est dû au caractère quasi monomodal des géopolymères : soit leur réseau poreux est partiellement saturé, voir peu saturé ; soit il est totalement saturé en eau, par condensation capillaire.

#### *Résultats obtenues sur les verres Vycor® :*

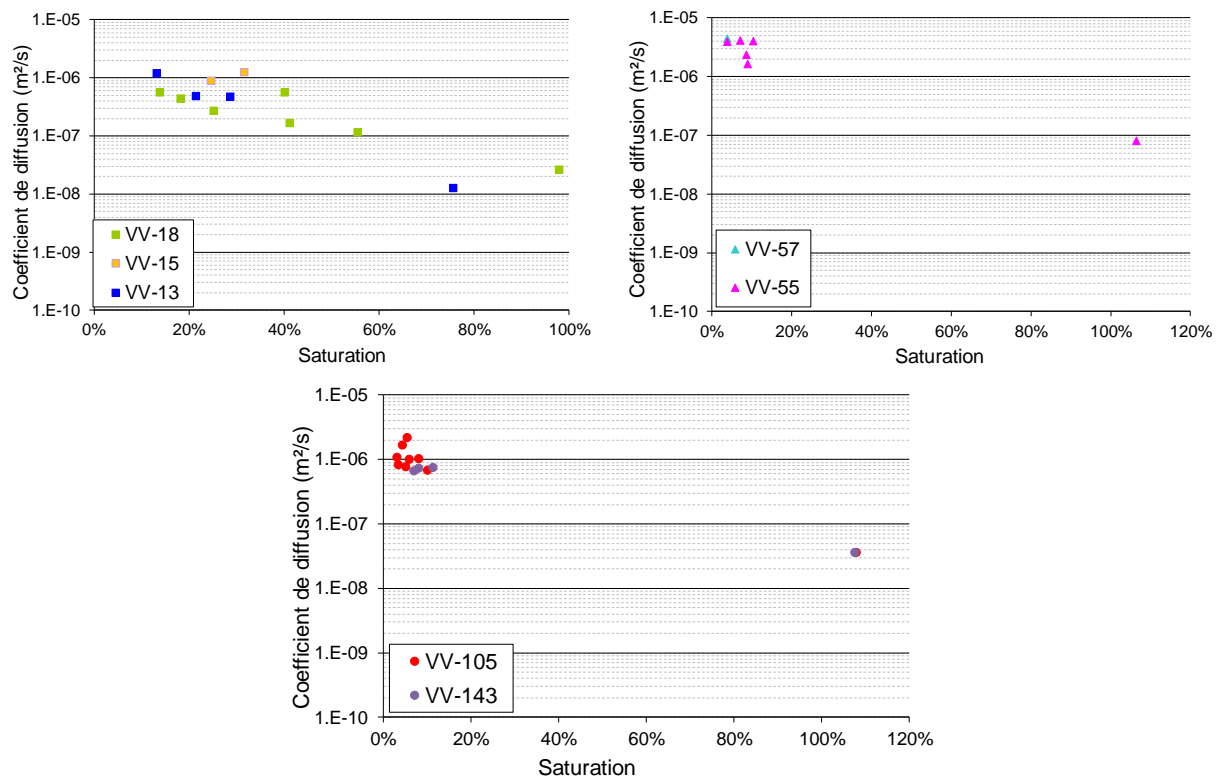
La Figure V-18 et la Figure V-19 permettent de mettre en évidence le caractère monomodal des VV. Pour les formulations VV-55 à VV-143, quand l'HR de stockage est inférieure à 100% (saturation comprise entre 0% et 20%), le coefficient de diffusion mesuré est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Quand l'HR est de 100% (saturation mesurée aussi approximativement de 100%), le coefficient de diffusion est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A travers la chute brusque du coefficient de diffusion mesuré, le remplissage massif et soudain des pores de ces formulations est mis en avant. Cependant, le coefficient de diffusion



de l'hydrogène gazeux à travers une phase liquide est de  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Or, le coefficient de diffusion mesuré pour des saturations de 100% est supérieur à cette valeur. Cela tend à fournir une information : il y a présence de quelques chemins percolant désaturés en eau, et les membranes ne sont donc pas réellement saturées à 100%. Pour s'assurer que le coefficient de diffusion à travers une membrane totalement saturée en eau est bien inférieur ou égal à  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , des mesures complémentaires vont être effectuées sur des membranes totalement saturées en eau en appliquant le protocole de porosimétrie par intrusion d'eau.



*Figure V-18 : Coefficients de diffusion des verres Vycors<sup>®</sup>, mesurés en fonction de leur humidité relative de stockage.*



*Figure V-19 : Coefficients de diffusion des verres Vycor<sup>®</sup>, mesurés en fonction de leur saturation en eau. Saturation en eau obtenue après séchage à 80°C.*

Concernant les mesures effectuées sur les formulations VV-13, 15, 18, la présence de saturations intermédiaires entre 20% et 80% permet de mesurer les coefficients de diffusion rattachés. Ainsi, la Figure V-19 met en évidence pour des saturations inférieures à 40% que le coefficient de diffusion a une valeur élevée, puis décroît de façon quasi linéaire jusqu'à 80% de saturation, valeur pour laquelle le coefficient de diffusion vaut  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , puis ne varie plus jusqu'à 100%. La décroissance linéaire du coefficient de diffusion entre 40% et 80% de saturation en eau tend à mettre en évidence la présence d'eau physisorbée. En effet, cette dernière se présente sous la forme d'une pellicule d'eau, d'épaisseur constante, qui ralentit progressivement le processus de diffusion gazeuse. Contrairement à la condensation capillaire qui est un phénomène beaucoup plus spontané. Ainsi, la chute progressive du coefficient de diffusion, avec l'augmentation de la saturation en eau, dénote de la présence du phénomène de physisorption. Les travaux de modélisation effectués sur ces formulations permettront de soutenir ou d'infirmer cette hypothèse.

**A retenir :**

- Le coefficient de diffusion mesuré des pâtes de ciment CEM V diminue quand augmentent l'HR ou la saturation. Les coefficients de diffusion mesurés varient de  $10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cependant, pour une même formulation, et une même HR (ou saturation en eau), le coefficient de diffusion mesuré peut varier de un à deux ordres de grandeur. Cette dispersion des mesures est le reflet de l'hétérogénéité et de la complexité du réseau poreux des matériaux cimentaires.
- Le coefficient de diffusion mesuré des géopolymères et des verres Vycor<sup>®</sup> a rappelé le caractère monomodal de ces matériaux. Il est de  $10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ , mais chute à  $10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  à partir de l'HR ou de la saturation seuil à partir de laquelle s'opère la condensation capillaire. Les formulations VV-13, VV-15 et VV-18 permettent de mettre en évidence la présence du phénomène de physisorption, en parallèle du phénomène de condensation capillaire.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette partie ont permis de mettre en évidence le caractère monomodal des verres Vycor<sup>®</sup> et des géopolymères, ainsi que la dispersion des mesures obtenues sur Pâte de ciment CEM V. Afin de mieux identifier les paramètres sensibles de la diffusion gazeuse, et d'obtenir des informations supplémentaires sur le réseau poreux des matériaux utilisés, un travail de modélisation a été entrepris. La prochaine partie présente le fonctionnement de ce code de calcul.



# **MOdélisation de la diffusion d'HYdrogène gazeux à travers des CAnaux Numériques (MOHYCAN)**

MOHYCAN est un code de calcul permettant de déterminer le coefficient de diffusion effectif d'un matériau, avec pour seules données d'entrée des informations sur la géométrie du réseau poreux du matériau. Grâce à ces données, le code réalise séquentiellement les étapes :

- création d'un réseau poreux virtuel
- création de plusieurs états de saturation en eau
- calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène
- compilation des résultats obtenus et exportation

MOHYCAN a été initialement développé par Thai-Hoa VU lors de ses travaux de thèse (2009). Les prochains paragraphes de cette partie vont détailler et reprendre ces travaux par soucis de clarté. Seront aussi présentées et détaillées les modifications apportées à ce code, ainsi que l'intérêt que cela représente dans l'estimation d'un coefficient de diffusion.

## 1) Données expérimentales utilisées

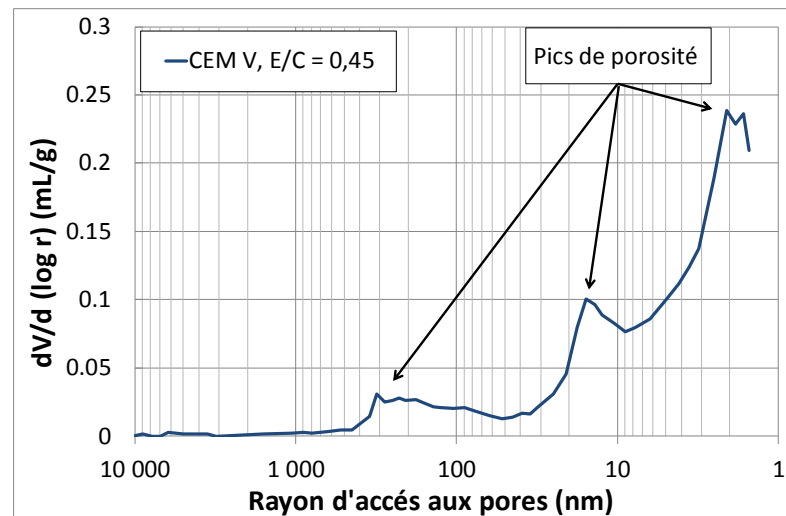
### a. Porosimétrie par intrusion d'eau

La porosimétrie par intrusion d'eau permet de mesurer le ratio entre le volume des pores accessibles à l'eau et le volume apparent d'un matériau. Cela permet, in fine, de déterminer la saturation et la teneur en eau des matériaux testés. Cette technique est détaillée dans la deuxième partie. Pour MOHYCAN, la porosité totale accessible à l'eau obtenue par cette technique permet de définir le volume des pores à modéliser.

### b. Porosimétrie par intrusion de mercure

La PIM est décrite dans la deuxième partie. Après traitement des données acquises, deux paramètres sont nécessaires pour la création d'un réseau poreux virtuel :

- La répartition en taille des pores du matériau. L'utilisation de la dérivée du volume introduit, par rapport au logarithme du rayon ( $dV/d(\log r)$ ), permet la représentation graphique des pics de porosités, tel que le montre la Figure VI-1. Cette représentation permet de définir les rayons bornes des différentes familles de pores lors de l'étape de discrétisation du réseau poreux.



*Figure VI-1: Répartition en taille de pores. Données obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure sur une pâte de ciment CEM V de rapport E/C = 0,45.*

- Le volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille des pores du matériau. Cette information permet de déterminer le volume occupé par chaque famille de pores discrétisée.

## 2) Création du réseau poreux numérique

### a. Exploitation des données de porosimétrie mercure

Les données de porosimétrie mercure ne peuvent pas être utilisées brutes dans MOHYCAN. Un travail d'analyse préalable doit être effectué. Il consiste à faire apparaître les principales familles de pores du matériau à modéliser. Pour être utilisée dans MOHYCAN, la répartition en taille de pores d'un matériau doit être discrétisée en quatre familles de pores. Les études précédemment menées ont démontré que la discrétisation en quatre familles de pores avait une résolution suffisante pour reproduire le réseau poreux de matériaux cimentaires (Vu et al., 2009). Les prochains paragraphes vont successivement décrire la méthode de discrétisation utilisée, le calcul des caractéristiques géométriques des pores virtuels, ainsi que leur assemblage dans la création du réseau poreux virtuel.

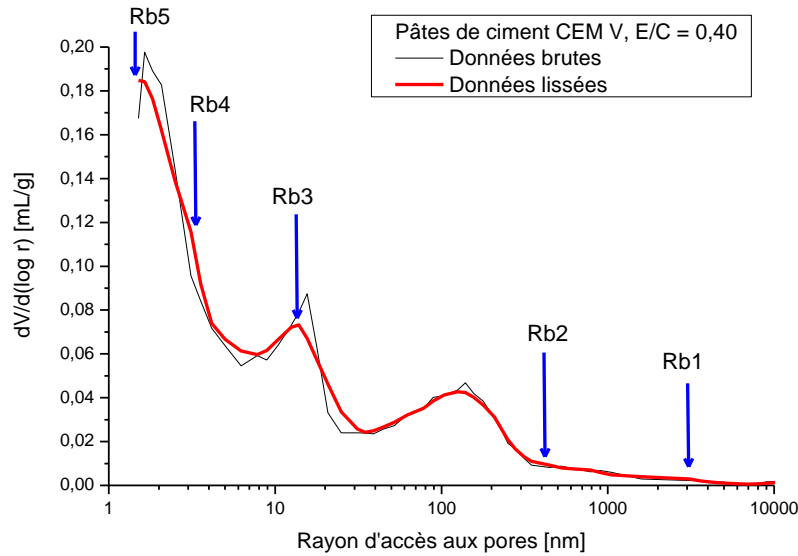
#### Discrétisation des données de porosimétrie mercure :

Le but de la discrétisation des données de porosimétrie mercure, est d'identifier les différentes familles de pores présentes dans le matériau, et de déterminer le volume occupé par chacune d'entre elle. Grâce à ces données, un réseau poreux virtuel peut être construit. Ces paramètres vont servir à :

- Définir les caractéristiques géométriques des canaux.
- Définir les volumes occupés par les différentes familles de pores.

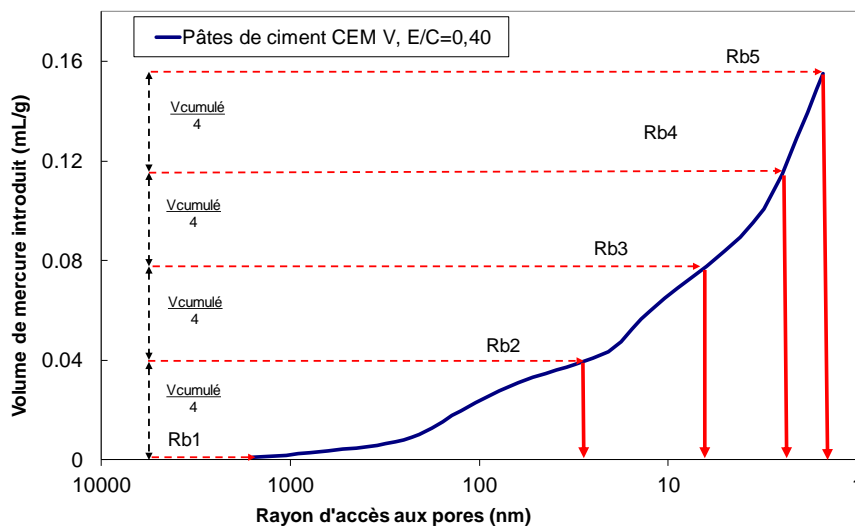
Les données de PIM sont discrétisées selon deux méthodes différentes, suivant que l'on considère les matériaux avec une répartition en taille de pores complexe (matériaux cimentaires), ou avec une répartition en taille de pores simple (géopolymères, verres vycors). Pour réaliser la discrétisation de la répartition en taille de pore des matériaux cimentaires, trois méthodes ont été testées :

- *Découpe « sur pic de porosité »*. Cette méthode consiste à placer les rayons bornes sur les pics de la répartition en taille de pores obtenue par PIM. Cette méthode initialement utilisée dans MOHYCAN (Vu et al., 2009) présente deux faiblesses : (i) le réseau poreux virtuel créé est trop sensible à la place du rayon borne  $R_b3$  ; (ii) le réseau poreux virtuel créé pour les pâtes de ciments CEM V est plus robuste avec la méthode de découpe sur creux de porosité.



*Figure VI-2 : Discretisation des données de répartition en taille de pores par la méthode de découpe sur pic de porosité.*

- *Découpe de la courbe du volume introduit cumulé de mercure.* Cette méthode consiste à découper le volume total de mercure introduit en quatre volumes égaux, puis de placer les rayons bornes délimitant ces quarts de volume (Figure VI-3). Cette méthode ne permettait cependant pas de créer un réseau poreux virtuel en bonne adéquation avec le réseau poreux mesuré expérimentalement.



*Figure VI-3 : Discretisation par la méthode de découpe du volume de mercure introduit total.*

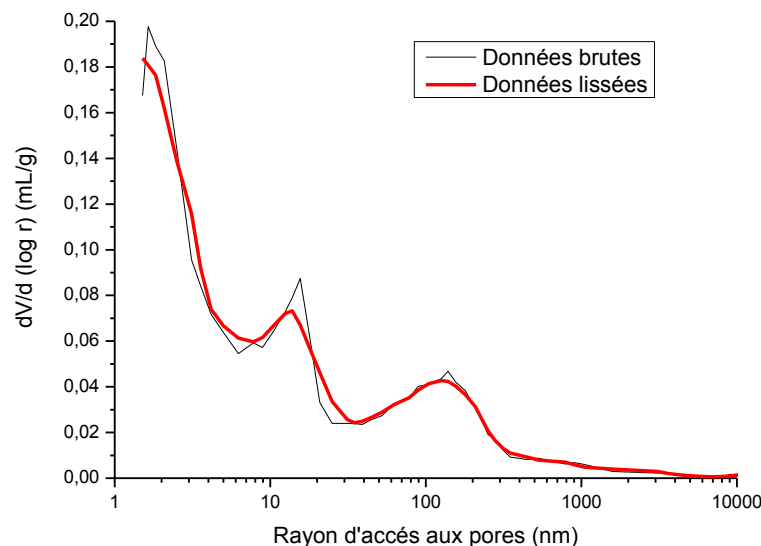
- *Découpe sur creux de porosité.* Cette méthode est celle choisie pour cette étude et sera décrite en détails ultérieurement (VI.2.c).



Concernant les matériaux avec une répartition en taille de pores simple, la méthode de discrétisation employée est la discrétisation du pic de porosité unique, méthode détaillée dans le point (VI.2.d).

### **b. Traitement préliminaire : lissage des courbes**

Lorsque les données de porosimétrie mercure sont bruitées, comme illustré dans la Figure VI-4, la courbe de répartition en taille de pores est lissée. La méthode de lissage utilisée est celle par moyenne des cinq points adjacents. Cette opération permet de repérer plus facilement les différents pics de porosités, donc de discrétiser avec une plus grande répétabilité les données de porosimétrie mercure. La Figure VI-4 illustre les résultats d'un lissage obtenu sur la répartition en taille de pore d'une pâte de ciment CEM V. On peut notamment remarquer que les pics et creux de porosité compris dans la zone 30 nm - 1  $\mu\text{m}$  sont mieux définis grâce à ce lissage.



*Figure VI-4 : Répartition en taille de pores. Données obtenues par porosimétrie mercure sur une pâte de ciment CEM V de rapport E/C = 0,40. Lissage effectué par moyenne des 5 points adjacents.*

### **c. Découpage sur creux de porosité**

Le découpage sur creux de porosité consiste à encadrer les différents pics de porosité rencontrés par des rayons bornes, tel que décrit dans le paragraphe suivant. La Figure VI-5 illustre l'application de cette méthode pour la discrétisation d'une pâte de ciment CEM V, de rapport E/C = 0,40.

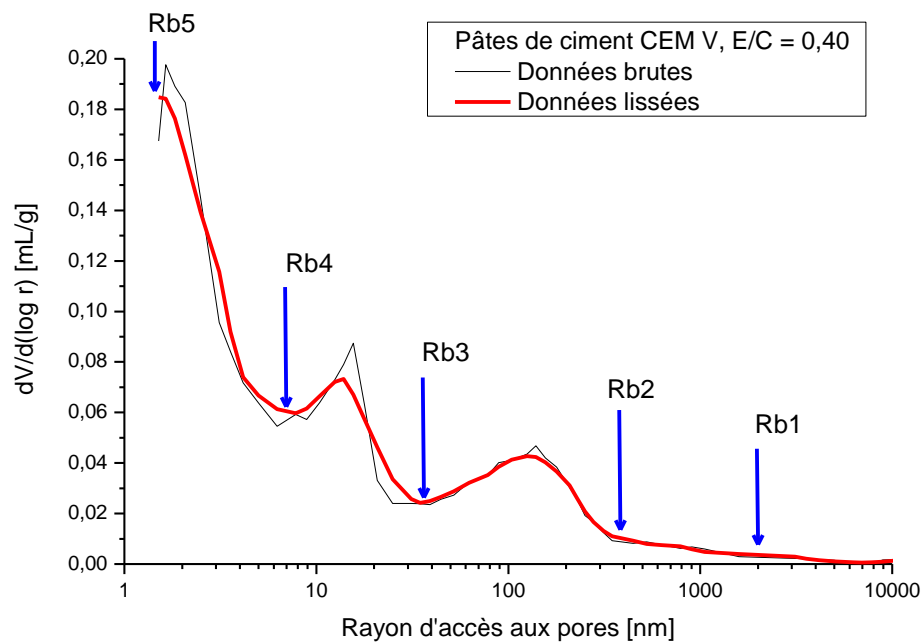
Définition des rayons bornes :

- Rb1 est le rayon seuil à partir duquel  $dV/d(\log r) \neq 0$ .

- Rb2 est le rayon maximal pour lequel  $dV/d(\log r) = 5\%$  de sa valeur maximale.
- Rb3 et Rb4 sont placés sur les minimums locaux entre deux pics de porosité.

C'est-à-dire quand 
$$\frac{d\left(\frac{dV}{d(\log r)}\right)}{dr} = 0.$$

- Rb5 est le plus petit rayon de pore étudié par porosimétrie par intrusion de mercure.



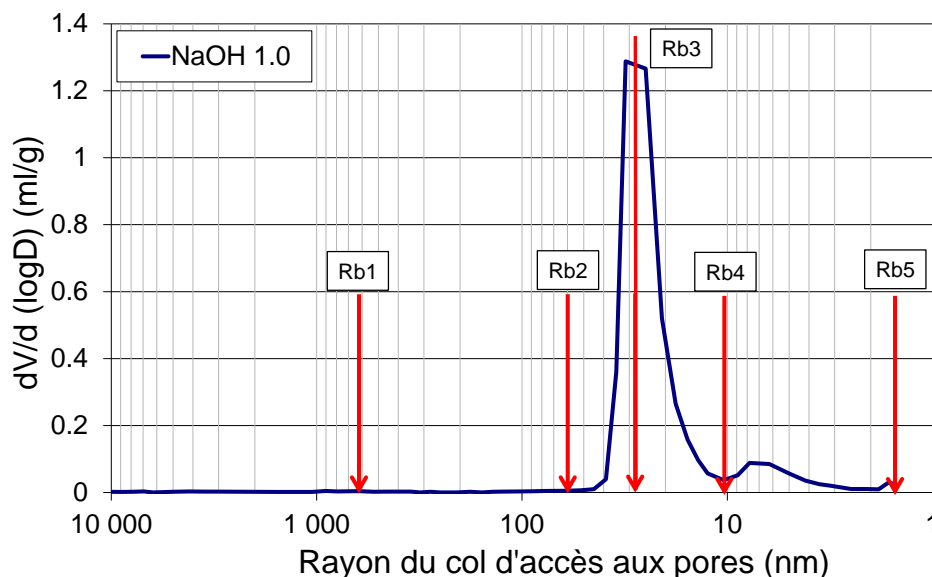
*Figure VI-5 : Répartition en taille de pores. Données obtenues par porosimétrie mercure sur une pâte de ciment CEM V de rapport E/C = 0,40.*

#### d. Discrétisation pour pic de porosité unique

Si le matériau présente une répartition en taille de pores simple, ou mono-modale (géopolymères, verres Vycor<sup>®</sup>), la technique de discrétisation précédente ne s'applique pas. Le but du découpage de la répartition en taille de pore est de discrétiser aussi finement que possible la famille de pores majoritaire, en prenant en compte les porosités résiduelles.

##### Définition des rayons bornes :

- Rb1 est le rayon seuil à partir duquel  $dV/d(\log r) \neq 0$ .
- Rb2 est le rayon pour lequel le volume de mercure introduit cumulé atteint 5% de sa valeur maximale.
- Rb3 et Rb4 sont placés de façon à découper uniformément le pic de porosité.
- Rb5 est le plus petit rayon de pore étudié par porosimétrie par intrusion de mercure.



