

---

# **ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES**

# I. Eléments bibliographiques

Le séchage est la plus vieille opération ayant pour but d'évacuer, par évaporation (séchage thermique) ou par compression, filtration... (séchage mécanique),... un ou plusieurs solvants volatils contenus dans un matériau. Il est employé dans des domaines très variés (agro-alimentaire, papeterie, matériaux de construction, bois, industrie textile, etc.).

D'un point de vue physique, le séchage résulte d'un transfert simultané de chaleur, de masse et de quantité de mouvement aussi bien au sein du matériau à sécher qu'à l'interface entre le produit et son environnement. Pour être efficace, tout procédé de séchage doit tenir compte de la nature, de l'état et des caractéristiques spécifiques des produits et obéir à des critères tels que la qualité du produit et les coûts de l'opération.

Le volume de publication apparu annuellement sur la modélisation du séchage de différents matériaux indique que le processus fondamental du séchage n'est pas complètement maîtrisé et que le développement des propriétés physico-chimiques du matériau durant le séchage joue un rôle important dans la détermination des mécanismes de transferts thermique et hydrique au sein du matériau.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse et à la modélisation des phénomènes intervenant lors du séchage d'un matériau capillaro-poreux hygroscopique. La compréhension des processus passe par l'étude préalable des modes de fixation de l'eau dans le matériau. Une fois les bases physiques posées, on s'intéresse au développement du modèle qui est utilisé dans la suite de ce travail pour décrire le comportement hygrothermique d'un produit capillaro-poreux hygroscopique non déformable et non saturé.

## I.1 Milieux poreux : définitions et grandeurs

Le terme « milieu poreux » est utilisé pour décrire un matériau constitué d'agrégats d'éléments solides entre lesquelles les vides forment l'espace poreux. La présence de fluide dans le réseau poreux, même en faibles quantités, induit de grandes différences de comportement physique du matériau. La géométrie des pores et la distribution de leurs tailles influencent directement les mouvements des fluides et conditionnent la nature des interactions fluide – solide.

Généralement, on distingue trois types de pores (I.U.P.A.C, 1994) :

- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm ;
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm ;
- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

Suivant la distribution de tailles des pores, on peut diviser les matériaux poreux en deux catégories :

- Les matériaux à porosité nanométrique pour lesquels les mécanismes de fixation et de migration des fluides sont difficiles à décrire à cette échelle. Dans cette catégorie, on trouve une grande partie des produits agro-alimentaires.
- Les matériaux capillaro-poreux dont les pores ont des dimensions supérieures, et pour lesquels le mouvement des fluides au niveau du réseau poreux relève des équations classiques des milieux continus, l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse étant décrit par les lois de capillarité (Laplace - Kelvin). Ce type de matériaux est à son tour divisé en deux catégories :
  - les matériaux hygroscopiques caractérisés par une grande surface spécifique, traduit par une adsorption surfacique relativement importante par rapport à la saturation.
  - les matériaux non-hygroscopiques pour lesquelles la quantité d'eau adsorbée en surface du solide est négligeable devant l'eau fixée à son milieu par l'effet capillaire.

Il est plutôt difficile de décrire la structure microscopique du pore d'une façon exacte en raison de sa géométrie complexe. La caractérisation de la porosité et la distribution de la taille des pores peut être accomplie par des méthodes expérimentales indirectes telles que l'analyse d'image 2D ou 3D (tomographie X), la porosimétrie à mercure ou encore les méthodes d'adsorption d'azote (Dullien, 1992 ; Collet, 2004). Il convient de noter que ces méthodes ne fournissent pas des résultats identiques en raison des différentes hypothèses faites pour interpréter les données expérimentales. Pour les matériaux de construction, la taille des pores peut s'étendre de quelques micromètres à quelques millimètres et la structure de pore est souvent corrélée avec la distribution de taille des granulats.

Du point de vue macroscopique, trois grandeurs caractéristiques du milieu poreux sont définies :

- la porosité, définie par :

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}} \quad (\text{I.1})$$

- la masse volumique apparente à l'état anhydre

$$\rho_s = \frac{\text{Masse du solide}}{\text{Volume apparent}} \quad (\text{I.2})$$

- et la teneur en eau massique en base sèche

$$W = \frac{\text{Masse d'eau}}{\text{Masse du solide}} \quad (\text{I.3})$$

La détermination expérimentale de la masse volumique apparente et de la teneur en eau consiste à substituer la masse du solide par la masse du matériau sec.

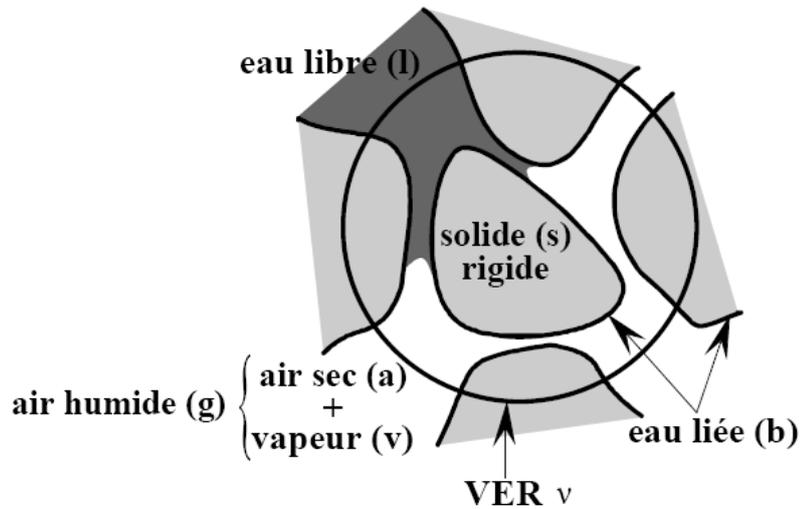


Figure I.1 : Représentation schématique de l'état de l'eau dans un milieu poreux.

En référence à la Figure I.1, on considère que le milieu poreux est constitué de trois phases : une phase solide indéformable, une phase liquide composée de l'eau libre et de l'eau liée à la matrice solide par des forces intermoléculaires et d'une phase gazeuse constituée d'air et de vapeur d'eau.

La coexistence de l'eau et de l'air dans le réseau poreux est le siège de différentes interactions entre les fluides et la matrice poreuse. Ces interactions se résument en deux phénomènes physiques : la sorption et la condensation capillaire. Chacun correspond à un mode de fixation des molécules qui n'intervient que pour des humidités relatives bien définies.

### I.1.1 L'adsorption et la désorption

L'adsorption est l'accumulation d'eau dans un matériau hygroscopique par contact avec l'humidité de l'air environnant. L'eau, avec son caractère mouillant, peut s'adsorber en surface de la phase solide sous l'effet de deux types de forces d'interactions donnant lieu à une adsorption chimique ou physique.

L'adsorption chimique se fait par un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules d'eau. Comme dans le cas d'une réaction chimique, l'eau chimiquement adsorbée fait partie de la structure du milieu, son extraction peut modifier les propriétés mécaniques du solide. Dans l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'eau et la surface du solide sont moins fortes que celles d'une sorption chimique. Elles sont soumises à des forces de Van der Waals dues aux interactions entre les moments dipolaires électriques des deux phases (les groupements hydrophiles du solide et les molécules d'eau). Ces forces sont qualifiées de courtes, étendues et intenses mais ne peuvent conduire à un état stable. Les molécules d'eau adsorbées agissent sur leurs voisines et subissent réciproquement des forces d'interactions pour former une monocouche recouvrant la surface externe des pores accessibles du solide. Les molécules d'eau présentes dans la monocouche constituent des sites d'attraction pour de nouvelles molécules en formant de nouvelles couches qu'on appelle

« adsorption en multicouche ». L'eau adsorbée physiquement peut être enlevée ou transférée sans apporter de changement dans la structure ou la composition chimique du solide.

Les isothermes d'adsorption/désorption peuvent être déduites expérimentalement en mettant le matériau en équilibre thermodynamique avec une ambiance à température constante dont on sait contrôler la pression de vapeur. Cette dernière peut être imposée par l'intermédiaire des solutions salines saturées. On peut la faire varier en modifiant les solutions et, par là, l'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur de l'air ambiant. Ainsi, on déduit une isotherme de sorption qui est une courbe d'évolution de la teneur en eau en fonction de l'humidité de l'air.

En se basant sur les travaux de Brunauer *et al.* (1940), l'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985) classe les isothermes d'adsorption en six catégories différentes (Figure I.2).

Le type I correspond à une adsorption en monocouche, dite de Langmuir (1918). Les autres isothermes traduisent la sorption en multicouche. Les types II et III sont spécifiques aux solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores), alors que les isothermes de type IV et de type V correspondent à des solides avec un diamètre de pores compris entre 20 et 500 Å (mésopores). Les isothermes de désorption de ces deux dernières présentent souvent une hystérésis liée à la condensation capillaire. Le type VI est spécifique à l'adsorption sur une surface non poreuse.