*Figure VI-6 : Répartition en taille de pores. Données obtenues par porosimétrie mercure sur un géopolymère de formulation NaOH 1.0.*

##### Exploitation des données discrétisées :

Déterminer les rayons bornes de chaque famille de pores n'est pas suffisant pour décrire un réseau poreux virtuel. Le volume de chaque famille de pores est déterminé par le volume de mercure introduit en fonction du rayon du col d'accès aux pores. Ces données, issues de PIM, nécessitent des opérations avant d'être exploitées. En effet, la porosité totale accessible au mercure est différente de celle accessible à l'eau, notamment à cause de la différence de taille entre ces deux molécules, et de tension superficielle à leur état liquide. Une hypothèse est posée : il y a proportionnalité entre la porosité totale mesurée par porosimétrie à eau, et celle mesurée par porosimétrie mercure. Grâce à cette hypothèse, la porosité partielle d'une famille de pores donnée peut être facilement liée à la porosité totale du matériau, grâce à la relation suivante.

$$\phi_i = \frac{V_{\text{pores famille } i}}{V_{\text{matériau}}} = \frac{V_{t,i}}{V_p} \cdot \phi \quad (VI.1)$$

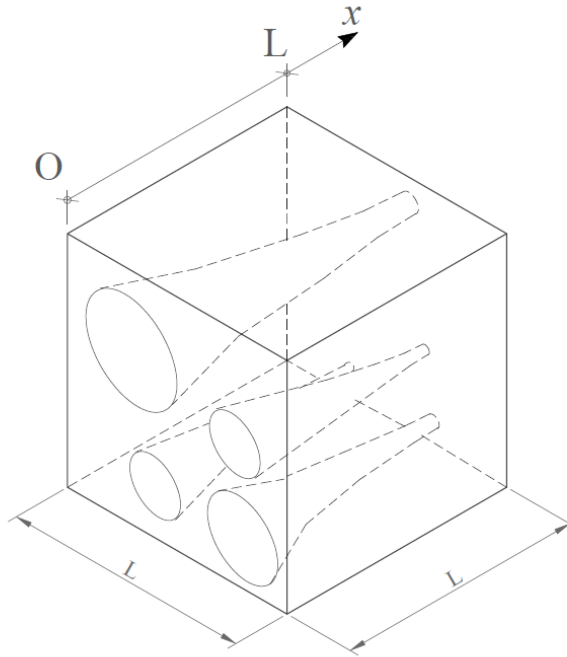
Avec  $V_{t,i}$ , le volume de mercure introduit dans la famille de pores  $i$ . [ $\text{mL.g}^{-1}$ ];  $V_p$ , le volume total de mercure introduit dans les pores du matériau (données issue des résultats de porosimétrie mercure) [ $\text{mL.g}^{-1}$ ]; et  $\phi$ , la porosité totale accessible à l'eau [%].

Les rayons bornes et les porosités partielles des différentes familles de pores étant fixés, il est maintenant possible de définir leurs caractéristiques géométriques au sein du réseau poreux virtuel.

### 3) Création du réseau poreux virtuel

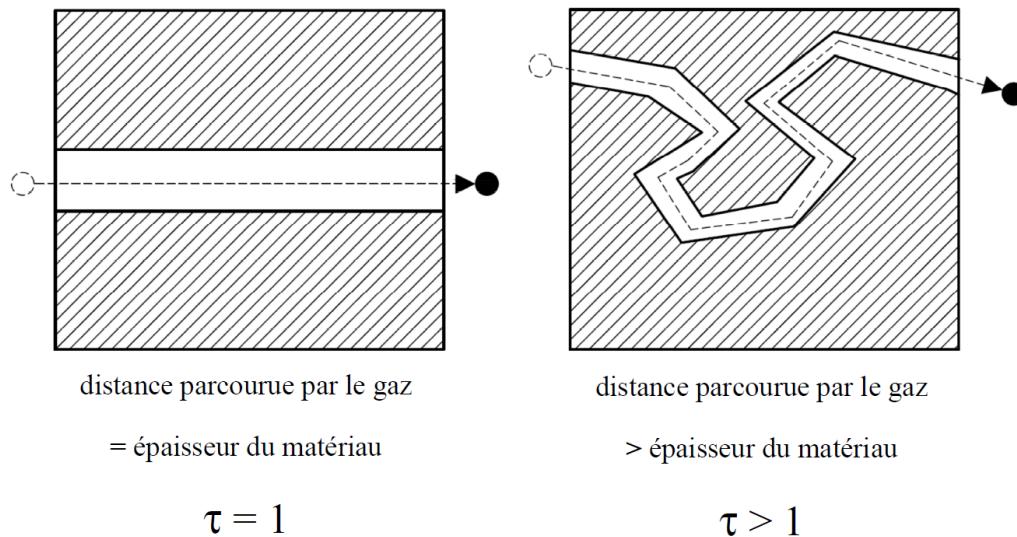
#### a. Création du réseau poreux virtuel à l'échelle du matériau modélisé :

Le réseau virtuel est créé dans un cube de  $10\ \mu\text{m}$  de côté, qui sera traversé par les pores modélisés. Pour simplifier l'étude, les pores modélisés sont supposés parallèles entre eux, et traversent le cube à travers des faces opposées (Figure VI-7). Cela conduit à considérer une diffusion monodimensionnelle.



*Figure VI-7 : Représentation schématique du cube de matériau modélisé.*

Les pores illustrés sur la Figure VI-7 ont une tortuosité de 1 : ils traversent le matériau par un chemin direct : la distance parcourue par le gaz est égale à l'épaisseur du matériau. Afin de représenter au mieux la réalité physique, il est possible pour l'utilisateur de définir plusieurs tortuosités, permettant d'allonger artificiellement la distance parcourue par l'hydrogène lors de sa diffusion (Figure VI-8). Dans cette étude les tortuosités suivantes seront explorées :  $\tau = 1 ; 2 ; 3 ; 5$ .



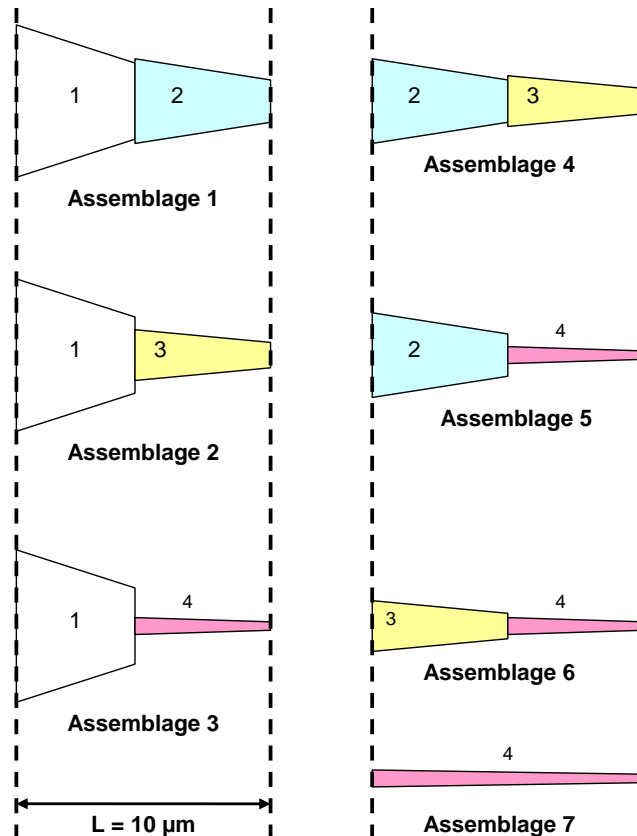
*Figure VI-8 : représentation de la tortuosité.*

L'épaisseur  $L$  du matériau modélisé a été prise égale à  $10\ \mu\text{m}$  pour les raisons suivantes :

- Cette dimension est suffisamment grande pour pouvoir créer des assemblages de pores avec un rayon de l'ordre du micromètre, dimension de pores susceptible d'exister.
- Recherche de l'optimisation du temps de modélisation.
- Dans les matériaux étudiés, les pores ayant des dimensions supérieures à  $10\ \mu\text{m}$  sont induits par des problèmes de fissuration. Afin de simplifier notre étude, nous avons décidé de ne pas prendre en compte cette problématique de fissuration, et donc de négliger ces pores. En prenant  $L = 10\ \mu\text{m}$ , les pores d'un diamètre supérieur à  $10\ \mu\text{m}$  ne sont pas pris en compte.

### **b. Création du réseau poreux numérique à l'échelle de l'assemblage :**

Lors de la discrétisation du réseau poreux, 4 familles de pores différentes sont définies. Ces familles peuvent être combinées deux à deux en 7 types d'assemblages distincts. Les 7 types d'assemblages sont décrits sur la Figure VI-9 ci-dessous. L'interface entre deux familles de pores (aussi appelés *demi-assemblages*) se trouve au milieu du matériau modélisé ( $d = L/2$ ). Il a été en effet démontré que le coefficient de diffusion effectif calculé était peu sensible à la position de l'interface (Vu et al., 2009). Vu (2009) a également montré que l'ordre de construction des familles de pores au sein d'un assemblage n'avait aucune sensibilité sur le coefficient de diffusion effectif calculé. Afin d'éviter toute confusion dans la lecture, dans la suite du chapitre, les termes suivants sont employés : chaque *assemblage* sera divisé en deux *demi-assemblages*, chaque demi-assemblage ayant les dimensions propres à la famille de pores à laquelle il appartient.



*Figure VI-9 : Représentation des 7 assemblages différents, en fonction des familles de pores les composant.*

Lors de la discrétisation du réseau poreux, les familles de pores sont numérotées afin d'obtenir la propriété suivante :

$$N_{f1} < N_{f2} < N_{f3} < N_{f4}$$

Avec  $N_{fi}$ , le nombre de pores de famille  $i$ .

Ainsi, grâce à la propriété précédente, les demi-assemblages ayant les dimensions des pores de famille 1 sont reliés aux demi-assemblages ayant les dimensions des pores de famille 2, 3, et 4 (Figure VI-9). Les demi-assemblages de famille 2 restants, sont reliés à ceux des familles 3 et 4. Les demi-assemblages de famille 3 restants sont reliés aux pores de famille 4. Les demi-assemblages de famille 4 inutilisés constituent l'assemblage de type 7.

La quantité des assemblages est une donnée d'entrée définie par l'utilisateur du code. En effet, ce dernier doit définir les proportions d'assemblages suivantes :

- $P_1$  : Rapport entre la quantité d'assemblages 1 et la quantité de pores de famille 1.
- $P_2$  : Rapport entre la quantité d'assemblages 2 et la quantité de pores de famille 1.
- $P_4$  : Rapport entre la quantité d'assemblages 4 et la quantité de pores de famille 2.

En fixant ces trois proportions, et connaissant le nombre de pores de chacune des quatre familles, nous obtenons un système de sept équations à sept inconnues.

La quantité de ces assemblages est calculée comme suit :

$$N_1 = P_1 N_{f1} \quad (VI.2)$$

$$N_2 = P_2 N_{f1} \quad (VI.3)$$

$$N_3 = (1 - P_1 - P_2) N_{f1} \quad (VI.4)$$

$$N_4 = N_{f2} P_4 - N_{f1} P_1 P_4 \quad (VI.5)$$

$$N_5 = N_{f2} (1 - P_4) - N_{f1} (P_4 P_1 + P_1) \quad (VI.6)$$

$$N_6 = N_{f3} - N_{f2} P_4 - N_{f1} (P_2 - P_4 P_1) \quad (VI.7)$$

$$N_7 = N_{f4} - N_{f3} - N_{f2} (1 + 2P_4) - N_{f1} (1 - 2P_1 - 2P_2 - 2P_1 P_4) \quad (VI.8)$$

Avec  $N_i$ , le nombre d'assemblages numéro  $i$ .

### c. Présentation des différentes proportions d'assemblages étudiées

L'utilisateur peut fixer les proportions suivantes :  $P_1$ ,  $P_2$ , et  $P_4$ .

Pour alléger la notation, chaque cas étudié sera représenté sous la forme :  $P = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_4 \end{pmatrix}$ , avec

$P_1, P_2, P_4$  exprimés en pourcent (%).

Cas	A	B	C	D	E	F	G	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
$P_1$	0%	0%	10%	25%	50%	75%	100%	0%	0%	0%	100%
$P_2$	0%	10%	10%	25%	50%	25%	0%	0%	0%	100%	0%
$P_4$	0%	10%	10%	25%	50%	100%	100%	0%	100%	0%	0%

*Tableau VI-1: Différents cas d'assemblage de pores.*

Les cas A à G représentent des configurations où apparaissent et disparaissent progressivement certains assemblages. Les cas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$ , eux, représentent les cas de configurations extrêmes, où seuls certains types d'assemblages sont représentés.



Dans le cas des matériaux cimentaires, la répartition en taille de pores de ces matériaux conduit à avoir les propriétés suivantes :

$$N_{f1} < N_{f2} < N_{f3} < N_{f4} \quad (VI.9)$$

$$r_{m1} > r_{m2} > r_{m3} > r_{m4} \quad (VI.10)$$

Avec  $r_{m,i}$  le rayon défini par l'équation (VI.11), présentée page suivante.  $r_{m,i}$  est notamment borné par les rayons maximum et minimum de chaque famille de pores.

Ces deux propriétés permettent d'interpréter les cas précédemment définis de la manière suivante :

Cas A : Le cas A représente le cas extrême où seuls les plus petits assemblages possibles sont préférentiellement reliés entre eux.

Cas B : Le cas B représente le cas où les assemblages 2 et 4 commencent à être représentés dans le réseau poreux virtuel, mais où les assemblages 1 n'existent toujours pas.

Cas C : Le cas C représente le cas où les assemblages 1 commencent à être représentés dans le réseau poreux virtuel. Les assemblages 2 et 4 restent représentés à hauteur de 10%.

Cas D : Le cas D représente le cas où on a une répartition équilibrée des différents assemblages en présence.

Cas E : Le cas E représente le cas où l'assemblage de type 3 disparaît, et l'assemblage de type 5 commence à devenir faible.

Cas F : Le cas F représente le cas où l'assemblage 5 n'est plus représenté.

Cas G : Le cas G représente le cas où les assemblages 2 et 5 ne sont plus représentés. Cette configuration représente le cas où les plus gros volumes de pores possibles sont reliés entre eux. **Nota** : Le cas G est celui utilisé dans les travaux de modélisation de Vu et al. (2009).

Cas  $\alpha$  : identique au cas A.

Cas  $\beta$  : Le cas  $\beta$  représente le cas où seuls les assemblages 4 paraissent. Ainsi, les assemblages 3, 4, 6 et 7 sont les seuls assemblages présents, et ce cas privilégie les assemblages avec les petits pores.

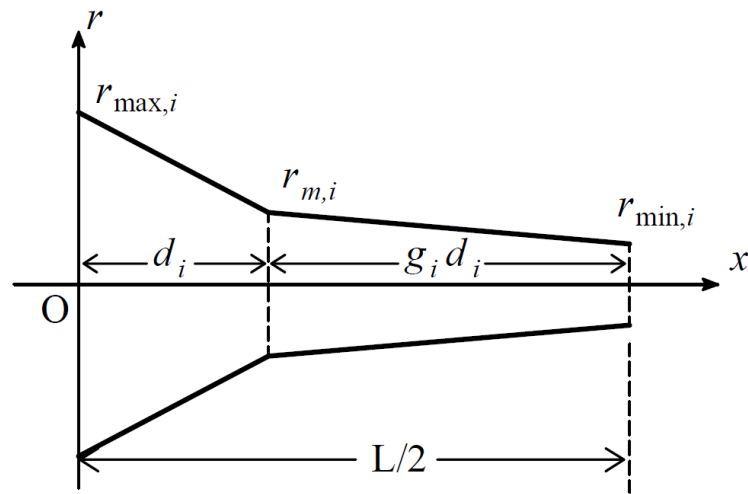
Cas  $\gamma$  : Le cas  $\gamma$  représente le cas où seuls les assemblages 2 paraissent. Ainsi les assemblages 2, 5, 6, et 7 sont les seuls assemblages présents. Ce cas privilégie les assemblages avec des tailles de pores intermédiaires.

Cas  $\delta$  : Le cas  $\delta$  représente le cas où seuls les assemblages 1 paraissent. Ainsi, les assemblages 1, 5, 6 et 7 sont les seuls assemblages présents. Ce cas représente le deuxième cas où les plus gros volumes de pores possibles sont reliés entre eux, derrière le cas G.

#### **d. Création du réseau poreux numérique à l'échelle d'un demi-assemblage :**

Les pores réels à l'intérieur des matériaux cimentaires ont des géométries complexes et variées. Pour essayer de se rapprocher au plus de la réalité, tout en gardant une géométrie

simple, chaque demi-assemblage est constitué de deux cônes tronqués, tels que décrits par la Figure VI-10. Les différents paramètres géométriques définissant chaque demi-assemblage sont explicités ci-après.



*Figure VI-10 : Constitution d'un demi-assemblage en fonction de ses paramètres géométriques (Vu et al., 2009).*

$r_{\max,i}$  et  $r_{\min,i}$  : Ce sont les rayons bornes de la famille de pores à laquelle appartient le demi-assemblage.

$r_{m,i}$  est le point de rupture de pente où change la géométrie des cônes du demi assemblage. Ce point d'inflexion est calculé selon l'équation (VI.11) :

$$r_{m,i} = \sum_j \left( \frac{\Delta V_j}{V_{t,i}} \cdot r_j \right) \quad (VI.11)$$

Avec  $V_{t,i}$ , le volume de la famille de pores  $i$  (donnée issue des résultats de porosimétrie mercure) [mL/g] ;  $r_j$ , le rayon du pore considéré [nm] ; et  $V_j$ , le volume introduit de mercure pour le rayon  $j$  donné [mL/g].

$d_i$  est la distance séparant les points  $r_{\max,i}$  et  $r_{m,i}$ .  $g_i d_i$  est la distance séparant les points  $r_{m,i}$  et  $r_{\min,i}$ . Ces distances sont calculées grâce aux relations suivantes :

$$V_{t,i} = \pi r_{m,i}^2 L_{t,i} \quad (VI.12)$$

Avec  $V_{t,i}$ , le volume de la famille de pores  $i$ . (donnée issue des résultats de porosimétrie mercure) [mL] ;  $r_{m,i}$ , le rayon moyen des pores de la famille  $i$ . [nm].

Où :

$$L_{t,i} = d_i (1 + g_i) \quad (VI.13)$$

$$L_{t,i} = \frac{\phi_i L^3}{\pi r_{m,i}^2} \quad (VI.14)$$

$$g_i = \frac{r_{\max,i}^2 + r_{m,i}r_{\max,i} - 2r_{m,i}^2}{2r_{m,i}^2 - r_{m,i}r_{\min,i} - r_{\min,i}^2} \quad (VI.15)$$

Grâce à tous les paramètres précédemment déterminés, le réseau poreux virtuel peut être construit par MOHYCAN.

### e. Vérification du réseau poreux virtuel créé

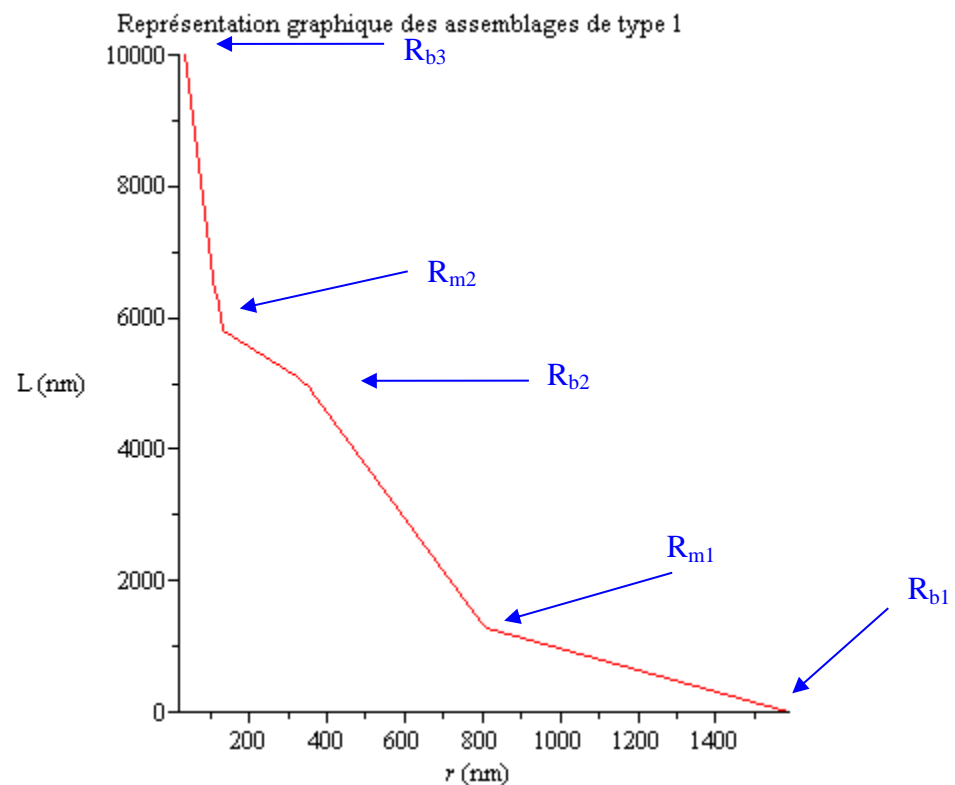
Afin de vérifier l'absence d'erreur de construction, et de pouvoir valider la fidélité de la géométrie du réseau poreux virtuel au réseau poreux réel, différents modules de vérifications ont été implémentés dans le code de calcul.

#### Vérification de la quantité de chaque assemblage.

Pour chaque réseau poreux virtuel créé, la quantité de chaque type d'assemblage est calculée. Cela permet de vérifier que ces quantités sont conformes aux proportions fixées par l'utilisateur.

#### Vérification des caractéristiques géométriques de chaque assemblage.

Chaque assemblage est représenté graphiquement, comme illustré dans la Figure VI-11. Il est donc possible de vérifier la validité des rayons bornes, ainsi que les autres paramètres ( $R_{mi}$ ).



*Figure VI-11 : Représentation graphique de l'assemblage n°1, pour une pâte de ciment CEM V, de rapport E/C = 0,40.*

Simulation d'une porosimétrie par intrusion de mercure

MOHYCAN permet de simuler une porosimétrie par intrusion de mercure. Cette simulation est réalisée grâce à l'équation (VI.16), qui permet de lier un rayon de pore  $r$ , à un volume correspondant au volume occupé par les pores de rayon inférieur à  $r$ . Cette fonction est définie par l'équation suivante :

$$V(r) = \sum_{i=1}^7 V_i(r) \quad (VI.16)$$

Avec  $V_i(r)$ , le volume des assemblages  $i$  compris entre  $r_{\min,i}$  et  $r$  [mL].

Le volume de mercure introduit est ensuite déduit en utilisant la relation suivante :

$$V_{\text{intrusion}}(r) = \frac{V_p - V(r)}{m_{\text{éch}}} \quad (VI.17)$$

Avec  $V_p$ , le volume total des pores accessible au mercure [mL],  $m_{\text{éch}}$ , la masse de l'échantillon numérique telle que définie par l'équation (VI.18).

$$m_{\text{éch}} = \rho_{\text{mat}} L^3 \quad (VI.18)$$

Avec  $\rho_{\text{mat}}$  la masse volumique du matériau modélisé.

Cette simulation de porosimétrie mercure permet de comparer les données expérimentales utilisées comme données d'entrée, au réseau poreux modélisé, comme illustré sur la Figure VI-12. La différence entre données modélisées et expérimentales s'explique essentiellement par le choix de la géométrie du réseau poreux virtuel (troncs de cônes), qui n'est pas celle du réseau poreux réel, ce dernier étant plus complexe.

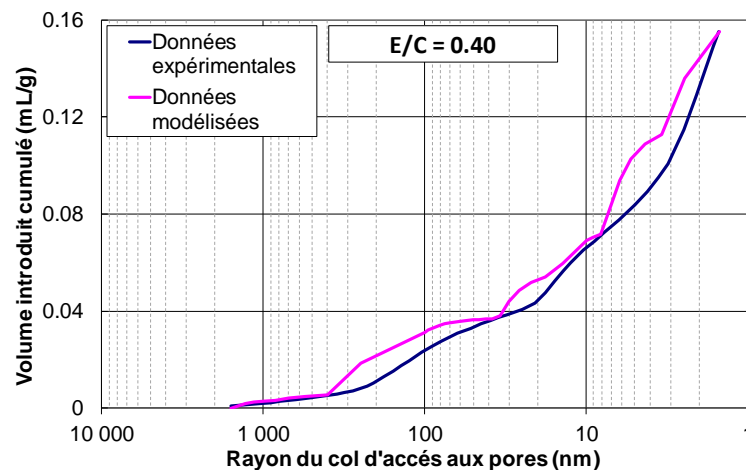


Figure VI-12 : Porosimétries par intrusion de mercure expérimentale et modélisée.  
Résultats obtenus sur une pâte de ciment CEM V de rapport E/C = 0,40.

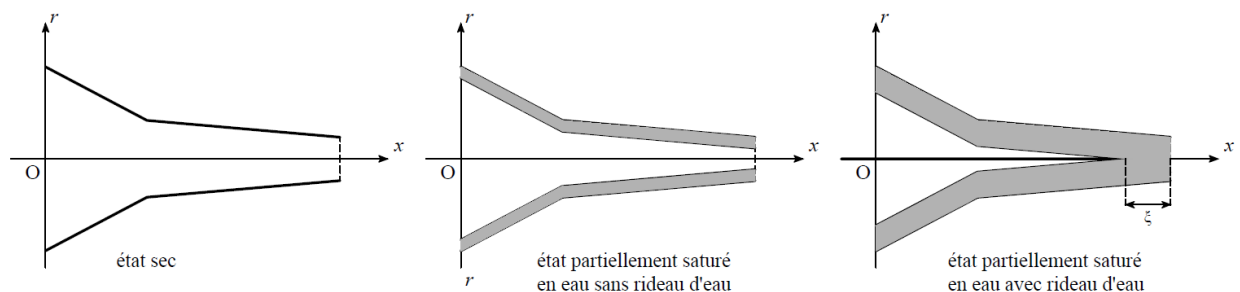
## 4) Simulation de la saturation en eau et simulation d'une porosimétrie mercure

La présence d'eau à l'intérieur des pores d'un matériau, est simulée dans MOHYCAN de deux manières :

- Par superposition infinie de couches d'eau uniformes.
- Par combinaison de la superposition de couches d'eau uniformes et de condensation capillaire.

### a. Superposition infinie de couches d'eau uniformes (Théorie BET)

La première méthode de simulation de la présence d'eau à l'intérieur du réseau poreux est largement inspirée de la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET). En effet, dans ce premier cas, l'eau est déposée de façon uniforme à l'intérieur de tout le réseau poreux, avec une épaisseur constante. C'est en faisant varier l'épaisseur de cette couche d'eau que l'on balaye des saturations en eau allant de 0% (épaisseur couche d'eau = 0 nm) à 100% (épaisseur couche d'eau = rayon du plus grand pore). Quand l'épaisseur de la couche d'eau est supérieure au rayon d'un pore, il y a création d'un rideau d'eau, de longueur  $\xi$ . La Figure VI-13 illustre trois cas de saturation en eau : état sec, état partiellement saturé en eau, état partiellement saturé en eau avec présence d'un rideau d'eau.

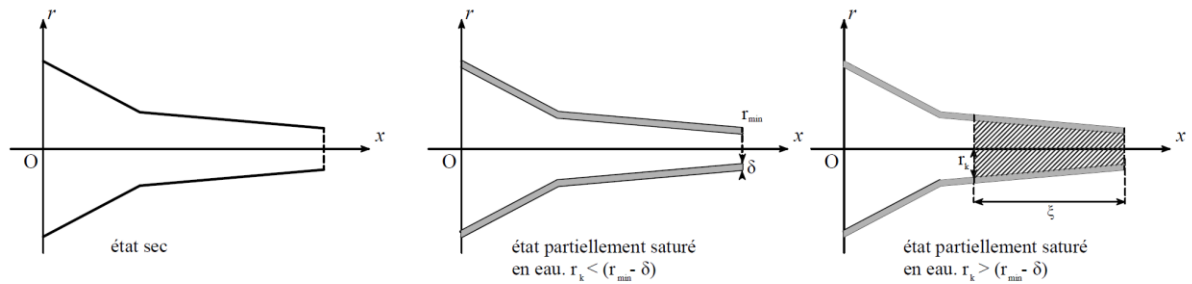


*Figure VI-13 : Demi-assemblage, représenté à trois états de saturation en eau différents par méthode « BET ».*

### b. Physisorption & condensation capillaire (théorie BJH)

Les principaux inconvénients de la méthode précédente sont sa simplicité extrême (négligence de la condensation capillaire), et l'absence de liaison entre HR de stockage, et quantité d'eau à l'intérieur du réseau poreux. Pour pallier ces deux problèmes, une deuxième technique de simulation de présence d'eau à l'intérieur des pores a été intégrée. Cette technique se base sur la théorie de Barrett, Joyner, et Halenda (BJH). Pour rappel, les bases de cette théorie sont données dans la deuxième partie.

Pour une HR donnée, l'épaisseur de la couche d'eau physisorbée est calculée à l'aide de l'équation de Harkins et Jura (équation (II.39)). Pour cette même HR, le rayon maximal des pores saturés par condensation capillaire est calculé grâce à la loi de Kelvin-Laplace (équation (II.24)). La Figure VI-14 illustre l'application de cette théorie pour un pore cylindrique à section non constante, pour différentes HR.



*Figure VI-14 : Demi-assemblage, représenté à trois états de saturation en eau différents par méthode « BJH ».*

## 5) Calcul des coefficients de diffusion

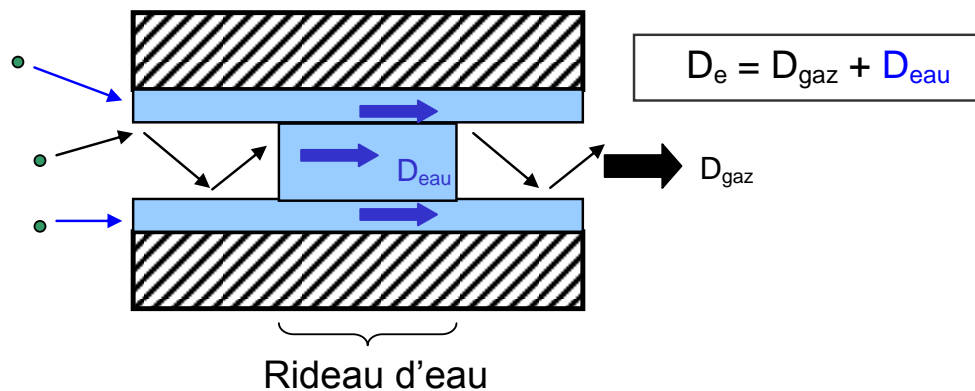
Quand le réseau poreux virtuel est défini et que la présence d'eau a été simulée, le coefficient de diffusion peut être calculé.

### a. Diffusion en phase aqueuse et en phase gazeuse

Dans la réalité, des phénomènes de sorption / désorption de l'hydrogène dans la phase aqueuse sont présents tout le long du réseau poreux et peuvent être assimilés à de la diffusion gazeuse surfacique. Dans MOHYCAN, le choix a été fait de ne considérer que la présence de deux flux diffusifs :

- Un flux d'hydrogène à travers la phase gazeuse
- Un flux d'hydrogène à travers les rideaux d'eau

Ces flux sont illustrés par la Figure VI-15.



*Figure VI-15 : Processus de diffusion aqueuse et diffusion gazeuse dans MOHYCAN.*

Concernant le flux d'hydrogène à travers la phase aqueuse, le coefficient de diffusion a été pris égal à  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Cussler, 1997).

Le flux d'hydrogène à travers la phase gazeuse sera quant à lui calculé à partir de l'équation (II.20).

### b. Diffusion en phase gazeuse

En utilisant la définition du libre parcours équivalent et la définition du coefficient de diffusion en régime mixte, le coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers des pores de section cylindrique peut être calculé. Il sera défini pour des pores cylindriques de section constante, puis de section variables.

#### Diffusion à travers un pore cylindrique de section constante

Si l'on considère un pore sec, de section constante  $r$ , et de longueur  $L$ , le coefficient de diffusion  $D_c$ , est calculé à partir de l'équation (II.20) et devient :

$$\frac{L}{D_c} = L \left( \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (VI.19)$$

Si l'on considère maintenant qu'il y a présence d'une couche d'eau uniforme d'épaisseur  $\delta$ , ainsi qu'un rideau d'eau de longueur  $\xi$ , l'équation (VI.19) devient :

$$\frac{L}{D_c} = (L - \xi) \left( \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \right) + \frac{\xi}{D_1} \quad (VI.20)$$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{(r_p - \delta)} \quad (VI.21)$$

Avec  $D_1$ , le coefficient de diffusion dans une phase liquide. [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]

### Diffusion à travers un pore cylindrique de section variable

Dans le cas d'un pore de section variable, comme dans les assemblages du réseau poreux virtuel, le rayon d'un pore  $r_p$  est fonction de sa position au sein d'un assemblage. Il est donc nécessaire de construire des fonctions permettant de déterminer les différents paramètres nécessaires au calcul du coefficient de diffusion.

Soit le volume  $V_i(\rho)$  le volume des assemblages  $i$  dont le rayon est inférieur à  $\rho$  :

$$V_i(\rho) = N_i \int_{r_{\min}}^{\rho} \pi r^2(x) dx = N_i \pi \int_{r_{\min}}^{\rho} r^2 \bar{J}(r) dr \quad (VI.22)$$

Avec  $N_i$ , le nombre d'assemblages  $i$  ;  $\bar{J}$ , la matrice de changement de repère (déterminant jacobien).

Nota : Dans le cas monodimensionnel,  $\bar{J}(r) = dx/dr$ .

En gardant cette matrice  $\bar{J}$  de changement de repère, il est possible de définir le coefficient de diffusion  $D_{c,i}$ , à travers un assemblage  $i$ , à l'état sec :

$$\frac{1}{D_{c,i}} = \frac{1}{L_i} \int_{r_{\min,i}}^{r_{\max,i}} \frac{\bar{J}(r)}{D_{c,i}(r)} dr \quad (VI.23)$$

Avec,  $L_i$ , longueur de l'assemblage [m].

Le coefficient de diffusion à travers un assemblage partiellement saturé en eau est calculé de deux manières différentes, suivant la façon dont la présence d'eau est simulée.

### Coefficient de diffusion à travers un assemblage partiellement saturé par des couches d'eau uniformes superposées

Lorsqu'un assemblage a sur sa paroi une couche d'eau d'épaisseur  $\delta$ , seul l'espace gazeux est considérée dans la diffusion. Si  $\delta$  est supérieur au rayon de l'assemblage, alors il y



a formation d'un rideau d'eau, comme vu précédemment, et le coefficient de diffusion à travers ce dernier est pris égal à  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'équation (VI.23) est complétée et devient :

$$\frac{1}{D_{c,i}} = \frac{1}{v(L_i - \xi)} \int_{\delta}^{r_{\max,j}} \frac{a(r - \delta_i) + b}{r - \delta_i} J(r) dr + \frac{1}{\xi D_1} \quad (\text{VI.24})$$

Avec  $\xi$ , la longueur à l'intérieur d'un pore dans laquelle  $\delta > r$  (rideau d'eau).

Coefficient de diffusion à travers un assemblage partiellement saturé par phénomène de physisorption et condensation capillaire

Le principe de calcul est identique à celle du paragraphe précédent. Seulement, la présence d'eau à l'intérieur du pore est conditionnée par deux paramètres :  $\delta$ , la couche d'eau physisorbée à l'intérieur d'un pore, et  $r_K$ , le rayon maximal des pores saturés totalement en eau par condensation capillaire. L'équation (VI.23) est complétée et devient :

$$\frac{1}{D_{c,i}} = \frac{1}{v(L_i - \xi_{rK})} \int_{\delta}^{r_{\max,j}} \frac{a(r - \delta_i) + b}{r - \delta_i} J(r) dr + \frac{1}{\xi_{rK} D_1} \quad (\text{VI.25})$$

Avec  $\xi_{rK}$ , la longueur d'assemblage saturée en eau par condensation capillaire, telle que  $r < r_K$ .

### Calcul du coefficient de diffusion effectif (macroscopique)

Pour remonter au coefficient de diffusion effectif du matériau simulé, les effets de saturation en eau, de porosité, et de tortuosité sont pris en compte et liés aux coefficients de diffusion  $\overline{D}_{c,i}$ .

#### **Tortuosité :**

La tortuosité utilisée dans ce modèle est définie par la relation suivante :

$$\tau = \frac{L_{\text{gaz}}}{L_{\text{matériau}}} \quad (\text{VI.26})$$

Avec  $L_{\text{gaz}}$ , la longueur parcourue par une molécule de gaz pour traverser le matériau, et  $L_{\text{matériau}}$ , l'épaisseur du matériau.

Ainsi, le coefficient de diffusion à l'échelle d'un assemblage devient, suivant le mode de simulation de présence d'eau :

$$\frac{1}{\overline{D}_{c,i}} = \frac{1}{v(L_i - \xi)\tau^2} \int_{\delta}^{r_{\text{max},i}} \frac{a(r - \delta_i) + b}{r - \delta_i} J(r) dr + \frac{1}{\xi D_1} \quad (\text{VI.27})$$

$$\frac{1}{\overline{D}_{c,i}} = \frac{1}{v(L_i - \xi_{rK})\tau^2} \int_{\delta}^{r_{\text{max},i}} \frac{a(r - \delta_i) + b}{r - \delta_i} J(r) dr + \frac{1}{\xi_{rK} D_1} \quad (\text{VI.28})$$

Avec respectivement l'équation (VI.27) pour la méthode « BET », et l'équation (VI.28) relative à la méthode « BJH ».

#### **Porosité :**

La saturation en eau du matériau et sa porosité sont prises en compte grâce à une approche Fickienne de la diffusion à l'échelle macroscopique.

En effet, le flux de gaz traversant le matériau, à l'état sec, s'écrit, d'après la première loi de Fick dans le cas monodimensionnel :

$$J_e = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{VI.29})$$

Si l'on considère maintenant le débit molaire issu de la diffusion de gaz :

$$Q_e = D_e A \frac{\Delta c}{L} \quad (\text{VI.30})$$

Avec  $A$  la section droite du matériau [ $\text{m}^2$ ] ; et  $Q_e$  le débit molaire [ $\text{mol.s}^{-1}$ ].

En considérant que le gaz ne diffuse qu'à travers les assemblages de pores du matériau, l'équation (VI.30) devient :

$$Q_e = \sum_{i=1}^7 \left( \overline{D}_{c,i} N_i \right) A_{c,i} \frac{\Delta c}{L} \quad (VI.31)$$

Avec  $N_i$  le nombre d'assemblages de famille  $i$ , et  $A_{c,i}$  l'aire d'un assemblage  $i$ .  
Ainsi, en combinant les deux dernières équations, l'égalité suivante est obtenue :

$$D_e = \sum_{i=1}^7 \overline{D}_{c,i} \phi_i \quad (VI.32)$$

$$\phi_i = \frac{N_i A_{c,i} L}{AL} \quad (VI.33)$$

$$\phi = \sum_{i=1}^7 \phi_i \quad (VI.34)$$

Avec  $\phi_i$  la porosité partielle de l'assemblage  $i$ , et  $\phi$  la porosité totale du matériau.

### Saturation :

Si le pore est partiellement saturé en eau, alors il faut considérer deux sections dans le matériau : la section occupée par la phase gazeuse et celle occupée par la phase aqueuse.

En considérant une épaisseur de couche d'eau  $\delta$  dans un pore de rayon  $r$ , la section gazeuse est définie par  $r_{\text{gaz}} = r - \delta$ .

Ainsi :

$$A_{\text{gaz},i} = r_{\text{gaz},i}^2 \pi \quad (VI.35)$$

Les débits molaires et coefficients de diffusion dans les équations (VI.31) et (VI.32) deviennent :

$$Q_e = \sum_{i=1}^7 \left( \overline{D}_{c,i} N_i \right) A_{\text{gaz},i} \frac{\Delta c}{L} \quad (VI.36)$$

$$D_e = \sum_{i=1}^7 \left( \overline{D}_{c,i} \frac{N_i V_{\text{gaz},i}}{V} \right) \quad (VI.37)$$

Avec  $V_{\text{gaz},i}$ , le volume occupé par la phase gazeuse tel que  $V_{\text{gaz},i} = A_{\text{gaz},i} L$ .  $V$  est le volume total du matériau.

Ainsi, si l'épaisseur de couche d'eau  $\delta$  est nulle, nous retrouvons l'égalité suivante :

$$\left( \frac{N_i V_{\text{gaz},i}}{V} \right)_{\delta=0} = \phi_i \quad (VI.38)$$

En rappelant la définition de la saturation en eau, et en introduisant la notion de fraction volumique gazeuse, l'équation (VI.41) est obtenue.

$$S_1 = \frac{V_l}{V_p} \quad (VI.39)$$

$$f_{g,i} = \frac{N_i V_{g,i}}{V_g} \quad (VI.40)$$

$$D_e = (1 - S_l) \phi \sum_{i=1}^7 \overline{D_{c,i}} f_{g,i} \quad (VI.41)$$

Cette dernière équation permet de calculer un coefficient de diffusion effectif, à l'échelle du matériau simulé, en tenant compte de tous les paramètres liés aux caractéristiques géométriques et hydriques du réseau poreux. Ce sera donc cette équation qui sera utilisée pour nos calculs.

### c. Compilation et transfert des résultats obtenus

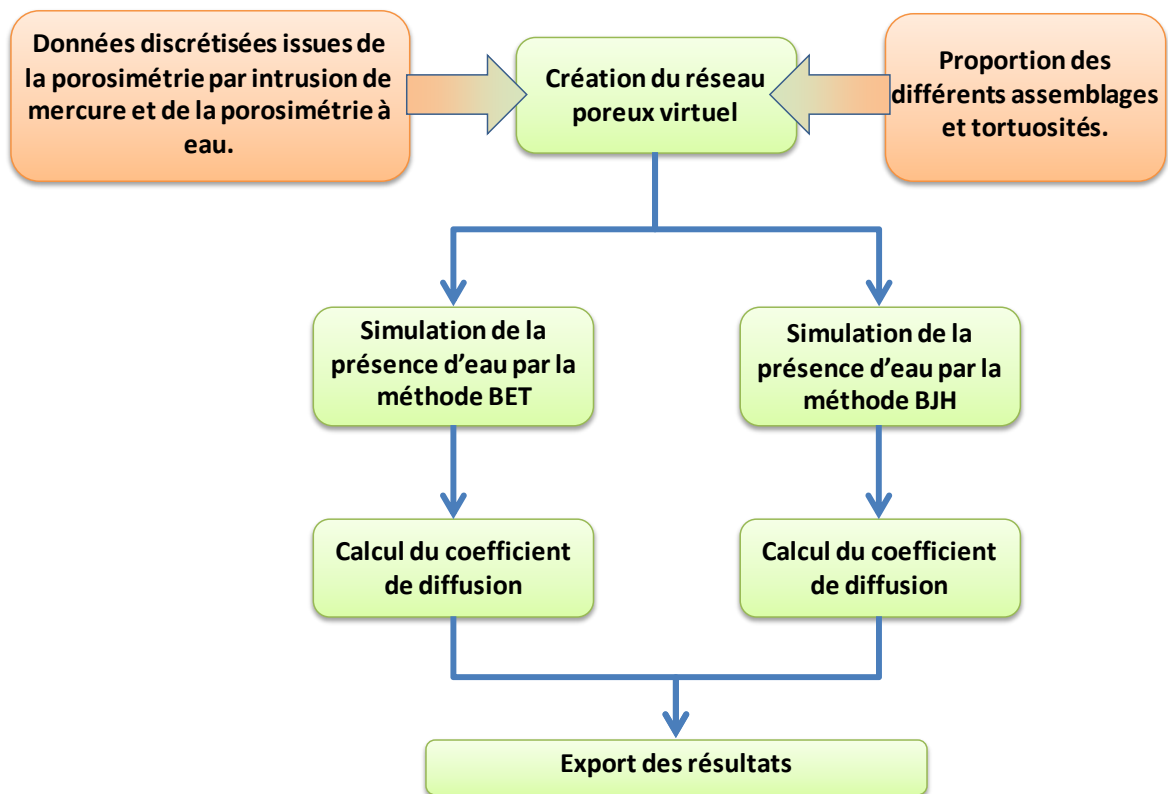
Grâce aux données expérimentales obtenues sur la géométrie du réseau poreux, le code de calcul développé permet de calculer un coefficient de diffusion en fonction de :

- la tortuosité,
- la proportion de chaque assemblage de pores,
- la quantité d'eau contenue dans le réseau poreux virtuel,
- la méthode de simulation de la quantité d'eau,
- l'HR de stockage

De plus, le code de calcul permet de simuler une porosimétrie par intrusion de mercure. Tous ces résultats sont exportés sous la forme de tableaux de valeurs Excel<sup>®</sup>, et permettent donc une comparaison facile avec les différentes données expérimentales, obtenues sur matériaux réels.

**A retenir :**

La Figure VI-16 expose le principe de fonctionnement de MOHYCAN

**Légende :**

: Données rentrées par l'utilisateur



: Opérations effectuées par MOHYCAN

*Figure VI-16 : Schéma de principe de MOHYCAN.*

Le fonctionnement de MOHYCAN ayant été décrit dans cette partie, sa mise en œuvre sur les matériaux de nos travaux est désormais possible. En plus d'estimer un coefficient de diffusion en fonction d'une HR de stockage, ou en fonction d'une saturation en eau, MOHYCAN va permettre d'obtenir des informations relatives aux mécanismes de condensation de l'eau, ou encore, des informations sur l'agencement des pores de nos matériaux.



## Mise en place d'une relation entre répartition en taille de pores et coefficient de diffusion.

Cette partie a pour but de déterminer s'il est possible de mettre en place une relation entre la répartition en taille de pores d'un matériau, son Humidité Relative (HR) de stockage, sa saturation en eau, et son coefficient de diffusion effectif. Pour cela, l'importance de l'agencement du réseau poreux sur le coefficient de diffusion sera mise en avant, grâce à l'utilisation de MOHYCAN.

Dans un premier temps, des vérifications sur la robustesse de MOHYCAN vont être effectuées. La première concernera la vérification des équations utilisées dans le code de calcul. La deuxième concernera la réponse de l'intégration du modèle BJH, pour la simulation de la saturation en eau, et pour la simulation d'une HR de stockage.

Dans un deuxième temps, les trois types de matériaux étudiés seront modélisés. Chaque matériau permettra de tirer des conclusions sur l'importance du mode de condensation de l'eau, ou sur l'importance du réseau poreux.

## 1) Validation des équations de diffusion utilisées dans MOHYCAN.

Les équations utilisées dans MOHYCAN, décrites dans les parties 2 et 6, ont pour base la théorie de la cinétique des gaz. L'emploi de matériaux monomodaux tels que les verres Vycor<sup>®</sup> permet de mesurer expérimentalement un coefficient de diffusion à travers des pores d'une taille précise de l'ordre du nanomètre. Ces résultats seront comparés au coefficient de diffusion calculé par MOHYCAN. Ainsi, il sera possible de déterminer l'adéquation entre résultats théoriques et expérimentaux.

### a. Présentation de la démarche expérimentale

Le coefficient de diffusion des VV est mesuré en appliquant le même protocole expérimental que celui décrit dans la cinquième partie. A la différence de ce qui a été présenté précédemment, les membranes ne sont pas partiellement saturées en eau, mais sont dans un état sec obtenu après séchage en étuve à 80°C pendant une semaine. Ainsi, le coefficient de diffusion mesuré permet de s'affranchir de la présence d'eau dans le calcul. En considérant que tous les pores ont la même taille, l'équation (VI.41) devient :

$$D_e = \frac{\phi D_c}{\tau^2} \quad (VII.1)$$

Avec  $D_c$  défini par les équations (VI.19) à (VI.21). Et en considérant que les pores sont secs, ces équations deviennent :

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (VII.2)$$

La porosité  $\phi$  des VV est déterminée par porosimétrie par intrusion d'eau. La tortuosité  $\tau$  sert de paramètre d'ajustement.

Les membranes étant sèches, il n'y a pas de rideaux d'eau locaux faisant obstacle à la diffusion de l'hydrogène gazeux. Ainsi, même si la tortuosité sert de variable d'ajustement, il est attendu une valeur basse pour ce paramètre, comprise entre 1 et 3.

### b. Présentation de la version allégée de MOHYCAN

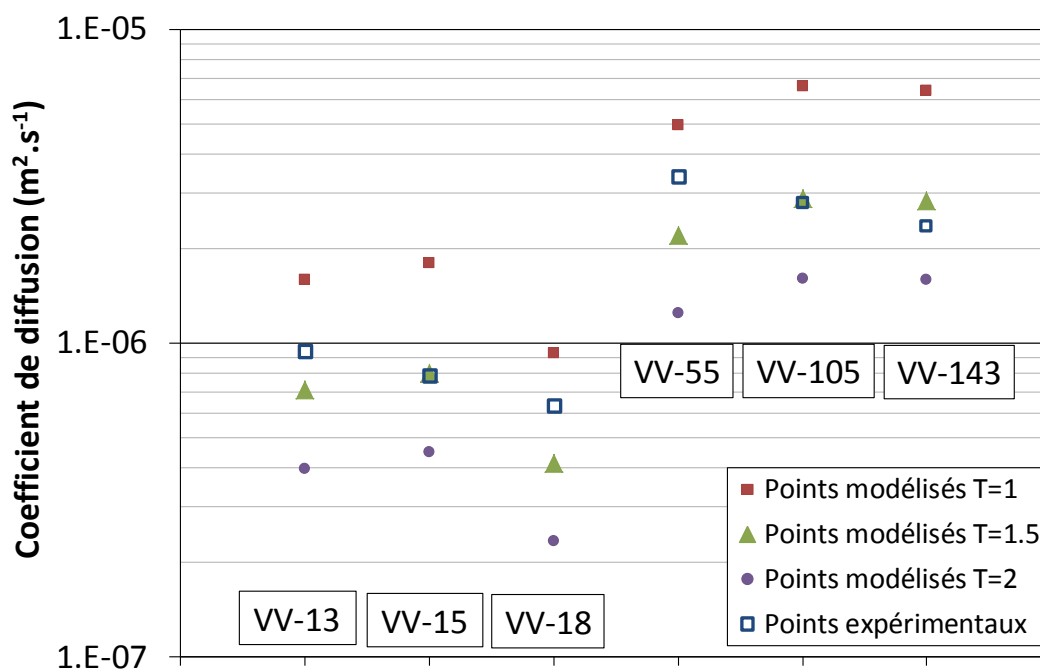
Les VV présentent une répartition en taille de pores très étroite, et le peu de valeurs expérimentales obtenues par PIM, ne permettront pas de découper le pic de porosité en quatre familles de pores. Alors, le réseau poreux de ces membranes est représenté par des cylindres, dont le rayon est identique à celui du pic de porosité des membranes mesuré par PIM. Le coefficient de diffusion est calculé exactement de la même façon que dans la version de MOHYCAN (partie 6).