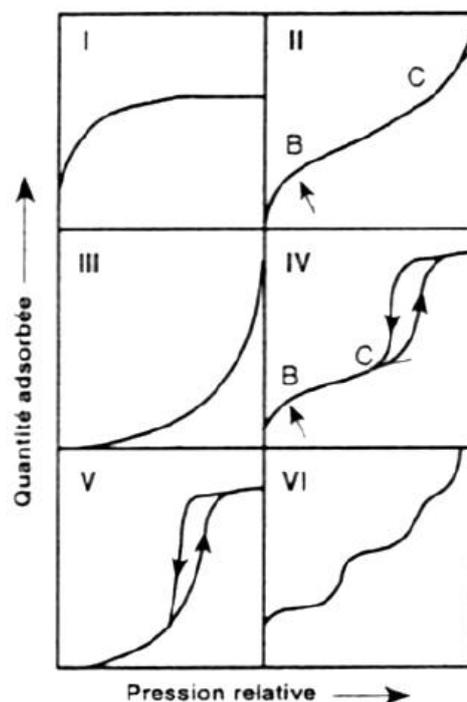
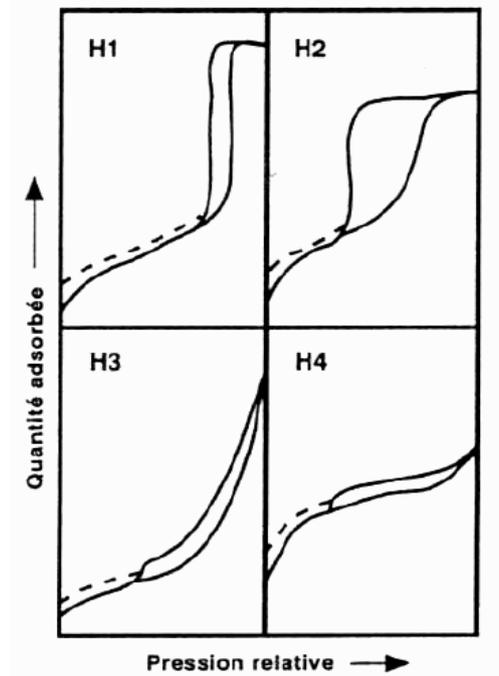


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C. (1985).

Les isothermes de sorption sont souvent accompagnées d'une hystérésis. Ce phénomène est fortement dépendant de la géométrie des pores et de la différence de mouillabilité en adsorption et en désorption. Les différentes formes d'hystérésis sont classées par l'I.U.P.A.C.

en 4 catégories (*Figure I.3*). Dans le cas où le matériau présente une hystérésis faible, la courbe d'adsorption est suffisante pour caractériser le domaine de sorption. Tandis que pour une hystérésis plus accentuée, la prise d'une moyenne entre l'adsorption et la désorption peut être représentative du comportement hydrique des matériaux.



*Figure I.3 : Classification des boucles d'hystérésis selon l'I.U.P.A.C. (1985).*

D'après Baroghel-Bouny (1994), les isothermes de sorption des matrices cimentaires sont souvent accompagnées d'un effet hystérésis assez large de type H2 pour des humidités relatives supérieures à 33%.

### **I.1.2 La condensation capillaire / Capillarité**

Quand un matériau capillaro-poreux est exposé à une teneur en eau supérieure à la teneur en eau d'adsorption maximale, la condensation capillaire apparaît. Ce phénomène assure la transition entre le transfert de l'eau sous forme vapeur et le transfert sous forme liquide. Sa compréhension permet de mieux appréhender les relations qui existent entre la structure du réseau poreux et la présence d'eau sous une forme ou une autre, ainsi que l'hystérésis entre l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de désorption qu'on a pu observer sur la figure I.3. Les interactions entre l'eau adsorbée et l'air rendent les molécules d'eau à l'interface plus agitées que celles qui sont à l'intérieur, ce qui implique la formation d'un ménisque. Lorsque l'épaisseur d'eau devient plus importante par rapport au rayon de courbure de ménisque, des ponts de liquide peuvent se former entre deux surfaces opposées. Les interactions entre les molécules d'eau deviennent plus importantes que l'influence qu'exercent les sites polaires du solide. L'eau est maintenue au sein du solide par des forces dites capillaires. Ce phénomène intervient pour des humidités relatives très élevées. Actuellement, il n'existe pas de moyen expérimental fiable qui permet de déterminer avec une très grande précision l'humidité

relative au-delà de 95%. Il n'est donc pas possible d'avoir un suivi de l'isotherme d'adsorption sur l'intervalle d'humidité de 95% - 100%.

A l'échelle d'un volume représentatif de matériau, la pression capillaire est inversement proportionnelle au degré de saturation. L'invasion capillaire est l'une des méthodes expérimentales qui permet de déterminer la courbe de pression capillaire des matériaux fortement perméables. Dans le cas des matériaux peu perméables, comme les bétons, cette méthode trouve très rapidement ses limites à mesure que la saturation en eau liquide décroît, la pression à exercer devient trop élevée.

### I.1.3 Mécanismes de transfert d'eau dans un matériau capillaro-poreux

Les différents mécanismes de transport d'eau à l'échelle de pore sont présentés sur la figure I.4. Le mouvement de l'eau tel qu'il ait décrit par Rose (1963) peut avoir lieu sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Les deux phases peuvent également coexister et échanger des molécules. Ces mécanismes de transport d'eau sont dépendants de la teneur en eau du matériau, de la structure des pores et des conditions aérothermiques environnantes.

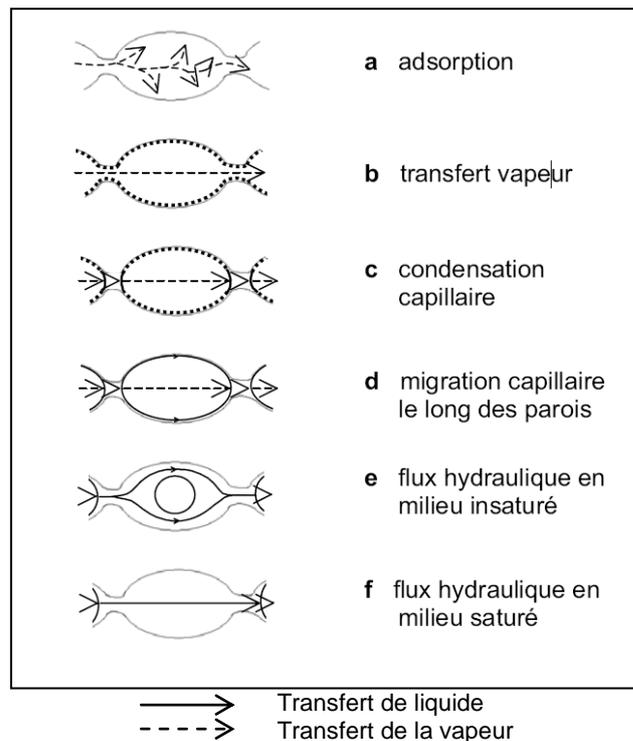


Figure I.4 : Mouvements de l'eau dans un pore pour différentes teneurs en eau d'après Rose (1963).

En résumé, pour des faibles humidités relatives, le transfert de la vapeur s'effectue essentiellement par diffusion sous l'effet du gradient de concentration (étape a). Lorsque l'humidité augmente, la couche d'eau adsorbée sur les parois des pores devient plus épaisse et la surface disponible à la diffusion rétrécie (étape b). Pour des humidités relatives élevées, la condensation capillaire se forme par la jonction des couches plurimoléculaires dans les pores les plus étroits (étape c) et progressivement le transport d'eau par succion capillaire devient

dominant (étape d). Finalement, les chemins de l'écoulement du liquide croissent pour remplir la plupart des pores (étapes e et f).

Les différents mécanismes de transferts d'eau au sein d'un matériau sont maintenant décrits.

### I.1.3.1 Transfert en phase vapeur

Le transfert de la vapeur d'eau est la conséquence d'une différence de pression partielle au sein du matériau. En utilisant le facteur de Knudsen (équation I.4), qui est le rapport du libre parcours moyen «  $L$  » de la molécule d'eau sur le diamètre moyen du pore «  $d$  », il est possible de distinguer deux mécanismes de transport de la vapeur d'eau : l'effusion et la diffusion moléculaire libre.

$$K_n = \frac{L}{d} \quad (I.4)$$

Pour des pressions partielles de vapeur faibles et un facteur de Knudsen important ( $K_n > 10$ ), la vapeur d'eau peut être considérée comme constituée de molécules libres dont le mouvement est gouverné par les collisions entre ces molécules et les parois du réseau poreux. Ce phénomène est appelé effusion. Il se produit uniquement dans les micropores.

Pour un facteur de Knudsen très faible ce qui correspond à un diamètre de pore important, le transport d'eau est marqué par la collision des molécules d'eau entre elles donnant lieu à ce qu'on appelle la diffusion moléculaire de la vapeur.

Les matériaux de construction capillaro poreux sont caractérisés par une large distribution de la taille des pores. De ce fait, la séparation entre la diffusion et l'effusion est à peine possible, un seul coefficient de diffusion est suffisant pour décrire les deux mécanismes (équation I.5) : (Krus, 1996).

$$D_v^w = -\mu f D_0 \frac{M_a M_v}{MRT} \frac{\partial P_v}{\partial W} \quad (I.5)$$

où  $D_0$  est le coefficient de diffusion binaire de la vapeur dans l'air exprimée par l'équation empirique I.6 de Schirmer (1938) et  $M$  la mass molaire équivalente du mélange vapeur / air exprimée par l'équation I.7 :

$$D_0 = 2,17 \cdot 10^{-5} \left( \frac{P_0}{P_T} \right) \left( \frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \quad (I.6)$$

$$M P_g^s = M_a P_a^s + M_v P_v^s \quad (I.7)$$

$\mu f$  est un facteur de perméabilité de la phase vapeur. Il est analogue à la perméabilité relative qui prend notamment en compte la réduction de l'espace offert au gaz pour diffuser avec l'augmentation de la saturation en eau liquide et l'effet de la tortuosité (géométrie de l'espace poreux et sa proportion par rapport à la porosité totale). (Coussy *et al.*, 2000).

Au cours du séchage, la vapeur d'eau peut se déplacer des zones les plus froides vers les zones les plus chaudes sous l'effet de gradients de température ; le coefficient de transfert de la phase vapeur peut donc s'exprimer par une équation de forme I.8.

$$D_v^T = -\mu f D_0 \frac{M_a M_v}{MRT} \frac{\partial P_v}{\partial T} \quad (I.8)$$

### I.1.3.2 Transfert en phase liquide

On distingue deux modes de transfert de la phase liquide : la diffusion surfacique et la capillarité.

#### ➤ Diffusion surfacique

En présence d'un gradient d'humidité, le transfert de masse peut avoir lieu par mouvement du film liquide sur les parois des pores sous l'effet de la différence d'épaisseur des couches de film. Le mouvement du liquide par diffusion surfacique est d'une importance considérable pour des taux d'humidité supérieur à 50% (Rose, 1963). On peut supposer que le flux de masse par diffusion surfacique est proportionnelle au gradient d'épaisseur du film et donc au gradient de la teneur en eau. Il s'agit ainsi d'un transport par diffusion qui peut être décrit par l'équation de Fick.

#### ➤ Transfert par capillarité

Le phénomène de capillarité évoqué dans le paragraphe 1.1.2 joue un rôle important dans le transfert interne de l'eau dans les milieux capillaro poreux. En appliquant le modèle des capillaires cylindriques, il est possible d'expliquer la formation des gradients de teneur en eau, le mouvement du liquide dans le capillaire est accéléré par la force capillaire jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre la force d'attraction capillaire et la résistance à l'écoulement. Dans le cylindre capillaire, la force d'attraction capillaire peut être considérée proportionnelle à l'inverse du rayon du pore (équation I.8). Cependant, la résistance à l'écoulement est proportionnelle à l'inverse du carré du rayon (loi de Hagen-Poiseuille) :

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (I.9)$$

## I.2 Modélisation d'un problème de séchage

Les premières études sur le séchage considèrent que le transport de l'eau est purement diffusif (Lewis, 1921 ; Sherwood, 1929). Ces théories se ressemblent sur le fait que le flux d'eau évaporée est proportionnel au gradient de teneur en eau (analogie avec la seconde loi de Fick appliquée aux systèmes monophasés). Les propriétés du matériau et les interactions eau-solide sont rassemblées dans la diffusivité massique effective qu'on peut déterminer expérimentalement à partir de la pente de la période de ralentissement (Chirife, 1983 ; Andrieu *et* Stamatopoulos, 1986). Quelques années plus tard, Comings *et* Sherwood (1934) attribuent le transport de liquide lors du séchage de matériaux poreux à la capillarité (loi de Darcy). Ceaglske *et* Hougen (1937) ont montré les limites de l'utilisation du concept de diffusion de liquide et ils ont affirmé que le transport d'eau est induit par des gradients de pression dans les solides granulaires.

En 1939, Henry explique la migration de l'eau en phase gazeuse dans le coton et propose une autre théorie, celle de l'évaporation-condensation. Cependant, ces théories apparaissent rapidement comme insuffisantes car elles restent acceptables que dans des cas particuliers, certains résultats expérimentaux prouvent la prédominance de la théorie de transfert en phase liquide et d'autres la prédominance de la phase vapeur.

Ce n'est qu'en 1954 que les travaux de Rollins, Spangler et Kirham montrent que le transfert de l'eau dans la matrice solide est multiphasé plutôt que monophasé. A partir de cette avancée, Krischer (1957) et Philip *et* De Vries (1957) développent des modèles mathématiques complets en faisant apparaître le couplage entre le transfert de chaleur et le transfert de matière dans le cas des solides rigides. Luikov (1966) a appliqué la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour modéliser le transfert couplé de chaleur et de matière dans un milieu poreux. Il est ainsi le premier à mettre en évidence l'effet de la température sur le transfert de l'humidité (thermodiffusion). Par ailleurs, des contributions significatives pour la compréhension et la mise en équation du transfert par capillarité viennent de Whitaker (1977), qui développe la notion du volume élémentaire représentatif (VER) pour décrire à l'échelle macroscopique le transfert multiphasé dans les milieux poreux. Une évolution du modèle proposé par Whitaker fut apportée par Moyne (1987), avec l'intégration de l'équation de la pression totale de la phase gazeuse dans le système, permettant ainsi de prendre en compte l'influence du gradient de pression totale dans le cas de séchage à haute température.

En se basant sur l'approche macroscopique, plusieurs modèles mathématiques ont été formulés (Hall, 1980 ; Kießl, 1983 ; Kohonen, 1984 ; Waananen *et al.*, 1993 ; Courivaud, 1993 ; Kunzel, 1995 ; Carmeliet *et al.*, 1999 ; Lecharpentier, 2002 ; Hagentoft *et al.*, 2004) et un certain nombre de codes de calcul ont été développés en se focalisant sur les méthodes de résolution numérique des équations qui régissent le processus de séchage afin d'identifier des techniques de résolution qui peuvent mener au développement d'un code de simulation plus efficace (Perré *et* Degiovanni, 1990 ; Perré *et* Moyne, 1991 ; Turner, 1993 ; Turner *et* Perré, 1995 ; Courivaud., 1993).

### **I.2.1 Cinétique de séchage convectif : phases de séchage**

La cinétique de séchage est caractérisée en utilisant la courbe de flux masse d'eau évaporée, initialement proposés par Van Meel (1958). La courbe peut être divisée en trois principales périodes (figure I.5), la période de mise en régime, l'évaporation à flux constant puis le ralentissement.

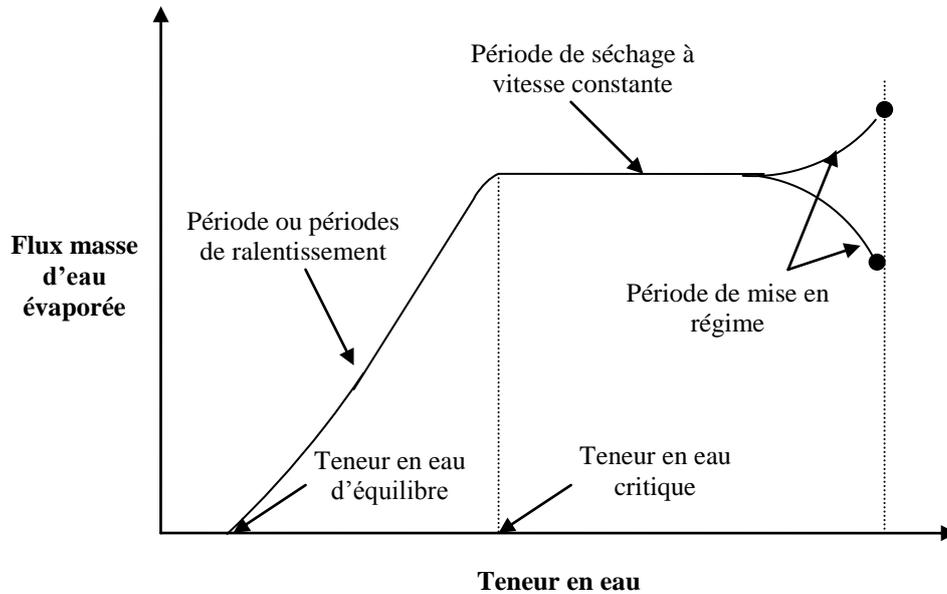


Figure I.5 : Courbe caractéristique de la cinétique de séchage d'un matériau capillaro-poreux.