### c. Présentation des résultats

Pour rappel, d'après Shaaf et Chamber (1961), à pression atmosphérique et à 20°C, le régime de diffusion de Knudsen pur apparaît pour des matériaux ayant des pores de diamètre inférieurs à 10 nm, et le régime de diffusion libre apparaît pour des pores de diamètre supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ . En conséquence, avec les membranes étudiées (diamètre variant de 13 nm à 143 nm), on se trouve dans un régime de diffusion mixte, dont la contribution du régime de Knudsen est majoritaire.

Sur la Figure VII-1 sont présentés les résultats expérimentaux et les résultats modélisés, pour chacune des formulations. Les résultats modélisés sont présentés avec trois tortuosités calculées :  $\tau = 1$ ,  $\tau = 1,5$ , et  $\tau = 2$ . Ces valeurs ont été choisies car ce sont des valeurs faibles, traduisant ainsi un chemin quasi-direct pour les molécules d'hydrogène à travers les membranes. D'après la littérature, les pores des VV ont des formes de micelles, et leur répartition spatiale au sein du réseau poreux est aléatoire. On s'attend donc à une tortuosité légèrement supérieure à 1 (Gelb et Gubbins, 1998).



*Figure VII-1 : Coefficients de diffusion des membranes en verre Vycor à l'état sec. Présentation des résultats expérimentaux et modélisés.*

L'exploitation de la Figure VII-1 révèle que pour toutes les formulations, les points expérimentaux s'inscrivent dans le faisceau des points modélisés. Le Tableau VII-1 présente la tortuosité « optimale », pour laquelle les coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés sont égaux. Il ressort que cette tortuosité varie de 1,21 à 1,65, valeurs cohérentes avec la littérature. Ainsi, il est mis en évidence la bonne adéquation entre les points expérimentaux et les points modélisés, ce qui valide les équations de diffusion utilisées dans MOHYCAN à l'état sec.

Formulation	VV-13	VV-15	VV-18	VV-55	VV-105	VV-143
Coefficient de diffusion expérimental (m <sup>2</sup> /s)	9,42.10 <sup>-7</sup>	7,87.10 <sup>-7</sup>	6,32.10 <sup>-7</sup>	3,41.10 <sup>-6</sup>	2,79.10 <sup>-6</sup>	2,35.10 <sup>-6</sup>
Coefficient de diffusion modélisé (m <sup>2</sup> /s)	9,42.10 <sup>-7</sup>	7,80.10 <sup>-7</sup>	6,26.10 <sup>-7</sup>	3,40.10 <sup>-6</sup>	2,80.10 <sup>-6</sup>	2,34.10 <sup>-6</sup>
Tortuosité modélisée optimale	1,3	1,52	1,22	1,21	1,42	1,65

*Tableau VII-1 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés. La tortuosité sert de variable d'ajustement.*

#### **d. Perspectives : mesure de la tortuosité**

Dans les lignes précédentes, la tortuosité est présentée comme un paramètre d'ajustement, mais il peut être possible de la mesurer expérimentalement. En considérant maintenant que les membranes sont totalement saturées en eau, l'équation (VII.1) devient :

$$D_{e,exp} = \frac{\phi D_{H2liquide}}{\tau^2} \quad (VII.3)$$

Avec  $D_{H2liquide}$ , le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux à travers une phase aqueuse, et  $D_{e,exp}$ , le coefficient de diffusion mesuré de l'hydrogène à travers une membrane totalement saturée en eau.

Ainsi, la tortuosité peut être calculée grâce à la relation (VII.4) :

$$\tau = \sqrt{\frac{\phi D_{H2liquide}}{D_{e,exp}}} \quad (VII.4)$$

Toutefois, il faut retenir que la relation précédente considère que la taille des pores des membranes n'a pas d'influence sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène en phase aqueuse. Ces mesures de coefficients de diffusion étant longues, aucun résultat n'est proposé pour ce travail.

**A retenir :**

- Les mesures de coefficient de diffusion expérimentales des membranes en VV sont en bonne adéquation avec les résultats modélisés.
- Les équations de diffusion utilisées dans MOHYCAN sont validées sur des matériaux monomodaux secs.

## 2) Validation de l'intégration de la loi de la condensation capillaire

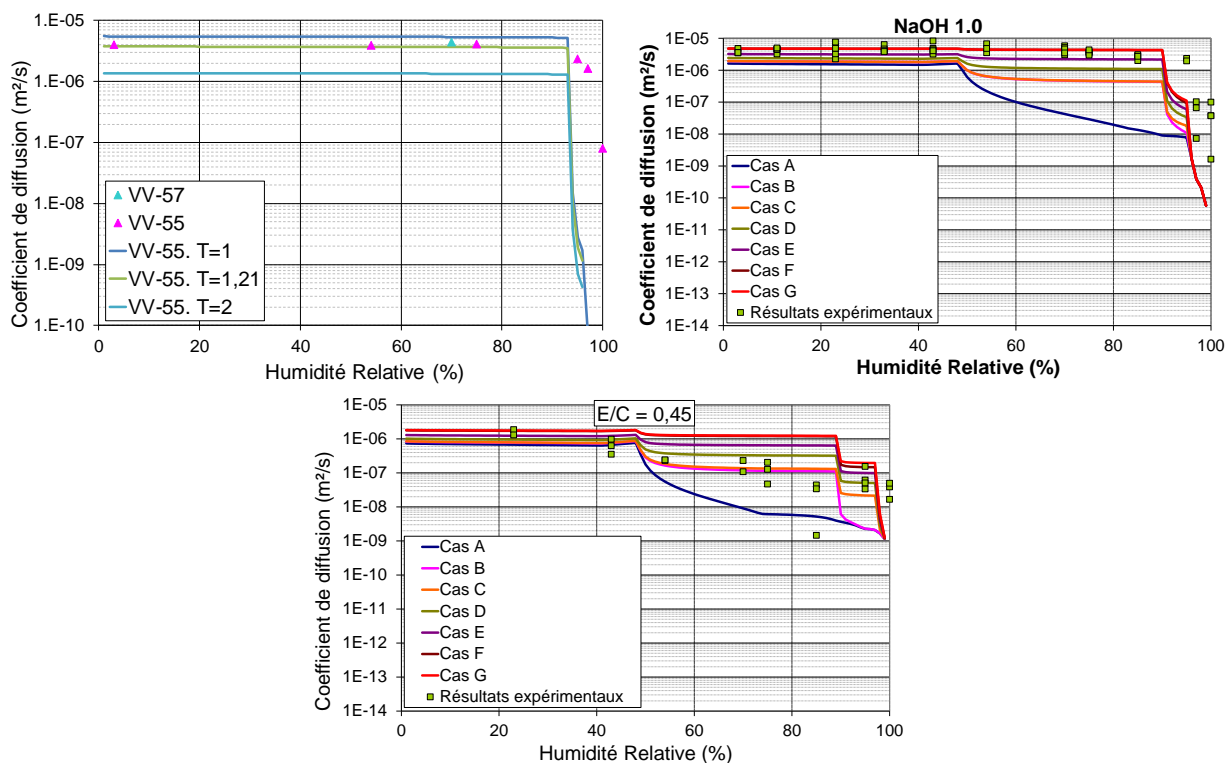
L'intégration de la loi de Kelvin-Laplace permet de simuler la condensation capillaire à l'intérieur du réseau poreux virtuel, en liant une HR à un rayon. Tous les pores de dimensions inférieures à ce rayon sont donc saturés en eau.

En utilisant une formulation de chaque matériau, nous verrons si la méthode BJH permet de simuler la saturation en eau, en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Dans cette partie, ne seront présentés que les résultats directement issus de la modélisation pour chaque formulation. Les paramètres de discrétisation du réseau poreux de chaque matériau, et la vérification de l'adéquation entre réseau poreux virtuel et réseau poreux mesuré sont effectués dans les prochains paragraphes.

### a. Coefficients de diffusion modélisés en fonction de l'HR

La Figure VII-2 fournit une représentation des coefficients de diffusion modélisés (lignes continues), en fonction de l'HR de stockage. Ces résultats modélisés sont comparés aux résultats expérimentaux (points). Les formulations retenues pour ce travail de validation de l'intégration de la loi de condensation capillaire sont la formulation VV-55 (verres Vycor<sup>®</sup>), la formulation NaOH 1.0 (géopolymères), et la formulation E/C = 0,45 (pâtes de ciment CEM V). Les VV étant monomodaux, il n'a pas été présenté de résultats modélisés en fonction de l'agencement du réseau poreux, mais seulement en fonction de la tortuosité. Les géopolymères et les pâtes de ciment CEM V, eux, voient leurs résultats modélisés en fonction des différents cas d'agencement de pores, tels que définis précédemment.

Le travail d'interprétation des résultats présentés sera détaillé les prochaines parties de ce chapitre. Nous nous intéresserons ici seulement à l'adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés.



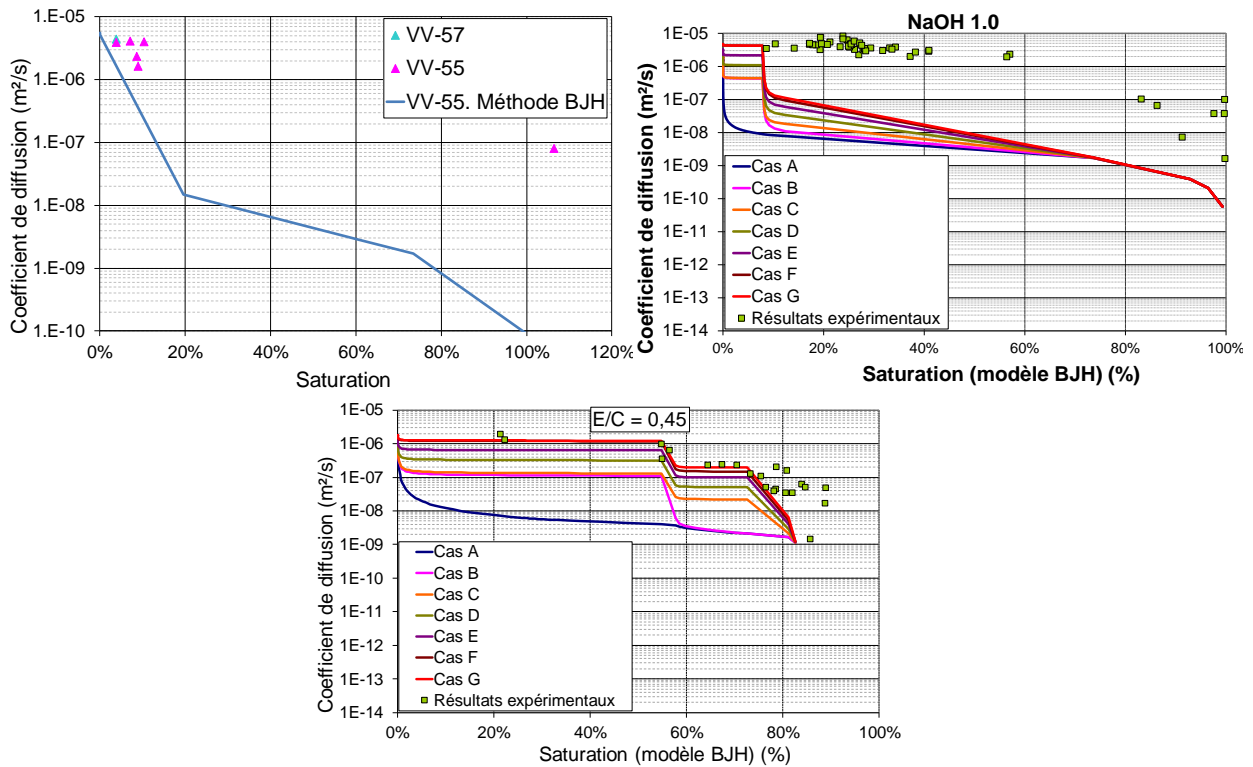
*Figure VII-2 : Coefficients de diffusion modélisés (lignes) et mesurés (points), en fonction de l'Humidité Relative de stockage.*

Pour les trois formulations présentées dans la Figure VII-2, l'adéquation entre résultats modélisés et résultats expérimentaux est bonne. La tendance des courbes modélisées suit la tendance décrite par les mesures expérimentales. Notamment la chute brutale du coefficient de diffusion des VV et des géopolymères pour des HR élevées.

Ainsi, la représentation du coefficient de diffusion en fonction de l'HR est validée, et ces résultats seront présentés et interprétés pour chaque formulation de chaque matériaux.

## **b. Coefficients de diffusion modélisés en fonction de la saturation en eau**

La Figure VII-3 fourni la comparaison entre les coefficients de diffusion modélisés et mesurés, en fonction de la saturation en eau. Exceptés pour quelques points expérimentaux de la formulation de pâte de ciment, il ressort de cette figure qu'il n'y a pas de corrélation entre les points expérimentaux, et les points modélisés.



*Figure VII-3 : Coefficients de diffusion modélisés (lignes) et mesurés (points), en fonction de la saturation en eau.*

En premier lieu, il est visible sur les formulations VV-55 et NaOH 1.0, que le coefficient de diffusion chute rapidement :  $10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour moins de 20% de saturation en eau. Cette chute est expliquée par la combinaison de trois facteurs : (i) le caractère monomodal de ces matériaux, (ii) l'agencement du réseau poreux virtuel, (iii) le caractère spontané de la condensation capillaire. En effet, dès que la saturation devient supérieure à 0%, cela correspond à la formation d'un rideau d'eau dans le réseau de poreux virtuel. Dû au caractère monomodal des géopolymères et des VV, le rideau d'eau est présent dans la quasi totalité des assemblages de pores, et fait donc chuter de façon importante le coefficient de diffusion.

En seconde remarque, on peut signaler que la saturation maximale simulée n'est pas toujours de 100% (cf pâte de ciment CEM V, E/C = 0,45). Cela se justifie par la méthode de calcul de la saturation en eau dans le modèle BJH : pour une HR donnée, le rayon maximal des pores saturés en eau par condensation capillaire est calculé, et la saturation rattachée en est déduite. Or MOHYCAN calcule les rayons maximum des pores saturés en eau pour des valeurs entières d'HR (1, 2, ..., 98, 99%). D'après la loi de Kelvin-Laplace, le calcul mathématique du rayon maximal des pores saturés en eau pour une HR de 100% est impossible. Dans MOHYCAN, les pores saturés en eau par condensation capillaire ont donc un rayon maximal de 108nm (HR de 99%). Dans la formulation E/C = 0,45, cette valeur ne correspond pas au rayon maximum des pores modélisés. Alors, les pores d'une taille supérieure à 108 nm ne sont pas remplis d'eau, et la saturation maximale calculée est d'environ 80%.

Enfin, la formulation VV-55, fait apparaître un troisième problème : le manque de points modélisés. Le calcul des rayons de pores maximum saturés en eau pour des valeurs entières d'HR, engendre que pour 93% d'HR, la saturation en eau calculée est de 0%, et elle est de 100% pour 97% d'HR. Ainsi, les coefficients de diffusion calculés pour des saturations en eau différentes de 0% ou de 100%, sont au nombre de 3 :

- HR = 94%, saturation = 20%, et  $D_e = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- HR = 95%, saturation = 61%, et  $D_e = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- HR = 96%, saturation = 73%, et  $D_e = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ainsi, la loi de condensation capillaire, telle qu'introduite dans notre code de calcul, ne donne pas de résultats satisfaisants pour simuler la saturation en eau d'un matériau. Cette méthode ne sera donc pas utilisée dans nos travaux pour représenter les coefficients de diffusion en fonction de la saturation en eau. Ainsi, seule la méthode BET sera utilisée pour simuler la saturation en eau dans MOHYCAN.

### c. Discussion

Nous venons de montrer que le calcul des coefficients de diffusion en utilisant la méthode BJH pour simuler la saturation en eau, ne donne pas de résultat satisfaisant. Dans le même temps, nous avons vu que le calcul des coefficients de diffusion en utilisant la même méthode de simulation de présence d'eau (méthode BJH) mais en exprimant les résultats en fonction de l'HR donne, elle, une bonne réponse. Il se pose alors la question de la crédibilité des résultats obtenus avec cette dernière méthode, puisqu'utilisant la même méthode de simulation de présence d'eau (méthode BJH). Il semble bon de rappeler que deux informations différentes sont exposées : d'une part l'HR de stockage, et d'autre part, la saturation en eau.

Cette dernière, comme nous venons de le voir, n'est pas exploitable en l'état. La méthode utilisée pour le calcul de la saturation en eau présentant de trop nombreuses limites. Ces limites étant notamment dues à l'utilisation d'HR entières pour le calcul des rayons des pores saturés en eau, et à l'absence du phénomène de physisorption.

L'information coefficient de diffusion en fonction de l'HR renvoie à une autre information, liée à l'environnement de stockage. La simulation avec cette méthode, permet de mettre en évidence, comme par exemple pour les matériaux monomodaux, qu'en dessous de 90% d'HR, il y a pratiquement absence d'eau dans le réseau poreux, expliquant le coefficient de diffusion élevé. Cette représentation, permettra, suivant les cas d'agencement de pores étudiés, ou de tortuosité, de venir en complément des résultats obtenus par simulation de la saturation en eau par la méthode BET, afin de permettre de dégager des conclusions sur l'étude de chaque matériau.

**A retenir :**

- Le calcul des coefficients de diffusion en fonction de l'HR donne des résultats satisfaisants : cette représentation sera exploitée dans nos travaux.
- Le calcul des coefficients de diffusion en fonction de la saturation en eau, en appliquant le modèle BJH, n'est pas représentatif des mesures expérimentales. Cette méthode pour la simulation de la saturation en eau ne sera pas utilisée dans nos travaux, et la méthode BET sera préférée.



### 3) Application de MOHYCAN : modélisation des verres Vycor<sup>®</sup>

La répartition en taille de pores des verres Vycor<sup>®</sup> est très fine, comme évoqué précédemment. Ainsi il a été choisi de ne pas découper ce pic de porosité en 4 familles de pores, mais en une seule (manque de données de PIM). Ce travail de discrétisation sera l'objet du premier paragraphe de cette partie. Etant donné qu'il n'y a qu'une seule famille de pores dans le réseau poreux virtuel, seules la tortuosité du réseau poreux et l'influence de la présence d'eau seront étudiées. Les résultats seront présentés en trois groupes de formulations : les VV-15, VV-15 et VV-18 dans le premier groupe, les VV-55 et VV-57 dans le second, et les VV-105 et VV-143 dans le troisième.

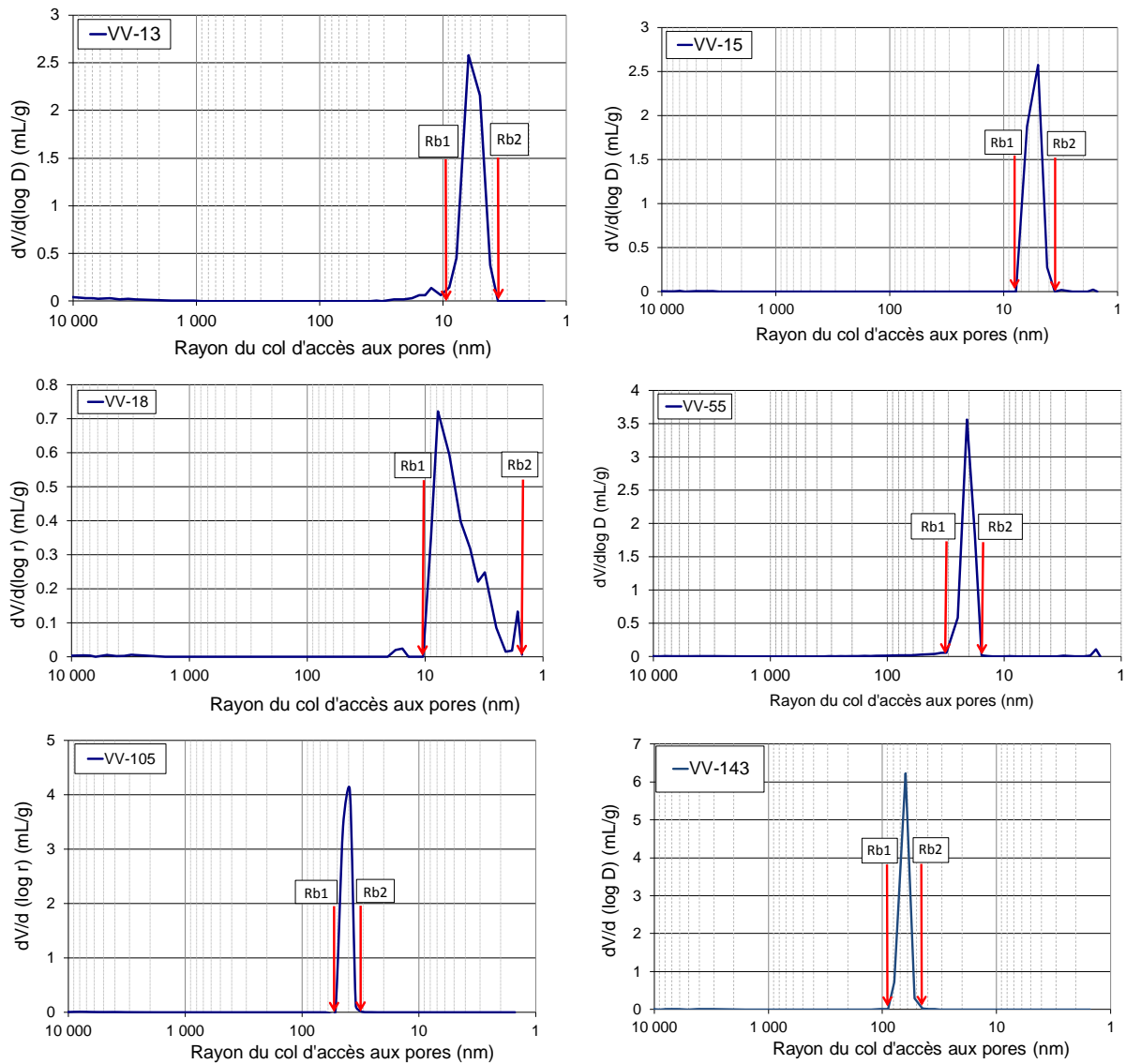
#### a. Discrétisation des données expérimentales

Les formulations VV-55 et VV-57 étant très proches en termes de répartition en taille de pores, seule la formulation VV-55 sera modélisée et présentée.