### I.2.1.1 Période de mise en régime

Dans le cas où la température initiale du matériau est inférieure à la température de bulbe humide, la quantité de chaleur apportée par l'air durant la période de mise en régime contribue à élever la température du matériau tout en évaporant une certaine quantité d'eau jusqu'à ce que l'apport d'énergie compense exactement l'énergie nécessaire au passage de l'eau de l'état liquide à l'état vapeur. Dans le cas inverse, la période de mise en régime se caractérise par une baisse de température du produit pour atteindre la température humide de l'air et ainsi par une diminution du flux d'eau évaporée pour se stabiliser durant la période de séchage à vitesse constante.

### I.2.1.2 Période de séchage à vitesse constante

La période de séchage à vitesse constante est principalement contrôlée par les paramètres externes (humidité relative, température, vitesse d'air). L'eau est acheminée en flux continu vers la surface du produit où les échanges se font par évaporation. Cette période continue à exister tant que la surface est alimentée en eau de l'intérieur par effet capillaire. Keey (1980) considère cette définition insuffisante puisque il existe des produits qui ne présentent pas une période de séchage à vitesse constante strictement dit. Cette idée classique que la période de séchage à vitesse constante est caractérisée par une surface entièrement couverte d'une couche mince d'eau est donc contredite dans le travail de Schlunder (1990). Il montre que cette période pourrait exister même à des teneurs en eau très faibles quand la surface du solide est partiellement couverte d'eau en se référant à la diffusion de Knudsen (paragraphe I.1.3.1). Il montre également que même pour une surface sèche à 99,9%, la période de séchage à vitesse constante pourrait exister à condition que la taille des pores soit du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules d'eau.

### **I.2.1.3 Périodes de ralentissement**

Contrairement à la période de séchage à vitesse constante, le séchage durant les périodes de ralentissement est principalement contrôlé par le mouvement de l'eau à l'intérieur du réseau poreux. Les périodes de ralentissement sont généralement observées à la fois pour les matériaux hygroscopiques et non hygroscopiques (Treybal, 1981).

La première période est supposée dépendante de transfert interne et surfacique de masse, elle débute lorsque l'eau dans le cœur alimente d'une manière insuffisante la surface du produit. L'humidité en surface diminue jusqu'à atteindre le domaine hygroscopique et le front d'évaporation se déplace vers l'intérieur du matériau. La deuxième période de ralentissement est dépendante entièrement de la résistance de transfert de masse interne. L'allure de la cinétique de séchage est, à ce moment, régie par les propriétés physiques du matériau et le flux masse d'eau évaporée diminue considérablement pour que le matériau se mette progressivement en équilibre avec l'environnement.

## **I.2.2 Modélisation des mécanismes liés aux transferts de chaleur et de matière**

La mise en équation des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans les matériaux capillaro-poreux hygroscopiques, particulièrement, les matériaux de construction, s'inspire des équations classiques de la mécanique des milieux continus. Elle se base sur la loi de Fick, exprimant la diffusion moléculaire de la vapeur, sur la loi de Darcy décrivant la filtration de la phase liquide, et sur la loi de Fourier permettant d'exprimer la diffusion de la chaleur par conduction. Dans cette partie, nous allons exposer la démarche effectuée par Moyne (1987) et reprise par Courivaud (1993) et Lecharpentier (2002) en se basant sur le travail de Whitaker (1977) pour aboutir à un système d'équations différentielles régissant les transferts couplés de chaleur, de masse lors du séchage d'un matériau poreux indéformable. Les hypothèses suivantes sont retenues au cours de la formulation du modèle :

- Le milieu étudié est constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse ;
- La phase solide est macroscopiquement homogène, indéformable et isotrope ;
- La phase gazeuse est un mélange idéal de gaz parfaits, l'air sec et la vapeur d'eau ;
- La pression totale de la phase gazeuse est prise égale à la pression atmosphérique ;
- Les effets de la gravité sont négligés.

### **I.2.2.1 Equation de conservation de masse**

Les équations de conservation de masse sont écrites pour chaque fluide existant dans le milieu poreux en prenant en compte les hypothèses suivantes : la phase gazeuse est un mélange parfait de deux constituants, l'air sec et la vapeur d'eau et, la phase liquide contient l'eau libre et l'eau physiquement liée.

- Pour la phase liquide :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial t} + \nabla(\bar{\rho}_l \bar{V}_l) = -K \quad (\text{I.10})$$

- Pour la vapeur dans la phase gazeuse :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_v}{\partial t} + \nabla(\bar{\rho}_v \bar{V}_v) = K \quad (\text{I.11})$$

- Pour l'air sec dans la phase gazeuse :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_a}{\partial t} + \nabla(\bar{\rho}_a \bar{V}_a) = 0 \quad (\text{I.12})$$

Dans ces équations de conservation de masse,  $\rho_i$  et  $V_i$  désignent respectivement la masse volumique et la vitesse du constituant  $i$ . Le terme  $K$  représente le taux volumique de changement de phase qui correspond à la masse d'eau qui s'évapore par unité de volume de produit et du temps.

#### a) Loi de Darcy généralisée

La loi de Darcy généralisée permet d'exprimer les vitesses moyennes de la diffusion des phases liquide et gazeuse en utilisant les perméabilités relatives. Ces dernières sont dépendantes de la nature de l'écoulement d'une phase par rapport à l'autre et de l'équilibre thermodynamique qui existe entre les deux phases. Les expressions des vitesses de diffusion sont données sans prendre en compte l'effet de la gravité (équations I.12 et I.13).

$$\bar{V}_l = -\frac{k k_{rl}}{\mu_l} \nabla \bar{P}_l^l \quad (\text{I.13})$$

$$\bar{V}_g = -\frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla \bar{P}_g^g \quad (\text{I.14})$$

$\bar{P}_l^l$  et  $\bar{P}_g^g$  sont respectivement les pressions moyennes intrinsèques de la phase liquide et de la phase vapeur. Elles sont reliées à la pression capillaire qui est une grandeur caractéristique du milieu poreux par la relation suivante :

$$P_c = \bar{P}_g^g - \bar{P}_l^l \quad (\text{I.15})$$

En introduisant la pression capillaire dans l'équation (I.12), on obtient la relation suivante :

$$\rho_l \bar{V}_l = \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \nabla P_c - \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \nabla \bar{P}_g^g \quad (\text{I.16})$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1.15) traduit le déplacement du liquide sous l'effet d'un gradient de pression capillaire. Le second terme représente le transport convectif sous l'action de gradient de pression de la phase gazeuse, et si on considère que la pression totale de la phase gazeuse est constante et égale à la pression atmosphérique, l'équation (1.15) peut se simplifier ainsi :

$$\rho_l \bar{V}_l = \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \nabla P_c \quad (\text{I.17})$$

**b) Loi de Fick**

Pour des mélanges de deux constituants, air sec et vapeur, tel le cas de l'air humide, la loi de Fick indique la proportionnalité de flux massique d'un des constituants par rapport à la vitesse moyenne du mélange et son gradient de concentration. Pour un constituant  $i$  de la phase gazeuse, on peut alors écrire :

$$\bar{\rho}_i^g \bar{V}_i = \bar{\rho}_i^g \bar{V}_g - \rho_g^g D_i^{eff} \nabla C_i \quad (I.18)$$

$$\text{avec } C_i = \frac{\bar{\rho}_i^g}{\rho_g^g} \quad (I.19)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (I.17) représente le déplacement du constituant  $i$  provoqué par un gradient de pression de la phase gazeuse. La diffusion moléculaire est interprétée par le second terme de cette équation. Elle est induite par un gradient de concentration  $C$  du constituant  $i$  dans la phase gazeuse.

En introduisant l'expression de la vitesse de déplacement de la phase gazeuse dans l'expression (I.17), on obtient la relation suivante pour la vapeur d'eau :

$$\bar{\rho}_v^g \bar{V}_v = -\bar{\rho}_v^g \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla \bar{P}_g^g - \rho_g^g D_v^{eff} \nabla C \quad (I.20)$$

Le premier terme du second membre de cette équation qui correspond au déplacement de la phase gazeuse par convection est négligé car la pression totale de la phase gazeuse est considérée constante.

Dans le cas des milieux monophasés à deux constituants, le flux total de la phase gazeuse est la somme de flux d'air sec et du flux de vapeur d'eau. En supposant que les coefficients de diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse et de l'air sec dans la phase gazeuse sont égaux, on aboutit à l'équation suivante :

$$\bar{\rho}_a^g \bar{V}_a = \rho_g^g D_a^{eff} \nabla C \quad (I.21)$$

**c) Décomposition des gradients moteurs**

Les flux massiques donnés par la loi de Darcy généralisée et la loi de Fick doivent être alors exprimés en fonction des deux variables d'état retenues précédemment, la température et la teneur en eau.

Le gradient de pression capillaire est alors exprimé ainsi :

$$\nabla P_c = \frac{\partial P_c}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial P_c}{\partial W} \nabla W \quad (I.22)$$

Le gradient de concentration de la vapeur dans la phase gazeuse est écrit comme suit :

$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial C}{\partial W} \nabla W \quad (I.23)$$

En introduisant l'expression de la pression capillaire, l'équation (I.14) devient :

$$\rho_l \bar{V}_l = D_l^T \nabla T + D_l^W \nabla W \quad (I.24)$$

$D_l^T$  et  $D_l^W$  sont les coefficients de diffusion de la phase liquide dus respectivement aux gradients de la température et de la teneur en eau.

$$D_l^T = \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial P_c}{\partial T} \quad (\text{I.25})$$

$$D_l^W = \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial P_c}{\partial W} \quad (\text{I.26})$$

En introduisant l'expression du gradient de concentration dans les deux équations représentatives de flux de diffusion de la vapeur et du flux de diffusion de l'air sec à travers le milieu poreux, on obtient :

$$\bar{\rho}_v^s \bar{V}_v = -D_v^T \nabla T - D_v^W \nabla W \quad (\text{I.27})$$

$$\bar{\rho}_a^s \bar{V}_a = -D_a^T \nabla T - D_a^W \nabla W \quad (\text{I.28})$$

où  $D_v^T$  et  $D_v^W$  sont les coefficients de la diffusion de la vapeur dus respectivement au gradient de température et au gradient de teneur en eau.  $D_a^T$  et  $D_a^W$  sont les coefficients de diffusion de l'air sec respectivement relative au gradient de la température et au gradient de la teneur en eau.

$$D_v^T = -D_a^T = D_v^{eff} \left( \frac{M_a M_v}{MRT} \right) \frac{\partial \bar{P}_v^s}{\partial T} \quad (\text{I.29})$$

$$D_v^W = -D_a^W = D_v^{eff} \left( \frac{M_a M_v}{MRT} \right) \frac{\partial \bar{P}_v^s}{\partial W} \quad (\text{I.30})$$

#### d) Equation globale de conservation de masse

En sommant les équations de conservation de masse d'eau décrites précédemment (I.9) et (I.10), on obtient l'équation de conservation de la masse d'eau :

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \frac{1}{\rho_s} (\rho_l \bar{V}_l + \bar{\rho}_v^s \bar{V}_v) \right] = 0 \quad (\text{I.31})$$

En introduisant les expressions (I.23) et (I.26) dans l'équation (I.30), on obtient :

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \frac{1}{\rho_s} ((D_l^T + D_v^T) \nabla T + (D_l^W + D_v^W) \nabla W) \right] = 0 \quad (\text{I.32})$$

#### I.2.2.2 Equation de conservation de l'énergie

Sous l'hypothèse de l'existence d'un équilibre thermodynamique local entre les différentes phases du milieu poreux, la conservation de l'énergie est décrite par une équation globale, combinant la loi de Fourier qui représente le transfert de chaleur par conduction à laquelle sont associés les termes relatifs à la convection et au changement de phase.

$$\bar{\rho} C_p \frac{\partial T}{\partial t} - (\rho_l \bar{V}_l C_{pl} + \rho_v \bar{V}_v C_{pv} + \rho_a \bar{V}_a C_{pa}) \nabla T - \nabla \cdot (\lambda^* \nabla T) - K L_v = 0 \quad (\text{I.33})$$

Généralement le second terme de cette équation qui introduit le transfert de chaleur par convection au sein du milieu poreux peut être négligé dans le cas d'un séchage convectif (Moyne, 1987).

La capacité thermique équivalente  $\overline{\rho C_p}$  du milieu humide est donnée par l'équation (I.33) et le taux de changement de phase par l'équation (I.34) :

$$\overline{\rho C_p} = \rho_s C_{p_s} + \rho_l C_{p_l} + \rho_v C_{p_v} + \rho_a C_{p_a} \quad (I.34)$$

$$K = \nabla \cdot (D_v^T \nabla T + D_v^W \nabla W) = \nabla \cdot \dot{m}_v \quad (I.35)$$

En négligeant le terme relatif au transfert convectif, l'équation de la chaleur peut être mise sous la forme suivante :

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda^* \nabla T) - K L_v = 0 \quad (I.36)$$

### I.2.3 Couplage de transfert thermohydrique / hydratation

L'une des hypothèses retenues dans l'élaboration du modèle est l'absence de réactions chimiques dans le matériau. Cette hypothèse est valable quand il s'agit du transfert de chaleur et de masse au sein d'un matériau stabilisé. Au jeune âge, des cinétiques d'hydratation des constituants hydrauliques ou pouzzolaniques apparaissent suite à leur contact avec l'eau du gâchage. Elles sont caractérisées par une suite de réactions chimiques exothermiques et thermoactives dans la structure multiphasique et hétérogène du béton. Des recherches étendues ont été entreprises pour étudier ce phénomène (Verbeck *et* Hulmuth, 1968 ; Knudsen, 1984 ; Bentz *et al.*, 1999 ; D'Aloie *et* Chanvillard, 2002 ; Mounanga, 2003 ; Peng, 2006) en utilisant des techniques expérimentales comme la diffractométrie aux rayons X (DRX), la résonance magnétique nucléaire (RMN), les microscopies optique et électronique, la calorimétrie isotherme ou adiabatique.

Les cinétiques d'hydratation peuvent être caractérisées par quatre voire cinq stades, pré induction, induction, accélération, décélération et fin d'hydratation ou l'équilibre. La pré-induction est très courte, elle correspond au premier pic de chaleur observé suite au passage des anhydres en solution en contact de l'eau. La phase d'induction peut aller de 2 à 6 heures, elle se caractérise par un ralentissement du processus d'hydratation suite à l'inhibition temporaire de l'hydratation des constituants. L'étape d'accélération est régie par la nucléation, elle a une croissance rapide, marquée par un pic de dégagement de chaleur plus important que le premier, elle se produit habituellement durant les 5 - 10 premières heures. Les deux périodes de décélération et d'équilibre sont contrôlées par un processus de diffusion. Ce sont les deux étapes les plus importantes en ce qui concerne le développement des propriétés mécaniques du produit final (le durcissement et la durabilité du béton).

Les cinétiques d'hydratation sont, comme toute réaction chimique, modifiées par les variations de température du milieu réactionnel selon la loi d'Arrhénius (Verberck *et* Hulmuth, 1968 ; Kjellsen *et al.*, 1991), et les proportions de l'eau et de liant et la composition chimique de ce dernier (Bentz *et al.*, 1999). L'effet des différents facteurs justifie le couplage

nécessaire entre les équations de conservation de masse et d'énergie et la loi des cinétiques d'hydratation.

Monge (2008) fait intervenir le couplage entre l'hydratation et le séchage dans l'équation d'Arrhenius en faisant apparaître un nouveau terme qui prend en compte l'épuisement en eau du matériau :

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \tilde{A}(\xi) \cdot \left( \frac{W_i - W_f}{W_0 - W_f} \right)^N \cdot \exp\left( \frac{-E_a}{RT} \right) \quad (\text{I.37})$$

$W_i$ ,  $W_0$  et  $W_f$  sont respectivement la teneur en eau dans le matériau à l'instant  $i$ , la teneur en eau initiale et la teneur en eau correspondante à l'humidité relative pour laquelle l'hydratation est stoppée (selon Van Breugel (1995), l'hydratation s'arrête à une humidité relative autour de 70%).  $N$  est un facteur d'hydroactivation qui est généralement compris entre 0,3 et 0,7.

Le degré d'avancement des réactions d'hydratation est déterminé à partir de degré d'hydratation  $\alpha$  selon la relation (I.37).  $\alpha_\infty$  est le degré d'hydratation ultime, cette borne a été mise en place par Waller (1999) en démontrant que même pour des rapports eau/liant relativement forts, l'hydratation n'est jamais complète. Il propose ainsi un modèle empirique qui prend en compte la nature et la composition du mortier (équation I.38).