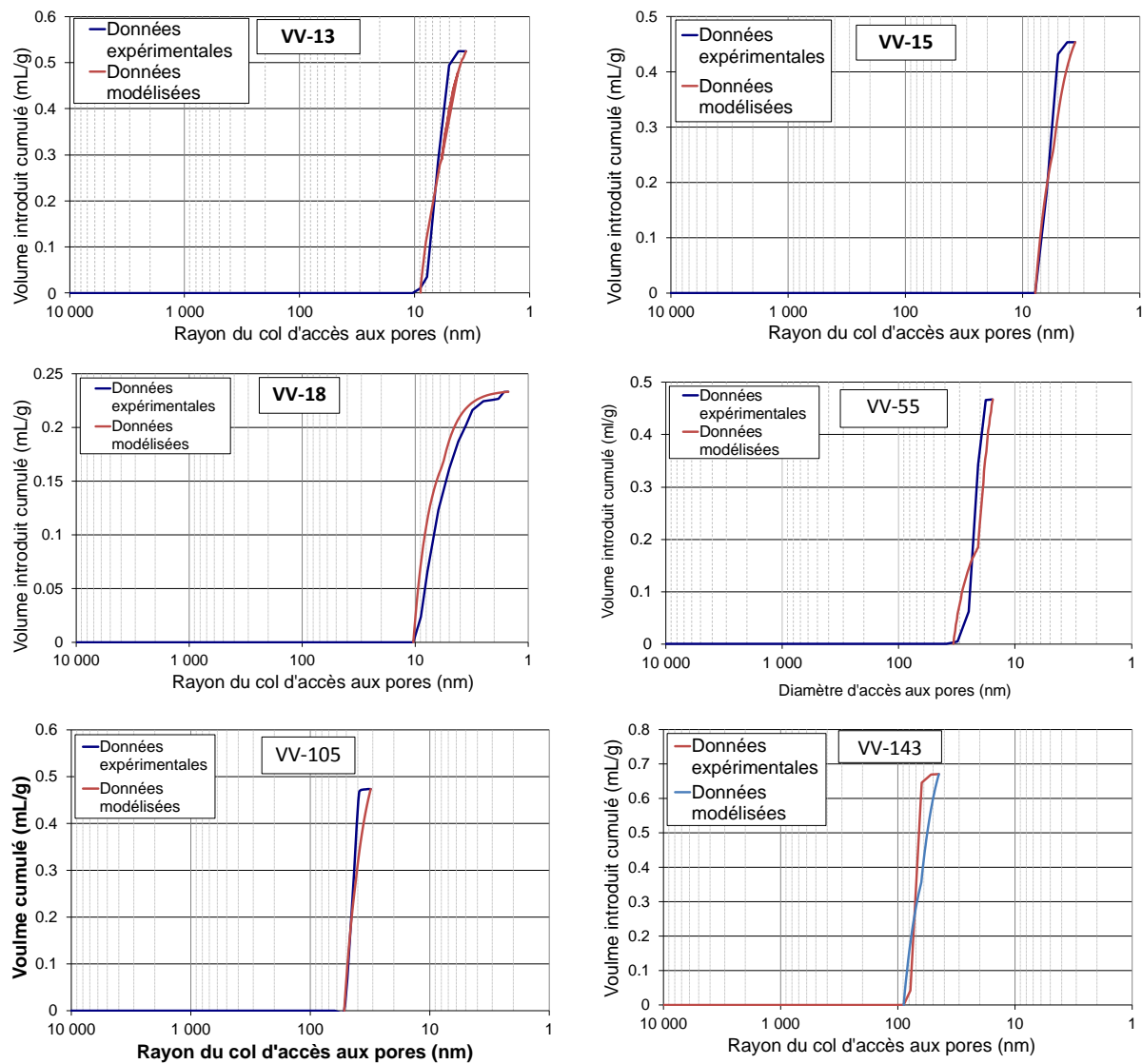
La Figure VII-4 illustre le placement des rayons bornes de chaque formulation, et le Tableau VII-2 récapitule les caractéristiques géométriques issues de cette délimitation. Dans ce dernier tableau, le paramètre  $r_m$  est calculé selon l'équation (VI.11), et le paramètre  $\phi_i$ , selon l'équation (VI.1). Les réseaux poreux virtuels créés à partir de ces discrétisations sont en bonne adéquation avec les résultats mesurés par PIM (Figure VII-5).

Formulation	VV-13	VV-15	VV-18	VV-55	VV-105	VV-143
$r_{\max}$ (nm)	20,80	7,8	10,4	34,65	52,05	89,19
$r_m$ (nm)	6,06	5,45	5,70	20,66	41,64	63,07
$r_{\min}$ (nm)	3,56	3,56	1,50	15,61	31,20	44,57
$\phi$	0,4246	0,6530	0,2839	0,4340	0,5214	0,5726

*Tableau VII-2 : Récapitulatif des paramètres géométriques des réseaux poreux virtuels des formulations VV-13, 15, 18, 55, 105 et 143.*



*Figure VII-4 : Répartitions en taille de pores discrétisées des formulations VV-13, 15, 18, 55, 105 et 143.*



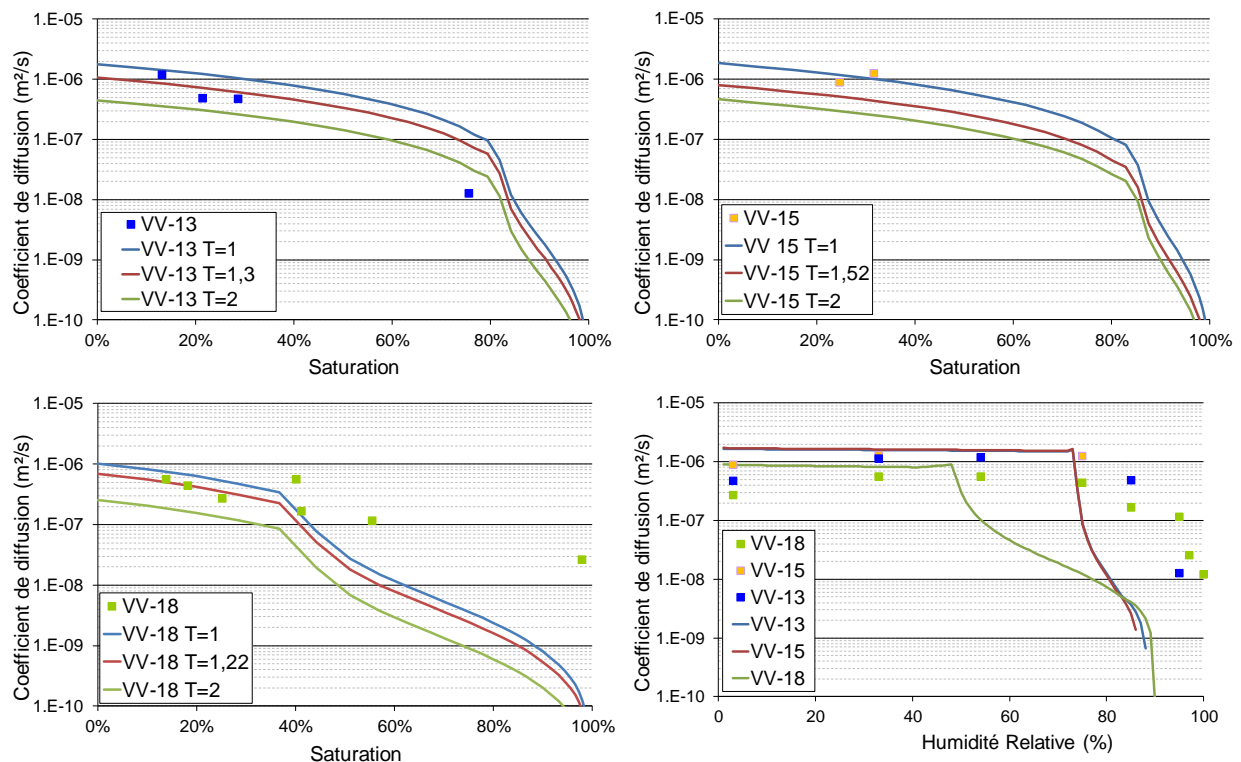
*Figure VII-5 : Mesures expérimentales obtenues par PIM et valeurs modélisées du volume introduit cumulé de mercure. Formulations VV-13, 15, 18, 55, 105 et 143.*

## b. Formulations VV-13, VV-15, et VV-18

La Figure VII-6 compare les coefficients de diffusion mesurés aux résultats modélisés. Pour chaque formulation, les résultats modélisés ont été calculés pour trois valeurs de tortuosités :  $\tau = 1$ ,  $\tau = \tau_{\text{optimale}}$ , et  $\tau = 2$ .  $\tau_{\text{optimale}}$  est la tortuosité optimale telle que présentée dans le Tableau VII-1. Il apparait une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés dans le domaine des saturations inférieures à 60%, pour les trois formulations.

De plus, pour ces trois formulations, les résultats modélisés indiquent qu'une épaisseur de couche d'eau physisorbée d'environ 2 nm correspond à une saturation en eau de l'ordre de 50%. Cette épaisseur de couche d'eau correspond à l'épaisseur maximale théorique avant apparition de la condensation capillaire, comme décrit dans la cinquième partie.

Ainsi, les résultats numériques issus des travaux de modélisation permettent de soutenir l'hypothèse de la présence d'eau dans le réseau poreux issue de physisorption, pour les saturations inférieures à 60%. Cela a pour conséquence le ralentissement du mécanisme de diffusion.



*Figure VII-6 : Coefficients de diffusion mesurés (points) et modélisés (lignes continues), en fonction de la saturation en eau et de l'HR de stockage.*

Pour toutes les formulations, l'HR modélisée est inférieure à l'HR réelle à laquelle le coefficient de diffusion chute (Figure VII-6). Cette tendance traduit un sous dimensionnement des pores modélisés : dans le réseau poreux réel, les pores doivent être d'un diamètre équivalent légèrement plus grand. On parle de diamètre équivalent car il faut

garder à l'esprit que les pores des VV ne sont pas des cylindres parfaits, contrairement à ceux créés dans le réseau poreux virtuel.

### **A retenir :**

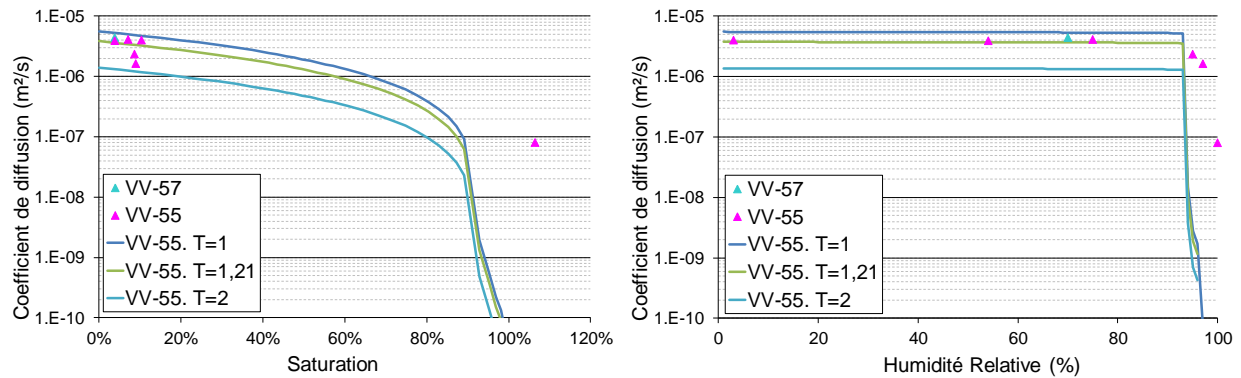
Quand l'HR n'est pas assez importante pour qu'il y ait condensation capillaire il y a seulement présence du phénomène de physisorption. Pour les formulations VV-13 à VV-18, ce phénomène intervient pour les saturations en eau inférieures à 60%. Pour les saturations en eau supérieur à 60%, il y a présence combinée de physisorption et de condensation capillaire.

### **c. Formulations VV-55 et VV-57**

#### *Calcul des coefficients de diffusion :*

La Figure VII-7 indique une excellente adéquation entre résultats expérimentaux et modélisation, en appliquant la méthode BET pour simuler des saturations en eau inférieures à 20%. Par modélisation, l'épaisseur de la couche d'eau associée à cette saturation est de 2,2 nm, ce qui est une valeur proche de l'épaisseur maximale théorique de la couche physisorbée (2 nm). Ainsi résultats théoriques et résultats expérimentaux sont concordants : pour des matériaux stockés à fortes HR mais sans apparition de condensation capillaire, la saturation maximale ne doit pas être supérieure à 20%.

De plus, nous noterons que la tortuosité de 1,21 (tortuosité optimale) a la meilleure adéquation avec les points expérimentaux, confirmant les mesures effectuées sur membranes sèches dans le premier point. La Figure VII-7 permet aussi de comparer la chute des valeurs de coefficients de diffusion, en fonction de l'HR de stockage. Les résultats modélisés sont en bonne adéquation avec les points expérimentaux. Ceci dénote bien de la présence de la condensation capillaire aux fortes HR.

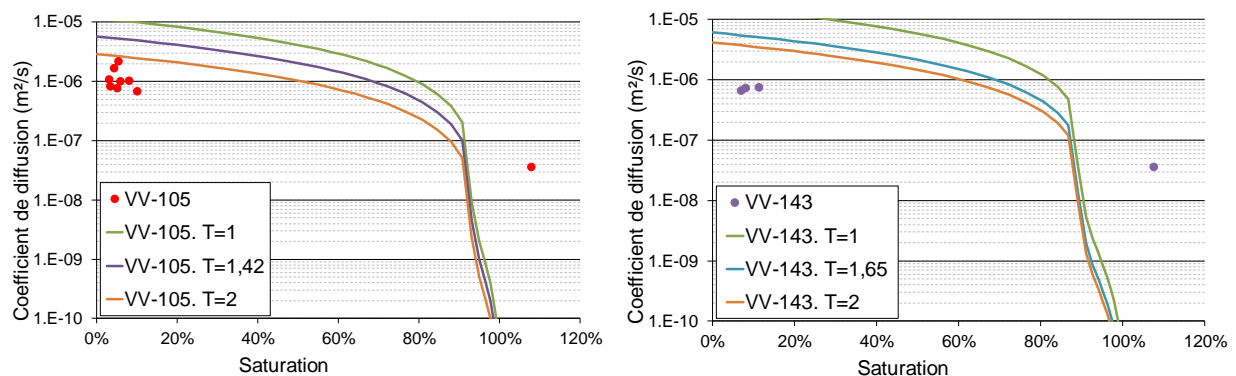


*Figure VII-7 : Coefficients de diffusion mesurés (points) et modélisés (traits continus), en fonction de la saturation et de l'HR de stockage.*

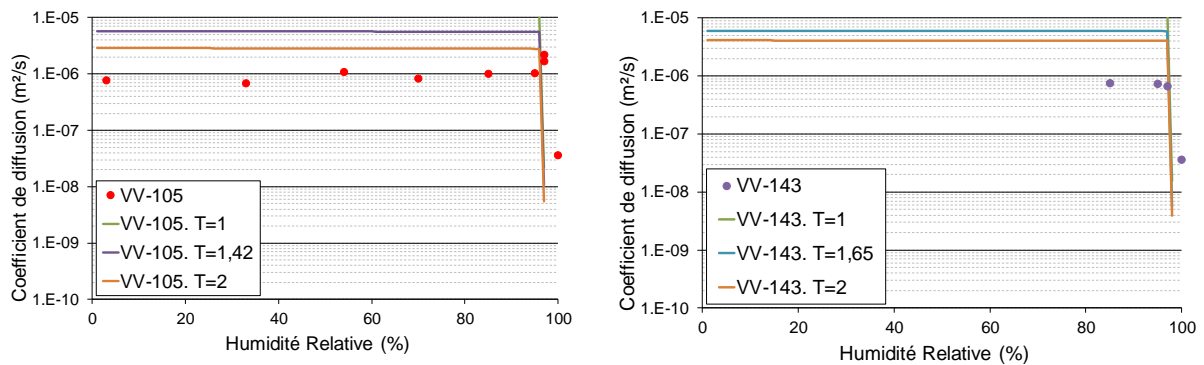
#### **d. Formulations VV-105 et VV-143**

Les coefficients de diffusion modélisés avec la méthode BET surestiment les coefficients de diffusion mesurés (Figure VII-8). Cette tendance peut provenir d'une mauvaise mesure de la porosité totale de ces matériaux, qui serait supérieure à la réalité, ou d'une tortuosité plus élevée que celle estimée précédemment.

Toutefois, il apparaît que pour des saturations en eau inférieures à 20%, la saturation modélisés par méthode BET est en assez bonne adéquation avec les données expérimentale. Cela confirme à nouveau la présence unique de physisorption pour les matériaux saturés à moins de 20% en eau. L'application du modèle BJH pour exprimer les coefficients de diffusion en fonction de l'HR de stockage donne des résultats cohérents avec les mesures expérimentales (Figure VII-9). La saturation brusque des pores à des HR élevées ( $\approx 100\%$ ), fait chuter le coefficient de diffusion modélisé.



*Figure VII-8 : Coefficients de diffusion mesurés (points) et modélisés (traits continus), en fonction de la saturation.*



*Figure VII-9 : Coefficients de diffusion mesurés (points) et modélisés, en fonction de l'HR de stockage.*

### **A retenir :**

- La simulation de la saturation par la méthode BET a permis de mettre en évidence la présence du mécanisme de physisorption seul, pour les saturations inférieures à 20%. Cette valeur de saturation correspond pour les VV-55 à VV-143 à une HR de stockage maximale de 95% environ.
- Le calcul du coefficient de diffusion en fonction de l'HR de stockage (méthode BJH) permet de souligner la présence de condensation capillaire pour des HR supérieures à 95%.

## 4) Application de MOHYCAN : modélisation des géopolymères.

Dans les prochains paragraphes, l'application de MOHYCAN aux géopolymères va être effectuée. Pour chaque formulation, la discrétisation de la répartition en taille de pores sera présentée, ainsi que les paramètres géométriques du réseau poreux virtuel issus de ce découpage. Les résultats de coefficients de diffusion calculés seront ensuite présentés, et comparés aux mesures expérimentales. Lors de cette étude, l'impact de l'agencement du réseau poreux virtuel sera étudié afin d'en tirer des conclusions sur l'agencement du réseau poreux réel.

### a. Discrétisation des données expérimentales

Les rayons bornes sont placés sur la répartition en taille de pores conformément au protocole défini dans la sixième partie (Figure VII-10). Le Tableau VII-3 synthétise les paramètres calculés lors du découpage de la répartition en taille de pores. Le numéro de famille de pores est attribué afin de respecter la condition suivante :  $N_{f1} < N_{f2} < N_{f3} < N_{f4}$ .

Pour la formulation NaOH 1.0, Les familles de pores 2 et 3 présentent ainsi des porosités partielles bien plus élevées que les deux autres familles de pores en présence (Tableau VII-3). Ce résultat était attendu, car les familles de pores 2 et 3 correspondent au découpage du pic unique de porosité de la formulation NaOH 1.0.

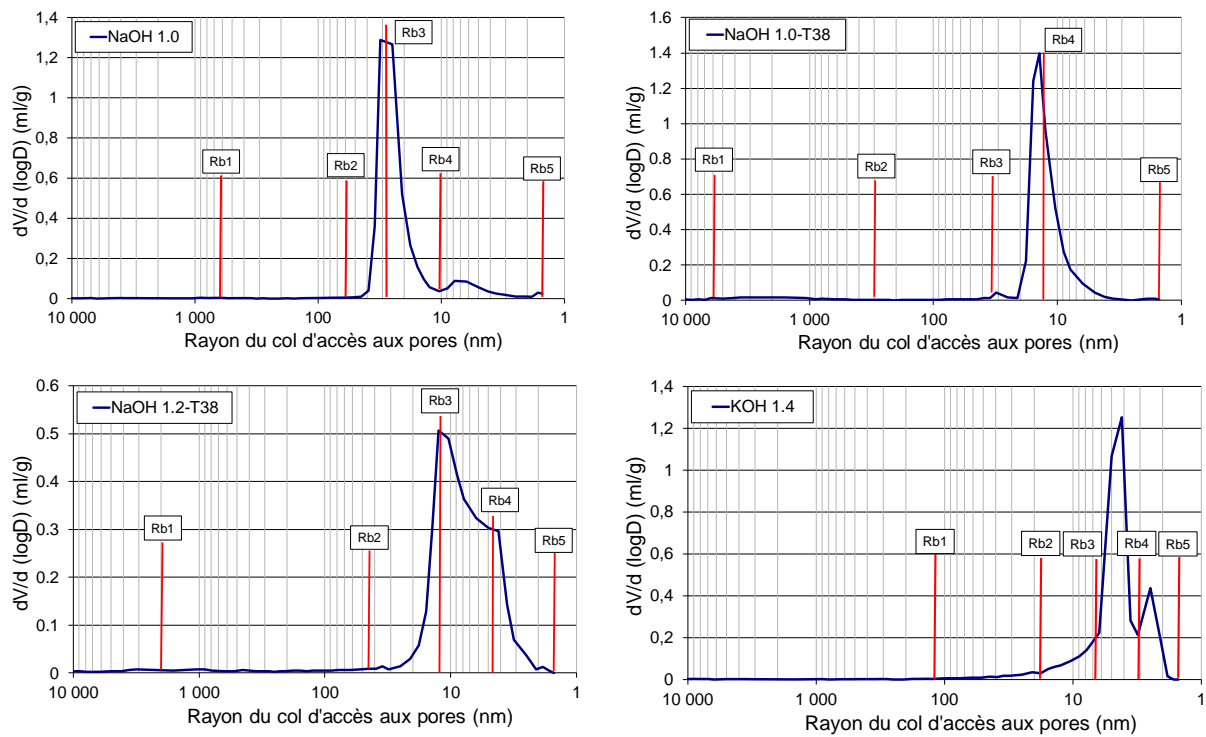
Concernant la discrétisation de la formulation NaOH 1.0-T38, on peut noter une singularité par rapport à la formulation NaOH 1.0 : le rayon borne 1 a un rayon supérieur à 1 000nm, ce qui est une taille proche du maximum autorisé par les dimensions de l'échantillon numérique créé. Il est peut aussi être noté que les familles de pores 3 et 4 sont très majoritaires en termes de porosité partielle : elles correspondent au découpage de l'unique pic de porosité de la formulation.

Comme pour la formulation NaOH 1.0-T38, le rayon borne n°1 de la formulation NaOH 1.2-T38 est supérieur à 1  $\mu\text{m}$  (Figure VII-10). A la différence des deux formulations précédentes, la famille de pores n°4 n'est pas la famille de pores la plus petite. De plus, c'est la seule famille de pores ayant une porosité partielle quasiment quatre fois supérieure aux autres familles.

Enfin, comme pour la formulation NaOH 1.0, la formulation KOH 1.4 ne présente pas de pores avec un rayon maximal supérieur à 1  $\mu\text{m}$ .

La Figure VII-11 permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus par PIM, à ceux modélisés sur les réseaux poreux virtuels créés. Les courbes présentées sont très proches : les réseaux poreux modélisés sont, pour les trois formulations, en très bonne adéquation avec les données de PIM. Cette dernière figure valide donc les réseaux poreux modélisés pour les géopolymères.