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \quad (\text{I.38})$$

$$\alpha_\infty = 1 - \exp\left( -3,3 \left( \frac{\text{eau}}{\text{liant}} \right)_{\text{stoechio}} \right) \quad (\text{I.39})$$

Le rapport stoechiométrique eau/liant est étroitement lié à la composition chimique du liant. Il peut être approché par l'expression empirique suivante (Haouas, 2007) :

$$\left( \frac{\text{eau}}{\text{liant}} \right)_{\text{stoechio}} = 0,187 \cdot x_{C3S} + 0,158 \cdot x_{C2S} + 0,665 \cdot x_{C3A} + 0,213 \cdot x_{C4AF} \quad (\text{I.40})$$

L'utilisation de l'affinité chimique pour décrire l'évolution des réactions d'hydratation est une approche globale qui ne fait pas de distinction entre la contribution de chaque constituant dans l'évolution de l'hydratation. Lackner *et al.* (2005) ont proposé une expression analytique de cette grandeur en fonction du degré d'avancement de l'hydratation :

$$\tilde{A}(\xi) = a \frac{1 - \exp(-b\xi)}{1 + c\xi^d} \quad (\text{I.41})$$

où  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des paramètres ajustables par la méthode des moindres carrés en exploitant des essais de calorimétrie adiabatique ou semi adiabatique.

La chaleur générée par hydratation peut être prise en compte dans l'équation globale de conservation de l'énergie en faisant apparaître un terme source (équation I.41).

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda^* \nabla T) - K L_v = Q_\infty \cdot \alpha_\infty \cdot \rho_{\text{liant}} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (\text{I.42})$$

avec  $Q_{\infty}$ , la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation complète d'un gramme de liant et  $\rho_{liant}$ , le rapport de la masse initiale des anhydres par le volume totale du matériau.

Afin de tenir compte de l'épuisement chimique de l'eau, il est nécessaire d'introduire un terme puits dans l'équation de transfert de masse :

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \frac{1}{\rho_s} \left( (D_l^T + D_v^T) \nabla T + (D_l^W + D_v^W) \nabla W \right) \right] = \left( \frac{eau}{liant} \right)_{\text{stoechio}} \alpha_{\infty} m_{liant}^{ini} \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (I.43)$$

Dans le modèle de transfert thermohydrique présenté précédemment, la teneur en eau est calculée en base sèche sans distinction entre la quantité d'eau chimique liée (par hydratation) et la quantité d'eau libre ou physiquement liée. De ce fait, la présence d'un terme relatif à la consommation d'eau par hydratation dans l'équation globale de conservation de masse comme l'avait présenté Monge (2008) (équation I.42) ne semble pas correcte.

### I.3 Les coefficients de transferts hydriques

Suivant les hypothèses émises lors du développement du modèle mathématique, les transferts hydriques peuvent être représentés soit par un coefficient global appelé diffusivité hydrique ou par plusieurs coefficients relatifs à l'état de l'eau dans le milieu poreux (liquide ou vapeur) et aux gradients moteurs (température ou teneur en eau). La détermination de ces paramètres phénoménologiques est une étape cruciale et indispensable pour la modélisation des transferts thermohydriques. Nous présentons dans cette partie une revue bibliographique des différentes méthodes employées pour déterminer ces paramètres.

#### I.3.1 Coefficient de diffusion global « diffusivité hydrique »

Deux types de diffusivité hydrique peuvent être distingués, celle mesurée en régime permanent et celle mesurée en régime transitoire. Différents protocoles expérimentaux donnent accès à ces grandeurs.

##### I.3.1.1 En régime permanent

La méthode de la coupelle, décrite dans le projet de norme prEN ISO 12572, est généralement la plus utilisée pour déterminer en état stationnaire la diffusion de la vapeur dans un matériau poreux soumis à deux pressions de vapeur différentes de part et d'autre de ses faces (Kari *et al.*, 1991). La différence de pression partielle ainsi créée donne lieu à un flux de vapeur d'eau qui se déplace du milieu le plus humide vers le milieu le moins humide. La connaissance le flux de vapeur permet de déterminer la diffusivité massique en exploitant la première loi de Fick.

En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait, la diffusivité massique en régime stationnaire est définie ainsi :

$$D_v = \frac{e RT \varphi}{D_0 S M_v \Delta P_v} \quad (\text{I.44})$$

avec  $\varphi$ , le flux massique d'eau mesuré (perte de masse par unité de temps) ;  $S$ , la surface de la section droite de l'échantillon ;  $M_v$ , la masse molaire de la vapeur d'eau ;  $\Delta P_v$ , la différence de pression partielle de part et d'autre de l'échantillon ;  $T$ , la température dans les conditions d'essai ;  $e$ , l'épaisseur de l'échantillon et  $D_0$  le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

##### I.3.1.2 En régime transitoire, solution analytique

En régime transitoire, la technique de la pesée successive ou de gravimétrie est la plus utilisée. Elle consiste à suivre l'évolution de la teneur en eau d'un échantillon placé dans un environnement contrôlé. En supposant que les phénomènes de transfert de l'humidité sont exclusivement gouvernés par la loi de Fick (équation I.43), il existe plusieurs méthodes analytiques et numériques de résolution de cette équation aux dérivées partielles. Chacune de ces résolutions est spécifique à un régime de diffusion et à des conditions aux limites et initiales fixées par l'expérimentation.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad (\text{I.45})$$

On définit une teneur en eau normalisée exprimé par la relation  $W^* = \frac{W - W_{eq}}{W_0 - W_{eq}}$  avec  $W_{eq}$  la

teneur en eau à l'équilibre, l'équation I.43 se réécrit ainsi :

$$\frac{\partial W^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W^*}{\partial x^2} \quad (\text{I.46})$$

▪ **La résistance au transfert de masse externe est négligée**

En faisant l'hypothèse d'une plaque infinie d'une épaisseur totale  $e$  et en négligeant les résistances au transfert de masse externe, les conditions aux limites deviennent :

$$\text{Pour } t > 0, W^* \Big|_{x=0} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial W^*}{\partial x} \Big|_{x=e} = 0 \quad (\text{I.47})$$

Afin de résoudre le problème analytiquement, Crank (1975) a utilisé une méthode de séparation de variables et propose l'expression I.46 comme solution analytique du système d'équations (I.44) et (I.45) :

$$W^* = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4e^2} \right] \quad (\text{I.48})$$

Cette solution peut amener à deux méthodes d'évaluation du coefficient de diffusion.

La méthode de demi-montée consiste à déterminer à partir de la courbe expérimentale de l'évolution de la teneur en eau, le temps pour lequel la teneur en eau change de la moitié. Ainsi le processus de séchage est considéré bien avancé et le premier terme de l'équation I.46 seul peut suffire pour déterminer le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{e^2}{t_{0,5}} \cdot \frac{\ln(16/\pi^2)}{\pi^2} \approx 0,049 \cdot \frac{e^2}{t_{0,5}} \quad (\text{I.49})$$

Il est également possible d'exploiter l'intégralité de la courbe de séchage en faisant appel à une méthode indirecte de minimisation.

▪ **Prise en compte de la résistance au transfert de masse externe**

Pour s'affranchir de l'hypothèse d'échange parfait à l'interface (condition de Dirichlet), Il est possible de résoudre l'équation I.44 en prenant en compte la résistance au transfert à l'interface. Si on considère que le transfert est convectif en surface, la densité de flux est donnée par :

$$\text{Pour } t > 0, -\rho_s D \frac{\partial W}{\partial x} \Big|_{x=0} = h_m (W - W_{eq}) \quad \text{et} \quad \frac{\partial W}{\partial x} \Big|_{x=e} = 0 \quad (\text{I.50})$$

avec  $h_m$ , le coefficient d'échange de masse.

A l'aide de la technique de séparation de variables, on procède à la résolution analytique des équations I.45 et I.49, ce qui permet d'obtenir la solution suivante (Dincer *et* Dost, 1996) :

$$W^* = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2 \cdot \sin^2 \delta_n}{\delta_n (\delta_n + \sin \delta_n \cdot \cos \delta_n)} \exp \left[ -\delta_n^2 \frac{Dt}{4e^2} \right] \quad (\text{I.51})$$

$\delta_n$  sont les solutions successives de l'équation I.51 :

$$\delta_n \tan \delta_n = \frac{h_m e}{D \rho_s} \quad (\text{I.52})$$

Les racines de l'équation I.51 peuvent être calculées numériquement et le coefficient de diffusion est identifié par méthode inverse à partir de la courbe expérimentale de l'évolution de la teneur en eau avec le temps.

#### ▪ **Prise en compte du couplage transfert de chaleur et d'humidité**

Les deux précédentes solutions sont obtenues en conditions isothermes. Afin de tenir compte du couplage entre le transfert de chaleur et d'humidité, Qin *et al.* (2005) proposent une méthode analytique qui consiste à simplifier le système couplé aux dérivées partielles par la transformé de Laplace et résoudre les équations par la méthode TFM (Transfer Function Method).

### **I.3.2 Coefficients de transfert hydrique en phase liquide et en phase gazeuse et techniques inverses**

Le modèle de transfert multiphasé retenu pour décrire le mouvement de l'eau dans les milieux capillaro-poreux hygroscopiques fait intervenir quatre coefficients de transfert hydrique (équations I.24, I.25, I.28 et I.29). La détermination de ces coefficients nécessite la connaissance des isothermes de désorption, des propriétés capillaires, des perméabilités intrinsèques et relatives de chaque phase.

Afin de contourner la difficulté des mesures de perméabilités relatives, plusieurs auteurs ont proposé des relations empiriques en les exprimant en fonction de la saturation. Elles peuvent être classées en deux catégories : celles basées sur des mesures de pression capillaire et celles dont la forme est une fonction de la saturation.

Les perméabilités relatives peuvent être obtenues en exploitant les isothermes de désorption déterminées expérimentalement et en utilisant la formulation de VGM (Van Genuchten-Mualem). La relation (I.53), découlant de l'approche VGM est utilisée pour le calage de la courbe expérimentale de pression capillaire déterminée à partir de l'isotherme de désorption selon l'équation (I.52) de Kelvin :

$$-P_c = \frac{RT\rho_l}{M_l} \ln(Hr) \quad (\text{I.53})$$

$$P_c = a(S-1)^{1-1/b} \quad (\text{I.54})$$

Une fois les coefficients  $a$  et  $b$  sont identifiés, les perméabilités relatives au liquide et au gaz peuvent être déterminées en fonction du degré de saturation selon l'approche VGM :

$$k_{rl} = \sqrt{S} \left( 1 - (1 - S^b)^{1/b} \right)^2 \quad \text{et} \quad k_{rg} = \sqrt{1-S} \left( 1 - S^b \right)^{2/b} \quad (\text{I.55})$$

Fatt et Klikoff (cité par Udell, 1985) supposent que dans les matériaux hygroscopiques, l'écoulement de la phase liquide demeure continu (état funiculaire) dans la région non-hygroscopique est relié d'une façon proportionnelle à la saturation. Ils proposent ainsi des expressions de puissance pour expriment l'évolution des perméabilités relatives en fonction de la saturation :

$$k_{rl} = S^3 \text{ et } k_{rg} = (1-S)^3 \quad (\text{I.56})$$

Ces expressions ont été généralisées par Perré *et* Degiovanni (1990) et Ferguson *et* Turner (1994) en remplaçant le facteur de puissance par des paramètres  $\alpha$  *et*  $\beta$  dont les valeurs testées sont 1,5, 2 *et* 3.

Moyne (1987) *et* Puiggali *et* Quintard (1992) proposent également des fonctions de puissance pour exprimer l'évolution des perméabilités avec la saturation en faisant intervenir la saturation irréductible.

$$\begin{aligned} \text{Pour } S > S_{irr} \quad k_{rl} &= \left\{ \frac{S - S_{irr}}{1 - S_{irr}} \right\}^\alpha \text{ et } k_{rg} = \left\{ \frac{1 - S}{1 - S_{irr}} \right\}^\beta \\ \text{Pour } S \leq S_{irr} \quad k_{rl} &= 0 \quad \text{et } k_{rg} = 1 \end{aligned} \quad (\text{I.57})$$

Courivaud *et al.* (1997), dans leurs travaux sur les transferts de masse *et* de chaleur dans le béton cellulaire en phase d'élaboration, utilisent une équation polynomiale d'ordre 3 pour présenter la perméabilité en phase liquide en fonction de la teneur en eau équivalente *et* un polynôme d'ordre 4 pour la perméabilité en phase vapeur.

$$k_{rg} = 1 + W^{*2}(2W^* - 3) \text{ et } k_{rl} = W^{*4} \quad (\text{I.58})$$

$$\text{avec : } W^* = \frac{W - W_{irr}}{W_{sat} - W_{irr}}$$

Le calcul des coefficients de transfert hydrique selon l'approche théorique ainsi développée reste très compliqué car il nécessite la connaissance de nombreux paramètres physiques qui sont difficiles à appréhender notamment dans le cas des matériaux fortement hétérogènes tels que le béton. Il existe ainsi dans la littérature de nombreuses corrélations permettant d'estimer les coefficients de diffusion sans faire intervenir ces propriétés. *Navarri* (1992) a choisi d'exprimer le coefficient de diffusion global par une forme exponentielle dépendante de la teneur en eau *et* de la température :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{a}{W}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.59})$$

où  $a$ ,  $E_a$  *et*  $D_0$  sont des paramètres ajustables avec l'expérimentation.

Ketelaars *et al.* (1995) donnent une expression exponentielle du coefficient de diffusion en phase liquide dépendant uniquement de la teneur en eau :

$$D = D_0 \exp(aW) \quad (\text{I.60})$$

Dietl *et al.* (1998) considèrent la co-existence de fluide sous ses deux états : liquide *et* vapeur *et* proposent d'estimer à partir des cinétiques de séchage expérimentales la conductivité

hydraulique exprimée par l'équation I.60 et la résistance au transfert de la phase vapeur qu'ils considèrent constante.

$$k = c_1 \left( \frac{T}{c_2} \right)^{c_3} \left( \frac{W}{c_4} \right)^{c_5} \quad (\text{I.61})$$

où  $c_1, \dots, c_4$  sont des paramètres ajustables.

Les différents paramètres des coefficients de diffusion sont ajustés à l'aide d'une procédure d'optimisation de façon à minimiser l'écart entre les données expérimentales et simulées.

## I.4 Matériaux étudiés : caractéristiques physiques et chimiques

Les bétons et les enduits de chanvre sont classiquement constitués de particules de chanvre et de liants à base de la chaux hydraulique et aérienne dont les proportions sont variables selon l'usage. De nombreux travaux ont été menés sur ces matériaux afin d'évaluer leurs performances. Ces travaux concernent particulièrement les mesures des propriétés mécaniques, physiques et hydriques (d'Arnaud, 2000 ; Elfordy *et al*, 2008; Collet, 2004 ; Bütschi, 2004 ; Cerezo, 2005 ; Samri, 2008 ; Evrard, 2008). Très peu sont ceux qui sont destinés à appréhender le comportement thermohydrique des matériaux en usage ou au jeune âge (Evrard, 2008 ; Samri, 2008 ; Zaknourne et al, 2008 ; Glouannec et al, 2010).

Dans cette partie, on présente une synthèse des connaissances scientifiques concernant ces matériaux et leurs constituants.

### I.4.1 Les liants

Les liants classiquement utilisés dans la fabrication du béton et d'enduit de chanvre contiennent essentiellement la chaux aérienne, la chaux hydraulique et la pozzoulane (FFB, 2007). Les proportions des constituants sont variables selon le fabricant. La chaux est produite par calcination de la pierre de calcaire. La carbonatation de la calcite  $\text{CaCO}_3$  aux environs de  $900^\circ\text{C}$  permet d'obtenir la chaux vive  $\text{CaO}$ . Cette réaction s'accompagne d'un fort dégagement de  $\text{CO}_2$  présent dans le minerai selon la réaction suivante :



Lorsque le calcaire contient de l'argile, lors de la calcination en plus de la formation de  $\text{CaO}$ , s'ajoute l'apparition de silicate et d'aluminate de calcium. Le silicate dicalcique est le constituant majeur de la chaux hydraulique. Quant à la chaux aérienne, elle se forme lorsque le calcaire contient plus de 95% de  $\text{CaCO}_3$ .

La chaux vive se transforme en chaux éteinte, hydraulique ou aérienne par ajout d'eau, cette réaction est très exothermique (1 155 kJ/kg de  $\text{CaO}$ ) :



Dans le cas de la chaux hydraulique, la quantité d'eau employée pour l'extinction est ajustée pour éviter la prise hydraulique du matériau à l'inverse de la chaux aérienne où la quantité d'eau d'extinction n'est pas limitée.

La chaux aérienne apporte au liant une cinétique de prise assez lente au contact du gaz carbonique et en présence de faible quantité d'eau. Cependant, les études réalisées par Bütschi (2004) et Lawrence et al. (2006) montrent que la solidification des matériaux à base de la chaux aérienne est très lente et la carbonatation se produit difficilement au cœur du produit. L'ajout des liants hydrauliques permet d'activer les réactions de durcissement (Evrard, 2002). En effet, la chaux hydraulique constituée principalement des silicates, des aluminates et d'hydroxyde de calcium, au contact de l'eau, ces éléments lui confèrent une prise dite hydraulique due à une réaction entre les silicates et le CaO pour former des silicates de la chaux hydratées CSH qui donne un liant d'une bonne résistance mécanique. L'ajout d'additifs pouzzolaniques comme la fumée de silice permet de contrôler la cinétique de prise.

Les deux liants utilisés dans le cadre de nos travaux sont le Tradical<sup>®</sup>PF70 et le Tradical<sup>®</sup>PF80 M manufacturés et commercialisés par la société Balthazard Cotte Bâtiment (BCB). Le premier est un mélange de 75% en masse de la chaux aérienne, 15% de la chaux hydraulique et 10% de pouzzolanes dont 0,5% d'additifs tel que l'entraîneur d'air qui a une influence directe sur la taille des pores. Quant au liant Tradical<sup>®</sup>PF80 M, principalement utilisé dans la réalisation des enduits, il est constitué de 35% en masse de charges minérales, 55% de la chaux aérienne et 10% de la chaux hydraulique).

Nguyen (2010) à travers les observations effectuées au MEB (figure I.6), constate une hétérogénéité importante de la porosité du liant Tradical<sup>®</sup>PF70 et une répartition large de la taille des pores allant de quelques micromètres à quelques millimètres. Samri (2008) estime la porosité de ce matériau à 50% environ et celle du liant Tradical PF80 M à 48% avec une quantité d'eau résiduelle de 4% en volume après séchage en étuve à 60°C. Ces résultats ont été obtenus pour des matériaux fabriqués avec des rapports massique eau / liant allant de 0,4 à 0,5.

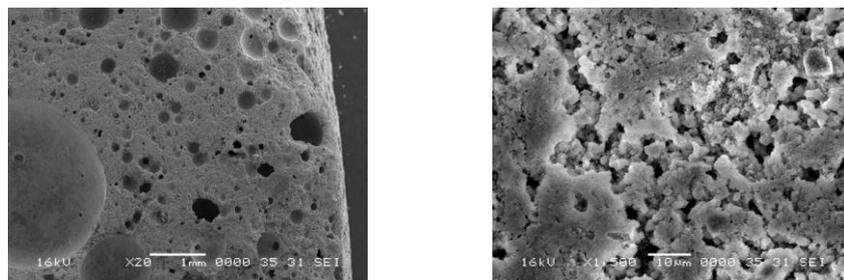


Figure I.6 : Microstructure du mortier de liant Tradical<sup>®</sup>PF70 (E/L=0,5) (Nguyen, 2010).

Concernant les propriétés mécaniques des liants, Cerezo (2005) constate un comportement à la rupture de type fragile et une évolution des paramètres mécaniques avec le temps (la prise hydraulique des liants permet une amélioration progressive de la résistance mécanique et la rigidité du matériau).

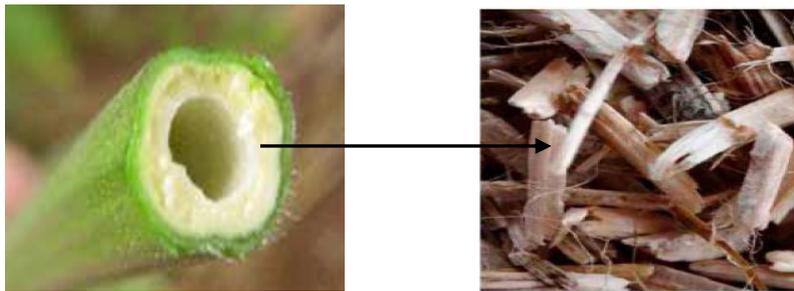
Les mesures de conductivité thermique effectuées sur le PF70 donnent une valeur de  $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une masse volumique de  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$  (Arnaud et al., 2000 ; Cerezo, 2005, Glouannec et al, 2011). Des essais identiques sur liant PF80 M donnent une

conductivité thermique de  $0,28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une masse volumique de  $1400 \text{ kg.m}^{-3}$  (Samri, 2004).

Le comportement hydrique des liants a suscité très peu d'attention. Le seul travail qu'on peut trouver dans la littérature est celui de Cerezo (2005). Il s'agit du suivi au cours du temps de l'évolution de la masse des liants Tradical<sup>®</sup>PF70 et PF80 M exposés à un environnement contrôlé en température et en humidité. Malgré la durée très longue des expérimentations (27 mois), l'allure des cinétiques de séchage des deux liants permet de les diviser en trois périodes classiquement rencontrées avec des matériaux capillaro-poreux hygroscopiques. Elle considère que la période de mise en régime est d'environ un mois durant laquelle une quantité d'eau importante est évacuée des produits, alors que la période de séchage à vitesse constante s'étend de 1 à 4 mois pour le Tradical<sup>®</sup>PF80 M et de 1 à 9 mois pour le PF70. La durée très longue des expérimentations laisse penser à l'interférence des cinétiques d'hydratation et de carbonations avec le séchage, chose qui n'a pas été abordée dans l'analyse de l'auteur.

#### **I.4.2 Les particules et les fibres du chanvre**

Le chanvre est une plante annuelle qui est utilisé dans le domaine de construction pour la fabrication de bétons légers ou d'isolant.



*Figure I.7 : Morphologie de la plante de chanvre et des particules de chènevotte (source BCB).*

##### **▪ La chènevotte**

La chènevotte est obtenue par défibrage de la tige, dépoussiérée par la suite et triée pour une utilisation adaptée à la construction. La particule de chènevotte se présente sous forme parallélépipédique de dimensions moyennes de  $2 \times 0,5 \times 0,2 \text{ cm}^3$  (Cerezo, 2005). La masse volumique sèche est d'environ  $320 \text{ kg.m}^{-3}$ . La masse volumique en vrac est de  $110 \text{ kg.m}^{-3}$  et elle varie selon le compactage et les conditions ambiantes de stockage (Bütschi, 2004 ; Cerezo, 2005).

La structure interne de la particule se caractérise par une forte porosité 0,92, due aux nombreux capillaires (78%) qui permettent à la sève de circuler tout le long de la tige. La porosité intra – particules ne représente que 22% de la porosité totale. La composition chimique d'une particule de chanvre dépend du stade de croissance et de la maturité de la plante ainsi que des cultivars et des variétés du plant. Elle contient principalement de la cellulose.

La particule de chanvre est un matériau très hygroscopique. Suivant son taux de saturation, l'eau peut exister sous trois formes :

- L'eau libre ou l'eau capillaire qui se trouve dans les micropores des parois cellulaires et dans la matière ligneuse.
- L'eau adsorbée sur des sites de sorption ou des groupes hydroxyles qui se trouvent sur les macromolécules d'hémicelluloses de cellules amorphes et de lignine, ainsi qu'à la surface des parties cristallines de la cellulose.
- sous forme vapeur dans les lumens et les micropores des parois cellulaires.

L'hygroscopie importante de ce granulat lui permet d'absorber jusqu'à 4 fois sa masse en eau. Ce paramètre est pris en compte dans l'estimation de la quantité d'eau de gâchage lors de la mise en œuvre du béton et d'enduit de chanvre (Collet, 2004 ; Cerezo, 2005).

La faible conductivité thermique des particules de chanvre en vrac est principalement liée à la forte porosité inter et intra-particule de celles-ci. Les valeurs obtenues par Cerezo (2005) pour deux différentes masses volumiques, 110 et 155 kg.m<sup>-3</sup>, sont respectivement 0,048 et 0,058 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

#### ▪ Les fibres de chanvre

Comme la chènevotte, les fibres de chanvre sont constituées principalement de cellulose (56% en masse selon Sedan, 2007). Les principales caractéristiques morphologiques des fibres sont la finesse (entre 7 à 76 μm) et la longueur (entre 20 et 30 mm) (Bouloc et al., 2006).

Les fibres présentes dans le granulat de chanvre ont une longueur inférieure à 4 mm et leur proportion par rapport à la chènevotte dépend essentiellement du procédé de transformation de la paille de chanvre. Elle est d'environ 2% quand le granulat de chanvre est issu d'un processus qui sépare la fibre de la chènevotte et elle peut atteindre 13% quand le processus ne le permet pas (Hustache *et* Arnaud, 2008).

### I.4.3 Les mélanges chanvre/chaux

Différentes formulations et protocoles de mise en œuvre ont été testées dans la littérature dans le principal but de fabriquer des éprouvettes avec des caractérisations thermiques, hydriques, acoustiques et mécaniques optimales (Bütschi, 2004 ; Evrard, 2008 ; Bruijin, 2008 ; Nguyen, 2010).

Par rapport au béton classique, le béton de chanvre présente des spécificités que l'on devrait prendre en compte lors de la formulation qui sont les interactions physique et chimique entre la pâte du liant et la chènevotte :

- La forte capacité d'absorption d'eau par la chènevotte peut perturber la prise hydraulique du liant. Pour surmonter ce phénomène, Cerezo (2005) propose, par exemple de pré-mouiller les