*Figure VII-10 : Répartitions en taille de pores des géopolymères, discrétisées en quatre familles de pores.*

NaOH 1.0	Famille de pores	1	2	3	4
	$r_{\max}$ (nm)	628	62,50	25,00	10,40
	$r_m$ (nm)	252,90	28,02	22,42	5,91
	$r_{\min}$ (nm)	62,50	25,00	10,40	1,50
	$\phi$	0,0041	0,2600	0,2566	0,0452

NaOH 1.0-T38	Famille de pores	1	2	3	4
	$r_{\max}$ (nm)	3 122	313,36	34,68	13,87
	$r_m$ (nm)	1 347,95	92,51	15,45	11,35
	$r_{\min}$ (nm)	313,36	34,68	13,87	1,50
	$\phi$	0,0153	0,0069	0,2154	0,2672

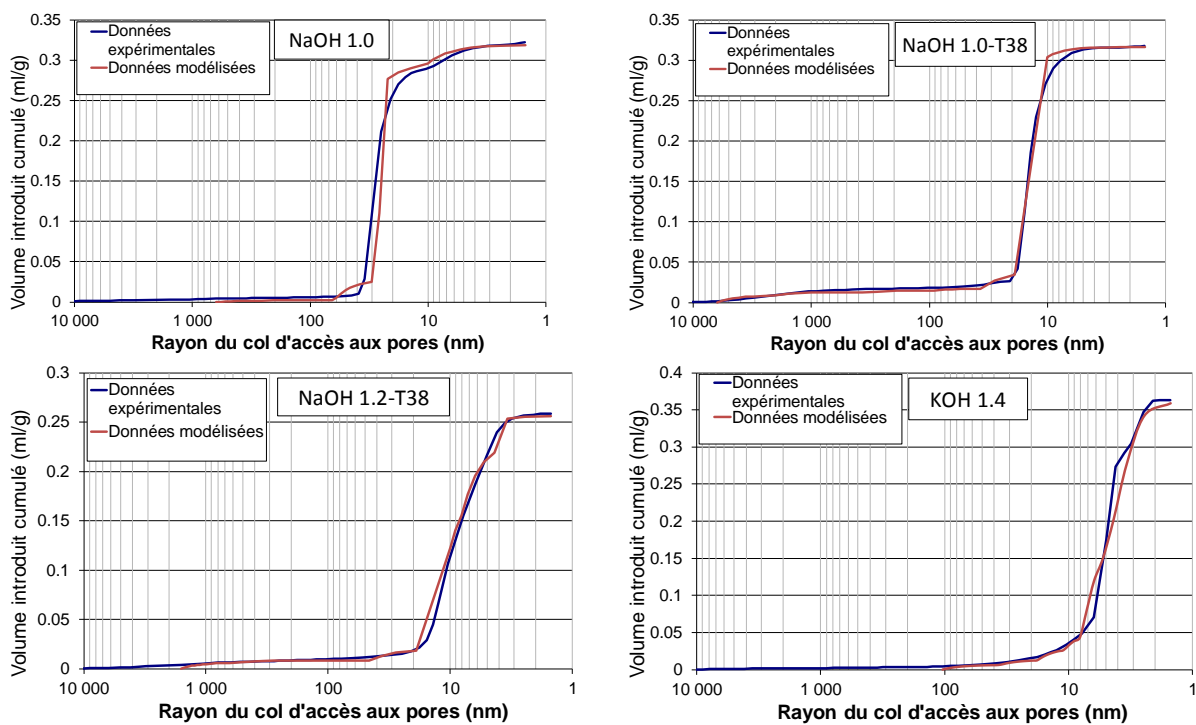
  

NaOH 1.2-T38	Famille de pores	1	2	4	3
	$r_{\max}$ (nm)	1601	44,54	12,48	4,16
	$r_m$ (nm)	594,76	15,28	7,92	3,70
	$r_{\min}$ (nm)	44,54	12,48	4,16	1,50
	$\phi$	0,0131	0,0748	0,2605	0,0564

KOH 1.4	Famille de pores	1	2	4	3
	$r_{\max}$ (nm)	104	17,85	7,80	3,12
	$r_m$ (nm)	36,12	10,84	4,68	2,51
	$r_{\min}$ (nm)	17,85	7,80	3,12	1,50
	$\phi$	0,0150	0,0385	0,2999	0,0802

*Tableau VII-3 : Récapitulatif des paramètres géométriques des réseaux poreux virtuels des géopolymères.*



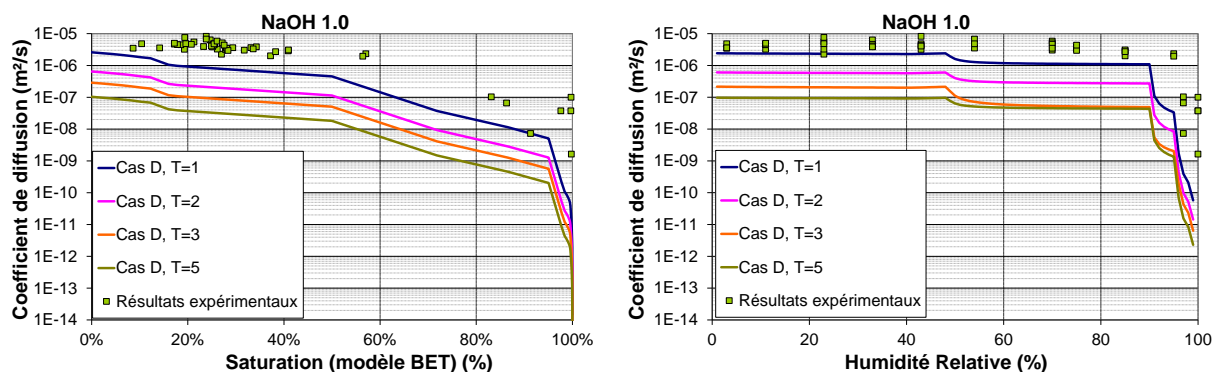
*Figure VII-11 : Mesures expérimentales obtenues par PIM et valeurs modélisées du volume introduit cumulé de mercure des géopolymères.*

## b. Formulation NaOH 1.0

### Résultats modélisés : Impact de la tortuosité

La Figure VII-12 compare les coefficients de diffusion expérimentaux mesurés aux coefficients de diffusion modélisés, pour des tortuosités variant de 1 à 5. C'est le cas D qui a été retenu comme cas d'agencement du réseau de pores, car c'est celui présentant la répartition du nombre de chaque assemblage au sein du réseau poreux modélisé la plus équilibrée. Ainsi, tous les assemblages ont environ les mêmes proportions, et donc aucun type n'est privilégié. Une diffusion « homogène » à travers tous les types d'assemblages en présence est calculée.

Les coefficients de diffusion en fonction de l'HR ou de la saturation en eau renvoient la même information : la modélisation sous-estime systématiquement les coefficients de diffusion expérimentaux, même pour une tortuosité de 1. Cela signifie que dans cette formulation, un autre paramètre est plus important que la tortuosité : l'agencement du réseau poreux. En effet, la seule façon d'obtenir des coefficients de diffusion supérieurs, permettant une bonne adéquation entre les mesures et les résultats modélisés est d'avoir plus de pores de grande taille.



*Figure VII-12 : Coefficients de diffusion modélisés pour différentes tortuosités.  
Résultats obtenus sur formulation NaOH 1.0.*

Résultats modélisés : impact de l'agencement du réseau poreux virtuel

La Figure VII-13 permet de comparer les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement à ceux modélisés, en fonction de l'HR de stockage des géopolymères NaOH 1.0. Les résultats modélisés dans les cas E, F, et G, sont en excellente adéquation avec les résultats expérimentaux pour des HR inférieures à 90%. Pour les HR supérieures à 90%, le cas G est le cas se rapprochant le plus des points expérimentaux. Mais les résultats modélisés dans le domaine 90% - 100% d'HR sous-estiment les coefficients de diffusion mesurés de un voire deux ordres de grandeur.

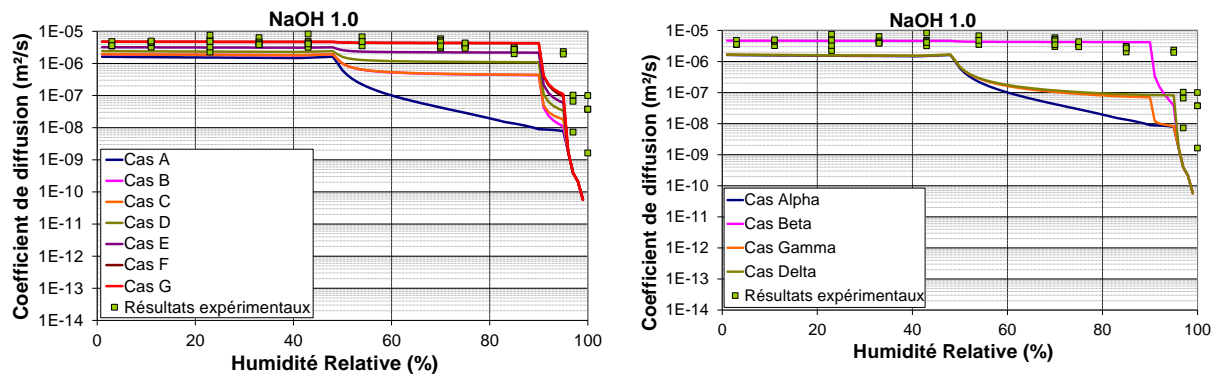


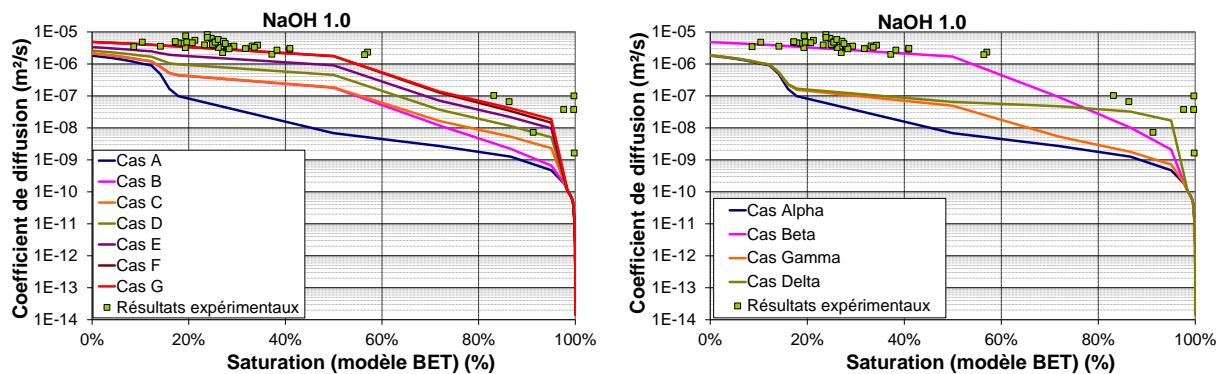
Figure VII-13 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés (tortuosité = 1), en fonction de l'humidité relative.

Les cas E, F, et G, représentent les assemblages dans lesquels les combinaisons entre les plus grands pores sont favorisées. Comme vu précédemment, les familles de pores sont numérotées selon la propriété suivante :  $N_{f1} < N_{f2} < N_{f3} < N_{f4}$ . Pour la formulation NaOH 1.0, le Tableau VII-3 permet aussi d'affirmer que  $r_{m1} > r_{m2} > r_{m3} > r_{m4}$ . Ainsi, les pores de famille 1 sont moins nombreux mais plus grands que les pores de famille 2, et ainsi de suite jusqu'aux pores de famille 4.

Ainsi, les cas E, F, et G étant les plus fidèles aux résultats expérimentaux, il est possible de conclure que le réseau poreux de la formulation NaOH 1.0 a ses pores les plus grands préférentiellement reliés entre eux.

L'étude des cas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  permet de mettre en évidence l'adéquation entre le cas  $\beta$  et les points expérimentaux. Le cas  $\beta$  représente le cas où les assemblages de type 3 et 4 sont privilégiés. Les assemblages de type 3 comportent des pores de famille 1 et 4. A cause de la petite taille des pores de famille 4, ce type d'assemblage voit la présence d'un rideau d'eau dès une HR d'environ 50%, valeur correspondante à la condensation capillaire des pores d'un rayon maximum de 1,5nm. Ce rideau d'eau fait chuter le coefficient de diffusion des assemblages de type 3 de trois ordres de grandeur minimum. Les assemblages de type 4 comportent eux des pores de famille 2 et 3, ultra-majoritaires pour cette formulation. Ce type d'assemblage voit apparaître la présence d'un rideau d'eau aux alentours de 88% d'HR. Cette valeur correspond à la chute brutale du coefficient de diffusion modélisé. Ainsi, grâce à l'étude du cas  $\beta$ , il est possible de conclure sur l'importance de l'assemblage de type 4 :

sa seule présence à l'état partiellement saturé, sans présence de rideau d'eau, permet d'avoir un coefficient de diffusion très proche des valeurs expérimentales.



*Figure VII-14 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés (tortuosité = 1), en fonction de la saturation.*

La Figure VII-14 illustre les coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés, en fonction de la saturation en eau. En reprenant les points essentiels issus de l'étude des verres Vycor<sup>®</sup>, il est possible d'affirmer que les faibles saturations sont le résultat de la physisorption de l'eau. Par modélisation, une couche d'eau de 2 nm d'épaisseur dans le réseau poreux génère une saturation en eau de 18% dans cette formulation de géopolymère. Cette épaisseur de couche d'eau étant le maximum théorique, il en ressort que près de 80% de la saturation en eau est due à la condensation capillaire. Il ressort de la Figure VII-14 que le calcul des coefficients de diffusion en appliquant le modèle BET permet d'obtenir une bonne adéquation modèle et expérience. En confirmation aux résultats obtenus sur la Figure VII-13, les cas G et  $\beta$  sont les agencements de pores étant les plus fidèles à la réalité. La bonne adéquation entre le modèle de saturation BET et les résultats expérimentaux s'expliquent par l'absence de rideau d'eau dans le réseau poreux jusqu'à des saturations en eau élevées.

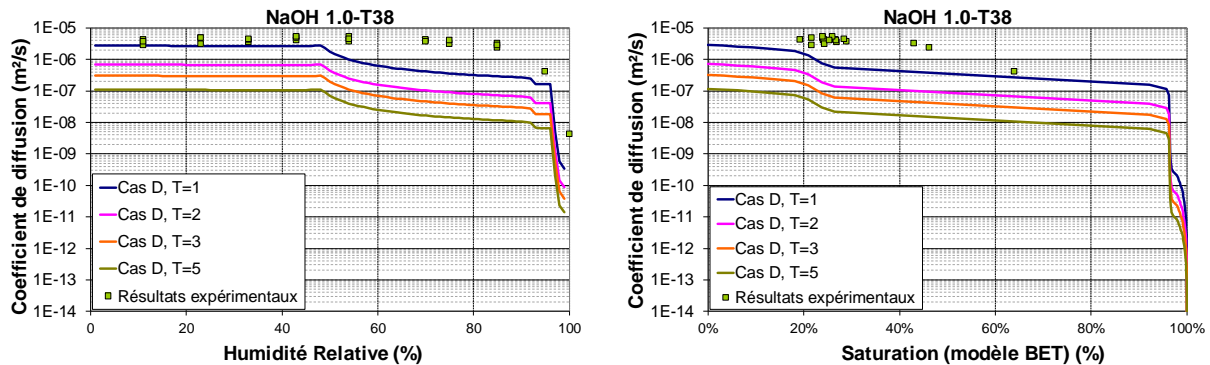
Ainsi, les résultats modélisés obtenus sur la formulation NaOH 1.0 permettent de conclure les points suivants :

- Le réseau poreux réel des échantillons de cette formulation contient quasi-exclusivement des pores traversants avec une taille correspondante au pic de porosité. Les pores avec des tailles différentes ne semblent pas contribuer au processus de diffusion, et ne semblent donc pas traversants.
- La tortuosité du réseau poreux modélisé est de 1. Cela indique que les pores présents dans le matériau réel sont suffisamment nombreux, et présentent des jonctions suffisantes pour que l'hydrogène traverse le matériau avec un chemin quasi-direct.
- Quand l'eau se condense à l'intérieur du réseau poreux, elle laisse suffisamment de pores traversants pour que la saturation augmente jusqu'à 60%, sans modifier les capacités diffusives du matériau.

### c. Formulation NaOH 1.0-T38 :

#### Résultats modélisés : impact de la tortuosité

Les mêmes observations et les mêmes conclusions peuvent être faites sur la formulation NaOH 1.0-T38 que sur la formulation NaOH 1.0. Les coefficients de diffusion modélisés, sous-estiment systématiquement ceux expérimentaux. Ainsi, la tortuosité ne semble pas être un paramètre de première importance, et l'agencement du réseau poreux devra être plus instructif sur le comportement diffusif de cette formulation.

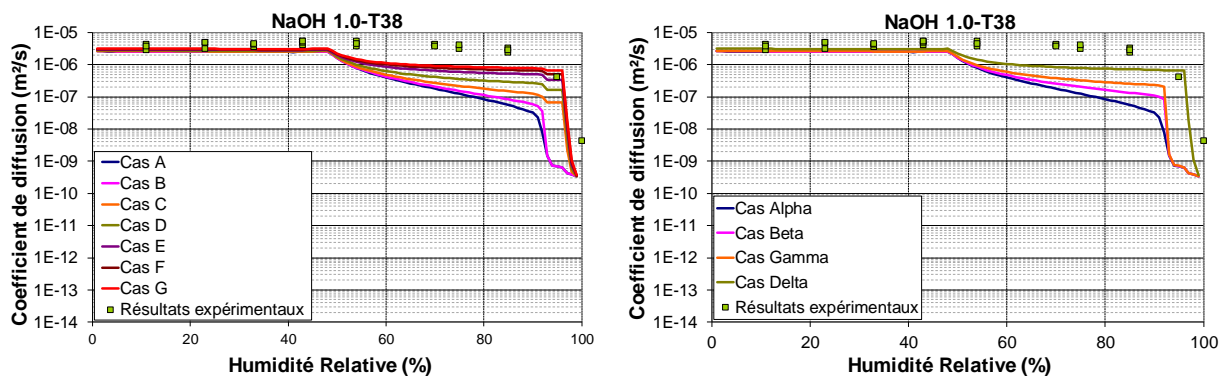


*Figure VII-15 : Coefficients de diffusion modélisés pour différentes tortuosités.*

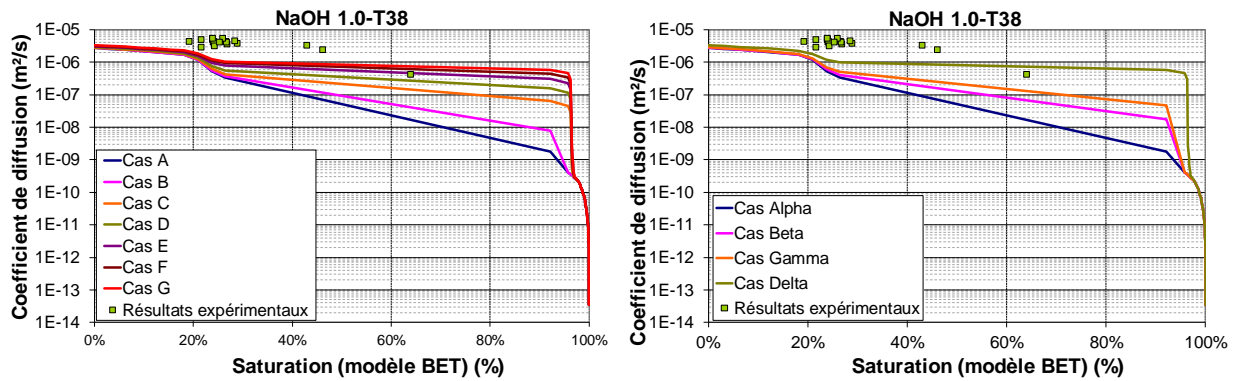
*Résultats obtenus sur formulation NaOH 1.0-T38.*

#### Résultats modélisés : impact de l'agencement du réseau poreux

La Figure VII-16 met en évidence la concordance entre résultats expérimentaux et résultats modélisés pour les coefficients de diffusion exprimés en fonction de l'HR de stockage. Les cas d'agencement de pores correspondant aux points expérimentaux sont les cas G et  $\delta$ , c'est-à-dire ceux dans lesquels les plus grands pores sont reliés entre eux. Dans la tranche 50% - 90%, le modèle sous-estime le coefficient de diffusion réel. Cela révèle que dans cette gamme d'HR, il existe dans le matériau réel des chemins percolants désaturés, en nombre plus important que dans celui modélisé. Ainsi le phénomène de condensation capillaire n'apparaît pas encore, ce qui révèle la présence de pores de plus grandes dimensions que ceux modélisés.



*Figure VII-16 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés en fonction de l'humidité relative.*



*Figure VII-17 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés, en fonction de la saturation.*

L'étude de la Figure VII-17 permet de dégager la même conclusion que l'étude de la Figure VII-16 : les cas G et  $\delta$  sont les cas se rapprochant le plus des résultats expérimentaux. Il semble là aussi que le nombre de chemins percolants désaturés de grandes tailles soit sous-estimé dans le réseau poreux virtuel. En effet, d'une part, comme pour la formulation NaOH 1.0, les coefficients de diffusion calculés en fonction de la saturation en eau (modèle BET) ont une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. D'autre part, même le modèle BET sous-estime le coefficient de diffusion entre 40% et 60% de saturation : cela traduit donc la présence de chemin percolants désaturés en eau en plus grand nombre, ou des chemins de plus grande taille.

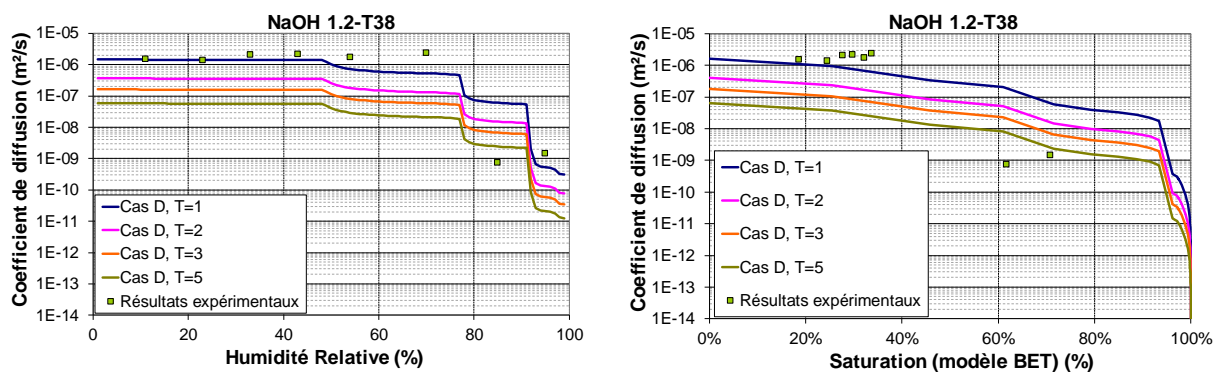
En conclusion de l'analyse de cette formulation, il est possible de dire que la formulation NaOH 1.0-T38 a ses plus grands pores qui traversent le matériau. Le fait que MOHYCAN sous-estime le coefficient de diffusion indique que les plus petits pores, pris en compte dans nos calculs, font obstacle à la diffusion car ils seaturent en eau rapidement. Pour obtenir un calcul proche des valeurs expérimentales, ils ne doivent donc pas entrer en compte.



### d. Formulation NaOH 1.2-T38 :

#### Résultats modélisés : impact de la tortuosité

La formulation présente deux domaines : pour les HR inférieures à 80% et pour les saturations en eau inférieures à 60%, les données modélisées avec une tortuosité de 1 sont en bonne adéquation avec les données expérimentales, malgré une tendance à les sous-estimer pour certains points (Figure VII-18). Pour les HR et saturations supérieures, les données modélisées avec une tortuosité de 5 sont les plus proches des points expérimentaux. Pour cette formulation NaOH 1.2-T38, il semble qu'en se chargeant d'eau, le réseau poreux perd drastiquement des chemins percolants directs, contrairement aux formulations NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38.

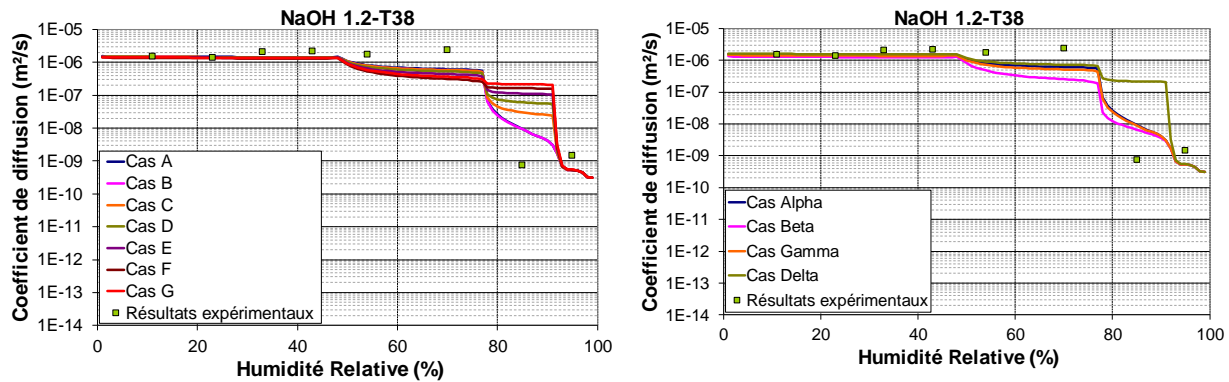


*Figure VII-18 : Coefficients de diffusion modélisés pour différentes tortuosités. Résultats obtenus sur formulation NaOH 1.2-T38.*

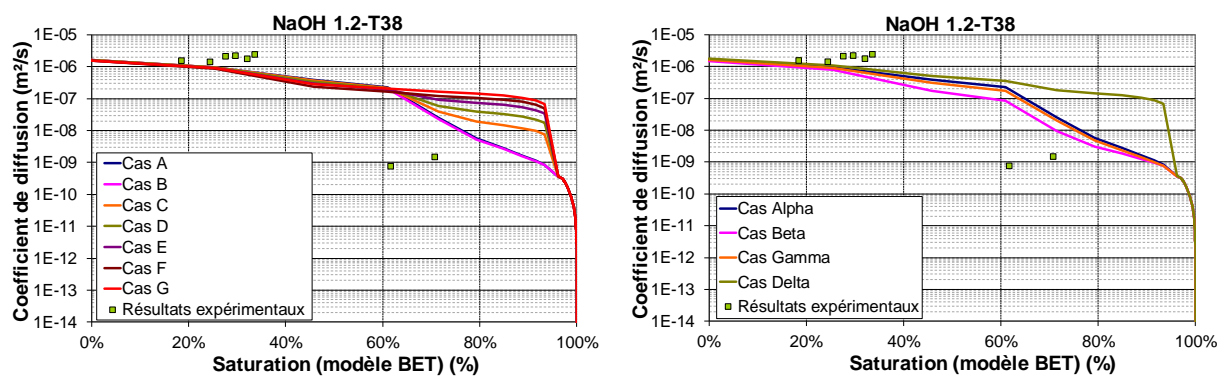
#### Résultats modélisés : impact de l'agencement du réseau poreux modélisé

L'exploitation de la Figure VII-19 est rendue difficile par le peu de points disponibles pour des HR de stockages supérieures à 80%. Malgré cela, il est clair que les coefficients de diffusion mesurés chutent de façon rapide entre 70% et 80% d'HR. Si aucun des cas A à G modélisés ne présente cette chute brutale dans les valeurs de coefficients de diffusion, les cas  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  la présentent. Les cas  $\beta$  et  $\gamma$  minimisent l'écart avec les points expérimentaux, et sont donc les cas d'agencement de pores qui reflèteraient le plus l'agencement poreux réel. Ces cas favorisent les assemblages 3, 4, 6 et 7 (cas  $\beta$ ), et les assemblages 2, 5, 6, et 7 (cas  $\gamma$ ). Ce sont ceux avec les plus petits pores présents (rayon < 13 nm). Cependant, il est bon de souligner le peu de valeurs expérimentales disponibles pour étayer cette tendance.





*Figure VII-19 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés en fonction de l'humidité relative.*



*Figure VII-20 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés, en fonction de la saturation.*

La Figure VII-20 permet de dégager quelques remarques sur le comportement de l'eau à l'intérieur du réseau poreux. Pour des saturations faibles (inférieures à 40%), les résultats calculés à l'aide du modèle BET sont très proches des points expérimentaux, indiquant l'absence massive de rideau d'eau dans le réseau poreux. Mais pour des saturations supérieures à 60%, les résultats modélisés ne sont plus en adéquation avec les résultats expérimentaux. Ainsi, on peut en déduire que les chemins percolants contiennent très majoritairement des rideaux d'eau, et que la condensation capillaire a due apparaitre. Ainsi, les pores de familles 4 ( $r_{\min} = 4,16$  nm) doivent être majoritairement traversant, car la présence d'un rideau d'eau dans cette famille correspond à une HR de 76%, et ainsi, cela correspondrait aux données expérimentales.

En conclusion de cette formulation :

- Les pores de famille 4 sont majoritairement traversants. Les pores de dimensions plus petites ne participent pas à la diffusion de l'hydrogène.
- Avant que la condensation capillaire n'apparaisse, il y a bien physisorption de l'eau dans le réseau poreux car les résultats calculés à l'aide de modèle BET sont en bonne adéquation avec les mesures expérimentales. De plus, une épaisseur d'eau physisorbée de 1,5 nm (proche de la valeur maximale théorique) correspond à une saturation en eau de 40%, ce qui est la valeur asymptotique de saturation des coefficients de diffusion élevés mesurés.

### e. Formulation KOH 1.4 :

#### Résultats modélisés : impact de la tortuosité

Les résultats obtenus sur la formulation KOH 1.4 vont dans le même sens que ceux obtenus sur les formulations NaOH 1.0 et NaOH 1.0-T38 (Figure VII-21). Les coefficients de diffusion modélisés sous-estiment quasiment tous les points expérimentaux, sauf ceux à forte saturation en eau qui correspondent aux données modélisées pour une tortuosité de 1. Cela renseigne sur l'importance d'un autre paramètre plus important que la tortuosité : l'agencement du réseau poreux.

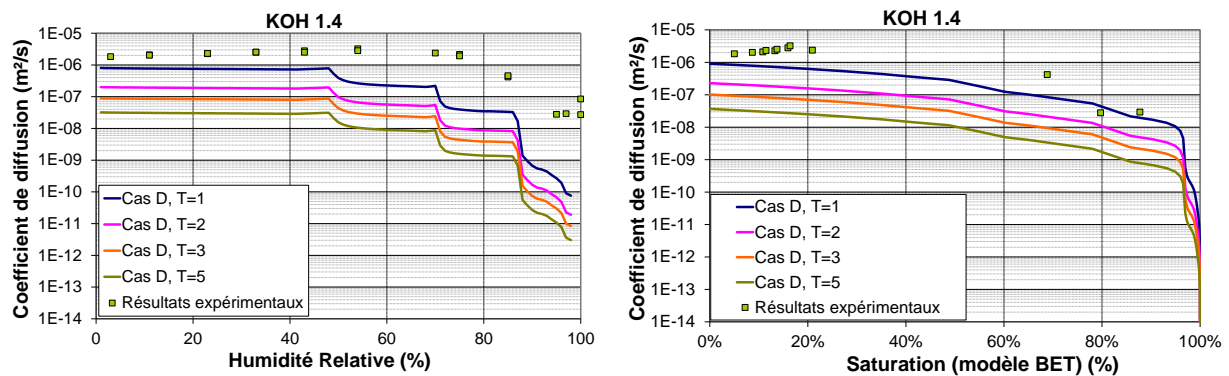
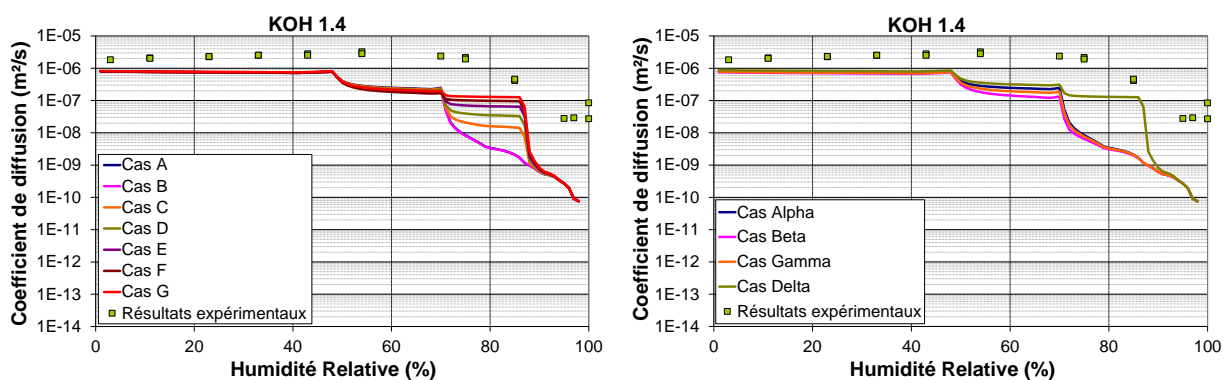


Figure VII-21 : Coefficients de diffusion modélisés pour différentes tortuosités.

Résultats obtenus sur formulation KOH 1.4.

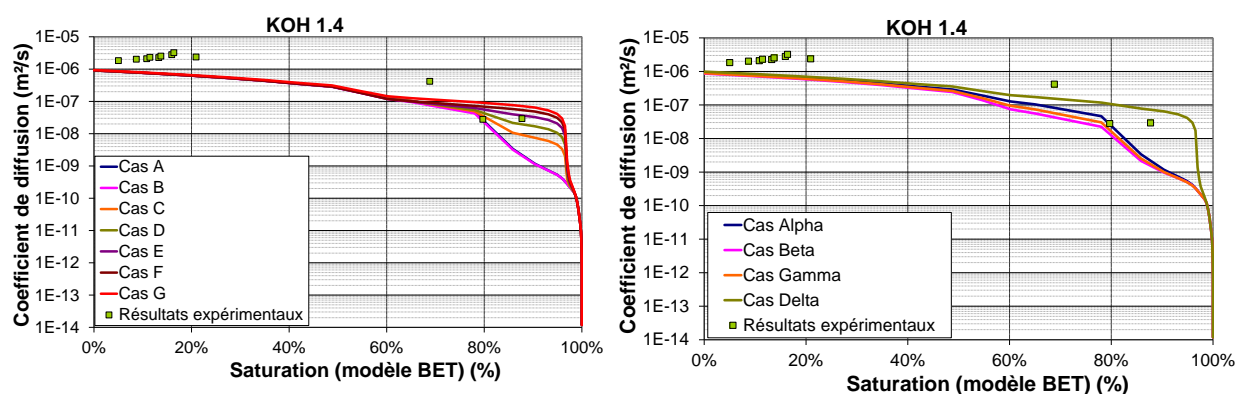
### Résultats modélisés : impact de l'agencement du réseau poreux

La Figure VII-22 permet de constater que les coefficients de diffusion modélisés sont systématiquement plus faibles que ceux mesurés expérimentalement quand ils sont exprimés en fonction de l'HR. Les cas minimisant cet écart et ayant la même allure sont les cas G et  $\delta$ , c'est-à-dire ceux privilégiant les plus grands assemblages possibles. Pour des HR supérieures à 50%, l'écart entre points modélisés et expérimentaux devient important, ce qui traduit la présence de rideaux d'eau dans le modèle, alors qu'il n'y en a pas en réalité. La chute des valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux commençant après 80% d'HR, cela signifierait la formation de rideaux d'eau dans des chemins percolants avec des pores d'un rayon supérieur à 5 nm. Ainsi, la Figure VII-22 permet de conclure sur la présence de pores traversants avec une taille minimale de 5 nm.



*Figure VII-22 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés en fonction de l'humidité relative.*

De plus, le coefficient de diffusion expérimental minimum mesuré est de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est une valeur supérieure à celle du coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux à travers une phase aqueuse ( $\approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), révélant ainsi la présence de chemins percolant désaturés en eau, même à 100% d'HR.



*Figure VII-23 : Coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés, en fonction de la saturation.*

La Figure VII-23 confirme les précédentes conclusions. D'une part, la saturation maximale mesurée est de 90% (pour une HR de stockage de 100%), ce qui traduit la présence de pores insaturés en eau. D'autre part, le modèle BET est en bonne adéquation avec les saturations inférieures à 20%, ce qui dénote l'absence de rideau d'eau dans tout le réseau poreux, et la prédominance de la physisorption. Pour les saturations supérieures à 60%, les cas d'agencement G et  $\delta$  ont tous les deux une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. En conséquence, cela traduit la tendance pour cette formulation à avoir ses plus grands pores traversants reliés entre eux. Ainsi, il est possible de dire que le réseau poreux de cette formulation est constitué de pores traversant d'un rayon supérieur à 5 nm.

**A retenir :**

Pour les géopolymères, les pores correspondant au pic de porosité mesurés par PIM sont certes majoritaires dans le réseau poreux, mais sont surtout traversants. Les travaux de modélisation ont mis en évidence que les porosités résiduelles (pores inférieurs à 5 nm notamment) ne contribuent pas au processus de diffusion de l'hydrogène gazeux à travers les géopolymères.

## 5) Influence de l'agencement des pores : Pâte de ciment CEM V

Dans les derniers paragraphes, nous avons mis en évidence l'importance de l'agencement du réseau poreux dans le processus de diffusion de l'hydrogène gazeux pour les matériaux géopolymériques. De plus, grâce au code de calcul MOHYCAN, des tendances sur l'agencement du réseau poreux réel des géopolymères ont pu être dégagées. La même étude va être effectuée sur les pâtes de ciment CEM V dans le but d'obtenir des informations sur l'agencement des pores de ce matériau. C'est une étape importante dans la problématique de la décomposition de la diffusion en un assemblage virtuel de matériaux modèles : s'il s'avère que les pâtes de ciment ont un agencement de leur réseau poreux simple (comme pour les géopolymères), alors leur coefficient de diffusion pourrait être simulé par un assemblage virtuel de matériaux modèles.

### a. Discrétisation des données expérimentales

La Figure VII-24 expose les répartitions en taille de pores expérimentales des pâtes de ciment, discrétisées conformément au protocole défini dans la sixième partie. Ainsi, les pores délimités par Rb1 et Rb2 correspondent à de la porosité « résiduelle » correspondante à des pores de grande taille. Les familles de pores définies par Rb2 à Rb4 correspondent aux trois pics de porosité. Il est à noter que contrairement aux données PIM obtenues sur les géopolymères, celles obtenues sur pâtes de ciment sont légèrement bruitées. Un lissage a donc été effectué, conformément au protocole défini dans la sixième partie.

Les paramètres issus du découpage de la répartition en taille de pores sont présentés dans le Tableau VII-4. Les porosités partielles de chaque famille de pores sont croissantes : les familles de pores 1 ont une porosité partielle inférieure à celle des familles de pores 2, et ainsi de suite. Ceci amène à avoir les deux propriétés suivantes pour toutes les formulations de pâte de ciment CEM V :

$$N_{f1} < N_{f2} < N_{f3} < N_{f4}$$

$$r_{m1} > r_{m2} > r_{m3} > r_{m4}$$

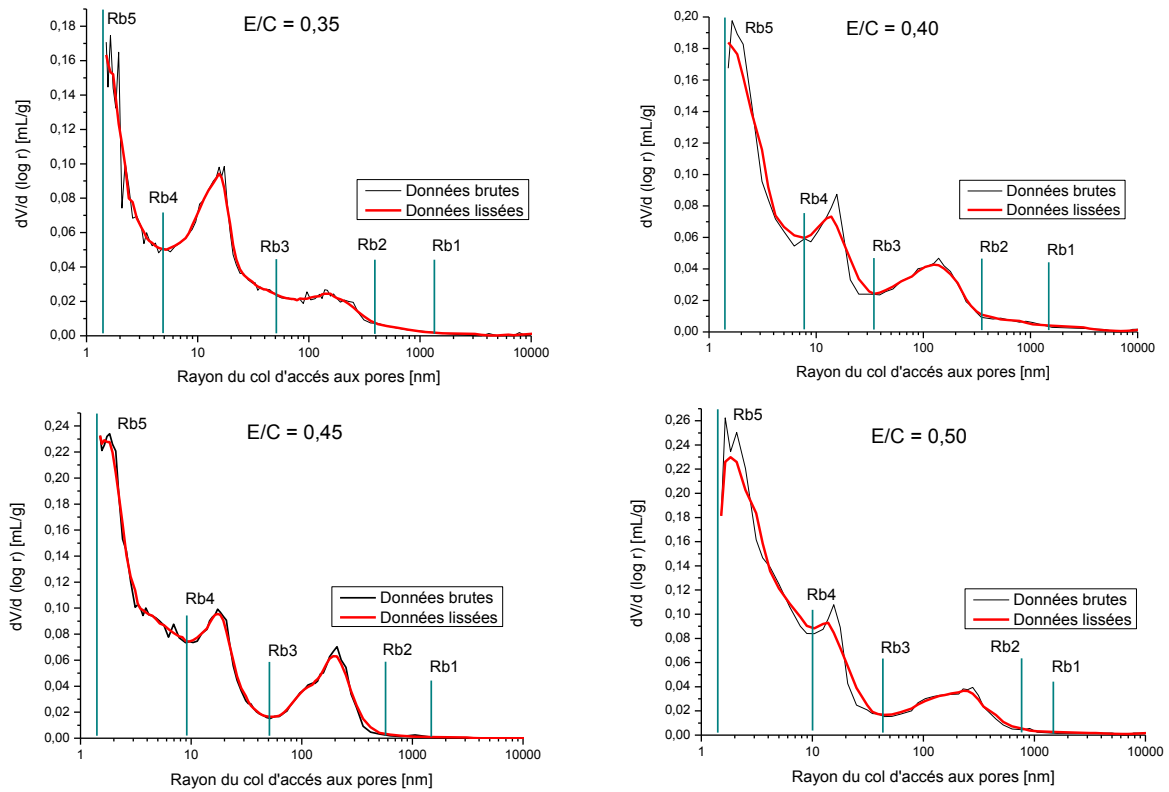
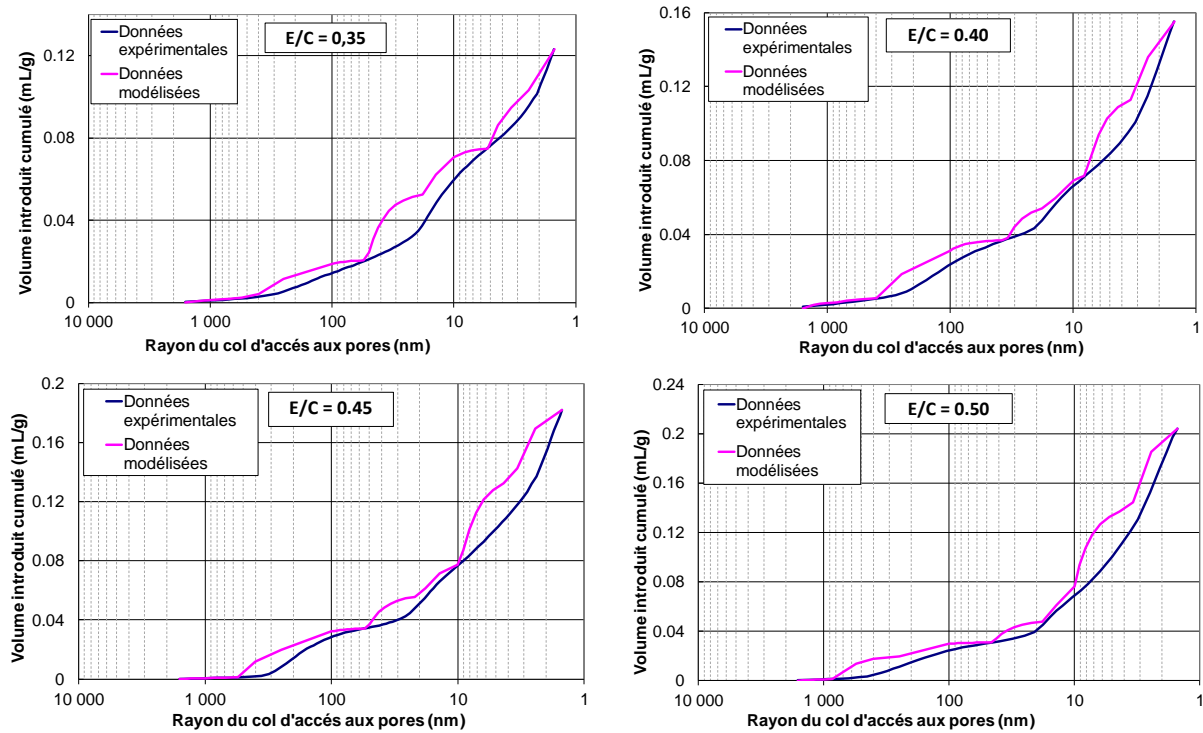


Figure VII-24 : Répartitions en taille de pores discrétisées des pâtes de ciment CEM V.

<b>E/C = 0,35</b>	<b>Famille de pores</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	$r_{\max}$ (nm)	1595	417,84	52,04	5,20
	$r_m$ (nm)	794,94	155,05	16,78	2,58
	$r_{\min}$ (nm)	417,84	52,04	5,20	1,50
	$\phi$	0,0051	0,0322	0,0982	0,0874
<b>E/C = 0,40</b>	<b>Famille de pores</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	$r_{\max}$ (nm)	1588	348,07	34,68	7,80
	$r_m$ (nm)	801,73	126,42	15,30	3,02
	$r_{\min}$ (nm)	348,07	34,68	7,80	1,50
	$\phi$	0,0084	0,0475	0,0530	0,1260
<b>E/C = 0,45</b>	<b>Famille de pores</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	$r_{\max}$ (nm)	1598	503,75	52,01	9,59
	$r_m$ (nm)	884,63	176,53	19,57	3,58
	$r_{\min}$ (nm)	503,75	52,01	9,59	1,50
	$\phi$	0,0021	0,0569	0,0743	0,1795
<b>E/C = 0,50</b>	<b>Famille de pores</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	$r_{\max}$ (nm)	1606	788,18	44,59	10,40
	$r_m$ (nm)	1123,36	205,94	17,83	3,47
	$r_{\min}$ (nm)	788,18	44,59	10,40	1,50
	$\phi$	0,0021	0,0416	0,0526	0,1919

Tableau VII-4 : Récapitulatif des paramètres géométriques du réseau poreux virtuel des pâtes de ciment CEM V.

La Figure VII-25 propose le comparatif entre les données de PIM mesurées expérimentalement, et celles modélisées. Il apparaît que les réseaux poreux modélisés sont en bonne adéquation avec les données expérimentales, ce qui valide le travail de discrétisation précédemment effectué. Cependant, il est à noter que le réseau poreux virtuel est, pour certaines tailles de pores, supérieur au réseau poreux expérimental. Ceci est dû à la géométrie des pores modélisés, qui ne correspond pas à celle réelle des pores des matériaux cimentaires.



*Figure VII-25 : Mesures expérimentales obtenues par PIM et valeur modélisées du Volume introduit cumulé de mercure.*



## **b. Influence de la tortuosité sur le coefficient de diffusion**

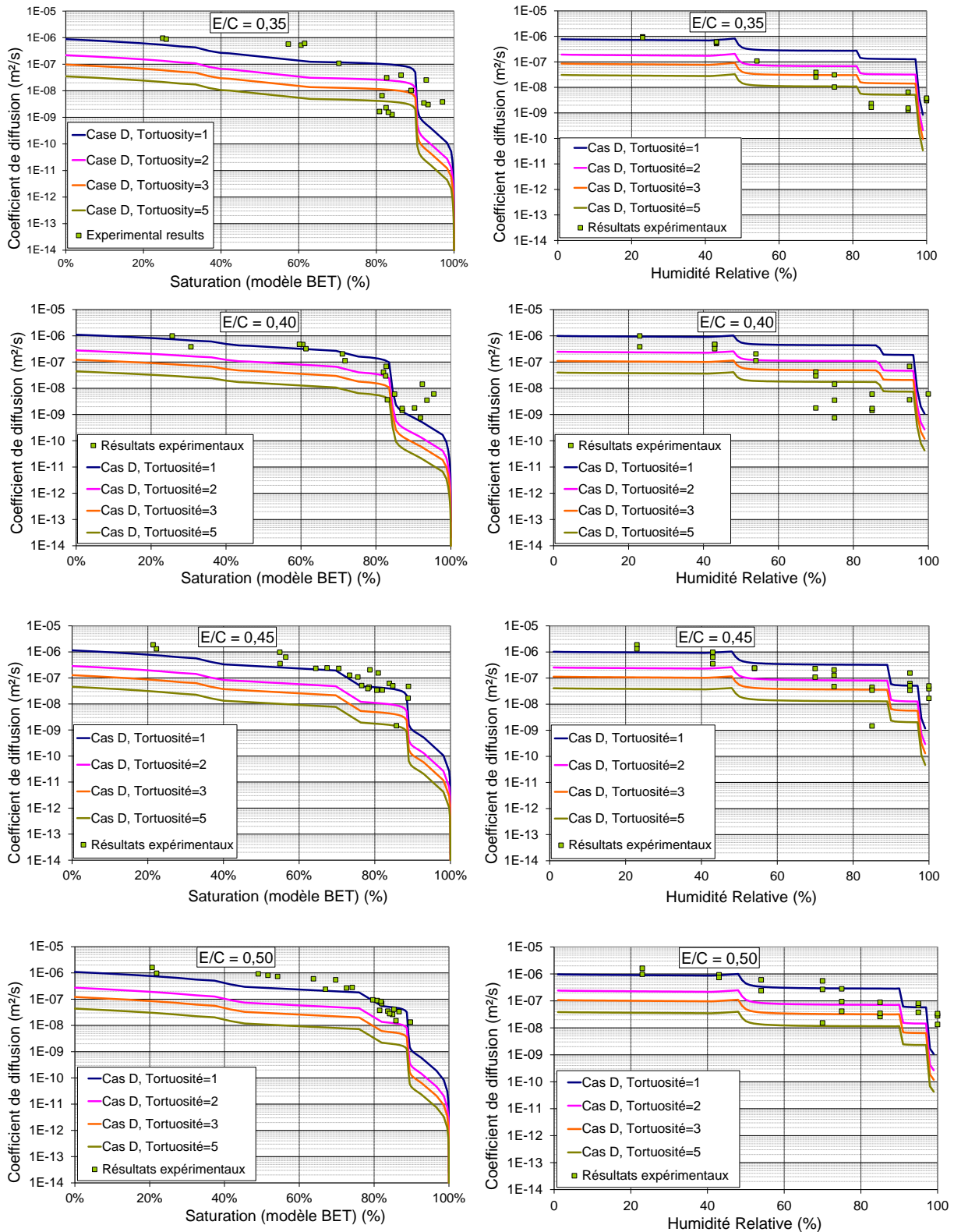
Afin d'étudier l'influence de la tortuosité sur les matériaux modélisés, le cas D a été utilisé. Ce choix se justifie par le fait que c'est le plus équilibré en termes de quantité d'assemblages de pores en présence. Quatre tortuosités différentes ont été étudiées (1, 2, 3 et 5). La Figure VII-26 expose les coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés en fonction de la saturation en eau, et en fonction de l'HR de stockage. Il ressort de l'analyse de ces données que tant que la saturation est inférieure à 80%, la courbe de tortuosité égale à 1 est la plus proche des points expérimentaux pour toutes les formulations. Concernant les saturations supérieures à 80%, cette tendance persiste pour les échantillons à fort rapport E/C (0,45 et 0,50). Ceci signifie donc que dans ces formulations, même à saturation élevée, il y a suffisamment de chemins percolants désaturés pour obtenir une tortuosité de 1. Pour les formulations ayant un rapport E/C de 0,35 et 0,40, la dispersion des valeurs est telle qu'il est difficile d'en déduire une conclusion.

L'analyse des coefficients de diffusion expérimentaux et modélisés en fonction de l'HR permet deux constatations. Pour les formulations à bas rapport E/C (0,35 et 0,40), plus l'HR augmente, plus les points expérimentaux sont en adéquation avec les courbes de tortuosité élevées ( $\tau = 5$ ). Cette observation est à modérer pour la formulation E/C = 0,40 car les points expérimentaux sont dispersés. Concernant les formulations E/C = 0,45 et 0,50, malgré une dispersion des points expérimentaux, une grande majorité d'entre eux sont proches des tortuosités modélisés  $\tau = 1$  et  $\tau = 2$ . Par conséquent, l'étude de la tortuosité sur les pâtes de ciment a permis de mettre en évidence deux tendances :

- Pour les faibles rapports E/C (0,35 et 0,40), la tortuosité du réseau poreux augmente quand la quantité d'eau dans le matériau augmente. Ceci traduit la raréfaction des chemins percolants directs insaturés en eau.
- Pour les forts rapports E/C (0,45 et 0,50), la tortuosité du réseau poreux reste quasiment constante et égale à 1, malgré l'augmentation de la quantité d'eau dans le réseau poreux. Ceci traduit la présence de chemins percolants directs insaturés en eau.

Cependant, il est observable que pour des faibles saturations et HR de stockage, des mesures expérimentales de coefficient de diffusion ont des valeurs supérieures aux courbes de tortuosité égale à 1. Ceci indique que le cas D n'est peut-être pas le meilleur cas d'agencement du réseau poreux pour décrire le réseau poreux réel. Ainsi, un autre paramètre que la tortuosité influence la diffusion d'hydrogène : l'agencement du réseau poreux virtuel.





*Figure VII-26 : Influence de la tortuosité sur le coefficient de diffusion modélisé.  
 $E/C = 0,35$  à  $0,50$ .*

### **c. Influence de l'agencement du réseau poreux virtuel sur le coefficient de diffusion**

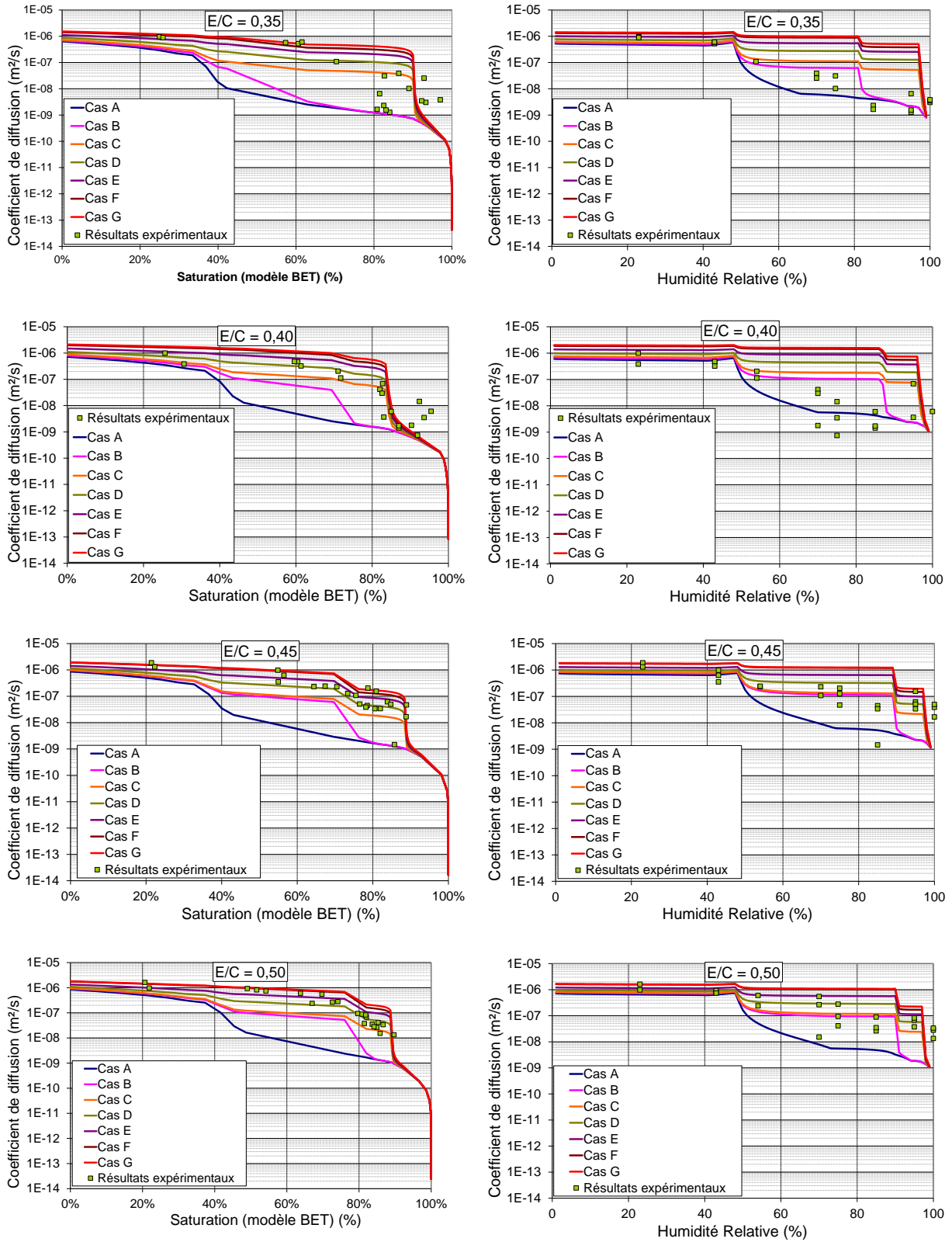
Dans cette partie, la tortuosité est fixée à 1. Il est possible de comparer les coefficients de diffusion expérimentaux à différents cas d'agencement de pores, en fonction de l'HR de stockage, et en fonction de la saturation (Figure VII-27). Toutes les formulations présentent la même tendance. Aux faibles HR et faibles saturations, les points expérimentaux sont proches des cas d'agencement de pores F et G. A contrario, aux fortes HR et saturations, les cas d'agencement A, B, et C sont en bonne adéquation avec les points expérimentaux. Ainsi, cette variation dans les cas d'agencement de pores les plus proches des mesures expérimentales ne permet pas d'obtenir une information sur l'agencement du réseau poreux réel des pâtes de ciment CEM V, contrairement aux géopolymères. Il est par contre possible de conclure qu'aux faibles HR et saturations, l'hydrogène diffuse à travers des assemblages de pores de grande taille. Mais au fur et à mesure que le réseau poreux se remplit d'eau, la diffusion à travers ces pores n'est plus possible, et la diffusion se fait à travers des chemins percolants plus petits.

Une tendance importante peut être aussi dégagée de l'étude des cas A à G. Pour chaque formulation, une très grande majorité des points expérimentaux est comprise entre les valeurs minimales et les valeurs maximales modélisées. Ainsi, les cas A et G permettent d'obtenir un fuseau de valeurs de coefficients de diffusion dans lesquels les mesures s'inscrivent.

#### **A retenir :**

L'étude de la tortuosité et de l'agencement du réseau poreux virtuel des pâtes de ciment CEM V n'a pas permis de dégager une tendance concernant l'agencement du réseau poreux réel de ces matériaux.

Cependant, ce travail a pu mettre en évidence la complexité du réseau poreux réel de ces matériaux.



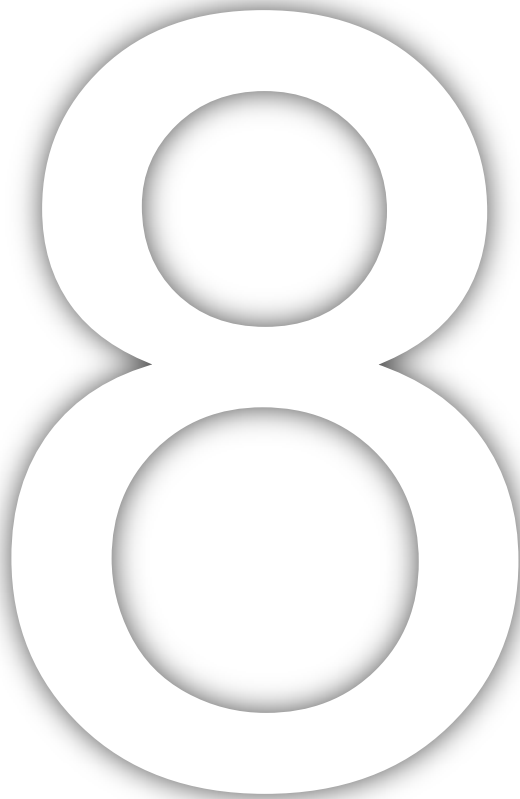
*Figure VII-27 : Influence de l'agencement du réseau poreux virtuel sur le coefficient de diffusion modélisé.*

**A retenir de ce chapitre :**

- Le travail de modélisation effectué sur les membranes de verres Vycor<sup>®</sup> a permis : (i) de valider les équations permettant le calcul des coefficients de diffusion, utilisés dans MOHYCAN. (ii) de mettre en évidence par l'expérience, l'influence de la physisorption de l'eau, et de la condensation capillaire sur la saturation et sur le coefficient de diffusion d'un matériau.
- Le travail de modélisation sur les géopolymères a permis d'obtenir une information sur l'agencement du réseau poreux de ces matériaux. Les pores ayant un rayon correspondant au rayon du pic de porosité traversent le matériau et sont reliés entre eux.
- Enfin, le travail de modélisation sur les pâtes de ciment CEM V a mis en évidence la complexité du réseau poreux de ces matériaux, et n'a pas permis de dégager d'autres conclusions sur la liaison entre les différents types de pores.

Dans la conclusion de ce mémoire de thèse, les principaux points importants de ce travail seront rappelés et mis en relief. Dans le but d'apporter des éléments de réponse sur la problématique de départ : est-ce que le coefficient de diffusion d'un matériau cimentaire peut se décomposer en un assemblage virtuel de coefficients de diffusion de matériaux monomodaux ?

# Conclusion



# 1) Points principaux de ce mémoire

## a. Utilisation de matériaux monomodaux

Ce travail se distingue des études précédentes dans le laboratoire par l'utilisation de matériaux dont la porosité présente un caractère monomodal. Les pores de ces matériaux ont une dimension de l'ordre du nanomètre, jusqu'à la centaine de nanomètres. Des matériaux dont la porosité est contrôlée, maîtrisée existent. Cependant deux inconvénients sont récurrents et concernent la très grande majorité des matériaux à porosité contrôlée rencontrés :

- La taille des pores de ces matériaux est de l'ordre du micromètre, ce qui est une taille de pores trop importante pour nos travaux.
- La taille des pores de ces matériaux est de l'ordre du nanomètre, mais les matériaux se présentent alors sous la forme de poudres, ou de gels. Ces formes ne permettent pas les mesures de coefficients de diffusion en l'état actuel du banc de mesure.

Grâce à l'utilisation des géopolymères, nos travaux ont pu être effectués sur des matériaux monolithiques ayant une répartition en taille de pores quasi-monomodale. De plus, les caractéristiques mécaniques de ces matériaux sont proches de celles des matériaux cimentaires.

Grâce à l'utilisation des membranes en verre Vycor<sup>®</sup>, toutes les mesures de cette étude ont pu être effectuées sur des matériaux ayant une porosité bien définie et contrôlée, avec des pores de l'ordre du nanomètre.

## b. Caractérisation de la microstructure des matériaux

La répartition en taille de pores des géopolymères était connue grâce à des essais exploratoires. Celle des verres Vycor<sup>®</sup> était une donnée fournisseur. Enfin, celle des matériaux cimentaires est définie dans la littérature. Un travail de micro-caractérisation du réseau poreux de ces matériaux a été réalisé afin de compléter ou de confirmer les données obtenues. Les mesures ont été effectuées grâce à l'emploi des techniques suivantes :

- Porosimétrie par intrusion d'eau
- Porosimétrie par intrusion de mercure
- Essais d'isothermes d'adsorption / désorption d'azote
- Essais d'isothermes d'adsorption d'eau

Ces essais ont permis d'obtenir des informations concernant la porosité totale ouverte accessible à l'eau des matériaux, leur répartition en taille de pores, ou encore de mesurer leur saturation en eau en fonction de l'humidité relative de stockage. Ces informations étaient nécessaires d'une part, pour une bonne interprétation des coefficients de diffusion mesurés expérimentalement, d'autre part afin de les utiliser comme entrées dans les travaux de modélisation entrepris.

### **c. Caractérisation des coefficients de diffusion**

Les coefficients de diffusion des matériaux étudiés ont été mesurés et les résultats obtenus mis en relation avec l'ambiance de conditionnement des échantillons ainsi qu'avec leur état de saturation en eau. Ces mesures ont, là aussi, permis de mettre en évidence le caractère monomodal des verres Vycor<sup>®</sup> et des géopolymères. Les mesures obtenues sur pâtes de ciment CEM V vont dans le même sens que les mesures présentes dans la littérature : plus l'état de saturation en eau augmente, plus le coefficient de diffusion mesuré est faible, et les mesures dispersées.

### **d. Modélisation**

Le modèle de Vu (2009), a été amélioré sur les points suivants :

- Création d'un nouvel algorithme de génération du réseau poreux, afin d'utiliser MOHYCAN avec des matériaux poreux présentant n'importe quelle répartition en taille de pores (monomodale, bimodale, complexe, ...)
- Génération d'un réseau poreux permettant l'étude de l'impact de l'agencement de ce dernier sur le coefficient de diffusion.
- Intégration du modèle BJH dans la simulation de la condensation de l'eau à l'intérieur du réseau poreux.

L'utilisation de MOHYCAN avec les verres Vycor<sup>®</sup> a permis d'une part de valider le modèle mathématique permettant de calculer le coefficient de diffusion à travers le réseau poreux virtuel. D'autre part, ces matériaux ont permis de mettre en évidence et de quantifier l'impact de la cohabitation de deux mécanismes de condensation de l'eau à l'intérieur d'un réseau poreux : la physisorption et la condensation capillaire.

Pour les géopolymères, la modélisation a permis notamment de mettre en évidence l'agencement du réseau poreux de ces matériaux : les géopolymères ont massivement des pores traversants de la taille correspondant au pic de porosité mesuré par PIM.

Par contre, la modélisation des pâtes de ciment CEM V n'a pas permis de mettre en évidence l'agencement des pores du réseau poreux de ces matériaux, qui reste largement en l'état « complexe ». Cependant, il ressort une bonne adéquation entre les valeurs de coefficients de diffusion modélisés et mesurés.

## **2) Le coefficient de diffusion d'un matériau cimentaire peut-il se décomposer en un assemblage virtuel de matériaux monomodaux ?**

La décomposition du coefficient de diffusion des matériaux cimentaires passerait, comme dans MOHYCAN par la décomposition de leur porosité. Cette décomposition serait effectuée par une division « virtuelle » en porosité de matériaux monomodaux. Connaissant les capacités diffusives et la sensibilité à l'HR de chacun des matériaux monomodaux, il serait possible de reconstruire le coefficient de diffusion du matériau décomposé.

L'objectif de ce travail est de répondre à cette problématique. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de diffusion d'un matériau cimentaire ne peut pas se décomposer en un assemblage de coefficients de diffusion de matériaux monomodaux. Ceci est essentiellement dû aux différences d'agencements des réseaux poreux des différents matériaux étudiés.

En effet, les travaux de modélisation effectués sur les verres Vycor<sup>®</sup> et sur les géopolymères ont mis en évidence l'importance de la connaissance de l'agencement du réseau poreux, sur la qualité du coefficient de diffusion modélisé. Notamment dans les cas où le matériau est partiellement saturé en eau.

Cependant, l'agencement du réseau poreux des matériaux cimentaires est mal défini et topologiquement complexe (pores issus de l'hydratation des phases cimentaires). Ainsi, par manque d'information sur le réseau poreux réel, les coefficients de diffusion calculés par MOHYCAN ne proposent pas mieux qu'un faisceau de valeurs dans lesquelles s'inscrivent les mesures expérimentales.

En conséquent, la combinaison de coefficients de diffusion de matériaux modèles, dans le but de recréer celui des matériaux cimentaires, donnerait le même résultat que celui obtenu par MOHYCAN : un faisceau de valeurs. Ce qui est insuffisant pour estimer de façon précise le coefficient de diffusion des matériaux dont le réseau poreux est complexe.



### 3) Perspectives :

Comme nous l'avons vu, la représentation du réseau poreux des matériaux est un paramètre de première importance. Ainsi, il nous paraît nécessaire de continuer des travaux pour améliorer la connaissance de l'impact de ce paramètre sur le coefficient de diffusion.

Pour les matériaux étudiés, cela passe dans un premier temps par l'utilisation de techniques expérimentales permettant de mieux connaître et de mieux représenter la répartition en taille de pores et l'agencement du réseau poreux. Pour cela, des techniques non intrusives (RPE, RMN, micro-tomographie X, ...) pourraient être utilisées par exemple.

Concernant les travaux de modélisation, la principale amélioration passera par l'utilisation d'une nouvelle méthode de génération du réseau poreux virtuel. Si actuellement une discrétisation en 4 familles de pores est suffisante, l'augmentation du nombre de famille de pore augmentera la qualité du réseau poreux modélisé. Tant en termes de résolution du réseau poreux virtuel créé, qu'en termes de nombres d'assemblages possibles pour calculer le coefficient de diffusion. Dans la même idée, passer d'un réseau virtuel 2D à un réseau en 3D augmentera la qualité du coefficient de diffusion mesuré, même dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle. Car cela permettrait de mieux représenter les chemins percolants, et donc de mieux estimer la tortuosité du système. Toujours dans la démarche d'amélioration du réseau poreux virtuel, la connexion des différentes familles de pores entre elles devrait se faire selon une loi probabiliste, issue des données expérimentales (de PIM par exemple), et non comme paramètre d'ajustement imposé par l'utilisateur. Enfin le dernier point d'amélioration concernant la création du réseau poreux virtuel, est le passage d'une géométrie des pores modélisés d'une section circulaire à une section ovoïde, afin de mieux tenir compte de la géométrie réelle des pores des matériaux cimentaires.

Concernant les mécanismes de simulation de présence d'eau, la prochaine voie d'amélioration est la prise en compte simultanée des phénomènes de physisorption et de condensation capillaire lors des calculs de la saturation en eau, et du coefficient de diffusion des matériaux modélisés.

# Bibliographie

- AFNOR (2001) NF EN 197-1. *Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. AFNOR.
- AFNOR (2007) NF EN 1936. *Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouverte et totale*. AFNOR.
- AFPC-AFREM (1997) Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. IN LMDC, I.-U., INSA GÉNIE CIVIL (Ed.) *Journées techniques AFPC-AFREM : Durabilité des bétons*. Toulouse.
- ALBERT, S. (2006) Rôle du désordre et de la nanostructuration sur les propriétés de transport ionique : les chalcogénures super conducteurs ioniques et les composites nanostructures SiO<sub>2</sub> / MI avec M = Ag, Li. *Chimie des matériaux*. Montpellier, Université de Montpellier II.
- ANDRA (2012) *Inventaire national des matières et déchets radioactifs édition 2012. Les essentiels.*, Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs.
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G. & HALENDA, P. P. (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380.
- BOULIN, P. F. (2008) Hydrogen transfer experiments and modelisation in clay rocks for radioactive waste deep geological repository. *Laboratoire des Technologies des Traceurs - L2T, Laboratoire d'étude des transferts en hydrologie et environnement - LTHE*. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG.
- BOURLON, A. (2010) Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. *Physique et Chimie des matériaux*. Université Pierre et Marie Curie.
- CURRIE, J. A. (1960) Gaseous Diffusion in Porous Media .2. Dry Granular Materials. *British Journal of Applied Physics*, 11, 318-324.
- CUSSLER, E. L. (1997) *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, Cambridge, Cambridge University Press.
- DEAN, J. A. (1999) *Lange's handbook of chemistry*, McGRAW-HILL.
- DIAMOND, S. (2000) Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525.
- DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A. & VAN DEVENTER, J. S. J. (2007) Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933.
- FICK, A. (1855) Concerns diffusion and concentration gradient. *Ann. Phys. Lpz.*, 170.
- FREVEL, L. K. & KRESSLEY, L. J. (1963) Modifications in Mercury Porosimetry. *Analytical Chemistry*, 35, 1492-&.
- FRIZON, E. & GALLE, C. (2009) Experimental Investigations of Diffusive and Convective Transport of Inert Gas through Cement Pastes. *Journal of Porous Media*, 12, 221-237.

- GALLE, C. (2001) Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31, 1467-1477.
- GALLE, C. (2003) Reply to the discussion by S. Diamond of the paper "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum- and freeze-drying". *Cement and Concrete Research*, 33, 171-172.
- GATLEY, D. P. (2004) Psychrometric chart celebrates 100(th) anniversary. *Ashrae Journal*, 46, 16-20.
- GELB, L. D. & GUBBINS, K. E. (1998) Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study. *Langmuir*, 15, 305-308.
- GREENSPAN, L. (1977) Humidity Fixed-Points of Binary Saturated Aqueous-Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, 81, 89-96.
- HOOLRELBEKE, J. M. (2012) Conteneurs pour le stockage des déchets HA et MAVL. *Techniques de l'ingénieur*, Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs, 16.
- HOUST, Y. F. & WITTMANN, F. H. (1994) Influence of Porosity and Water-Content on the Diffusivity of Co<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through Hydrated Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, 24, 1165-1176.
- IYER, K. P. D. & KUNJU, A. S. (1992) Extension of Harkins - Jura adsorption isotherm to solute adsorption. *Colloids and Surfaces*, 63, 235-240.
- KAYE & LABY (2012) *Tables of Physical & Chemical Constants*, Kaye & Laby Online.
- LEVITT, D. G. (1973) Dynamics of a Single-File Pore: Non-Fickian Behavior. *Physical Review A*, 8, 3050-3054.
- MASON, E. A. & MALINAUSKAS, A. P. (1983) *Transport in porous media: the dusty gas model*, New-York, Elsevier.
- MAXWELL, J. C. (1860) Illustrations of the dynamical theory of gases. *Philosophical Magazine*, 19 - 20, 19-32 et 21-37.
- MAXWELL, J. C. (1867) On the dynamical theory of gases. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 157, 49-79.
- MEUNIER, F. (2004) *Aide mémoire : thermodynamique de l'ingénieur*, Paris, Dunod.
- MILLINGTON, R. & QUIRK, J. P. (1961) Permeability of Porous Solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1200-&.
- OLLIVIER, J. P. & VICHOT, A. (2008) *La durabilité des bétons. Bases scientifiques pour la formulation des bétons durables dans leur environnement*, Paris, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.
- PERERA, D. S., BLACKFORD, M. G., VANCE, E. R., HANNA, J. V., FINNIE, K. S. & NICHOLSON, C. L. (2004) Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. IN HANCHAR, J. M., STROESGASCOYNE, S. & BROWNING, L. (Eds.) *Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxviii*. Warrendale, Materials Research Society.

- PERERA, D. S., UCHIDA, O., VANCE, E. R. & FINNIE, K. S. (2007) Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Materials Science*, 42, 3099-3106.
- PRESENT, R. D. (1958) Kinetic theory of gases. *Mc Graw-Hill Book Co.*
- RAOOF, A. (1997) Adsorption, Distribution et Dynamique de l'eau dans les milieux poreux. *Physico-Chimie des surface et des interfaces*. Université de Marne-la-Vallée.
- ROUQUEROL, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R. & ROUQUEROL, J. (2008) Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, 1050-1, 1050-24.
- RUNSTEDTLER, A. (2006) On the modified Stefan-Maxwell equation for isothermal multicomponent gaseous diffusion. *Chemical Engineering Science*, 61, 5021-5029.
- SCANLON, B. R., NICOT, J. P. & J.W., M. (2002) Chap. 8: Soil gas movement in unsaturated systems. *Soil Physics Companion*. CRC Press LLC.
- SCHÜTH, F., SING, K. S. W. & WEITKAMP, J. (2002) *Handbook of porous solids*, Wiley.
- SCOTT, D. S. & DULLIEN, F. A. L. (1962) Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids. *Aiche Journal*, 8, 113-117.
- SERCOMBE, J., VIDAL, R., GALLE, C. & ADENOT, F. (2007) Experimental study of gas diffusion in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37, 579-588.
- SHAAF, S. A. & CHAMBER, P. L. (1961) Flow of rarefied gases. *Princeton University Press*.
- SHI, C., JIMÉNEZ, A. F. & PALOMO, A. (2011) New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41, 750-763.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. (1985) Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- VELDSINK, J. W., VERSTEEG, G. F. & VAN SWAAIJ, W. P. M. (1994) An experimental study of diffusion and convection of multicomponent gases through catalytic and non-catalytic membranes. *Journal of Membrane Science*, 92, 275-291.
- VU, T. H. (2009) Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. *INSA de Toulouse*. Toulouse, Université de Toulouse.
- VU, T. H., FRIZON, F. & LORENTE, S. (2009) Architecture for gas transport through cementitious materials. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 42, 9.
- WEXLER, A. (1976) Vapor-Pressure Formulation for Water in Range 0 to 100 Degrees C - Revision. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*, 80, 775-785.
- WHITAKER, S. (2009) Derivation and Application of the Stefan-Maxwell Equations. *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, 8, 213-243.

- ZHAO, R. & SANJAYAN, J. G. (2011) Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. *Magazine of Concrete Research*, 63, 163-173.
- ZHIGILEI, L. V. (2011) Introduction to the Science and Engineering of Materials, chapter 5., University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering.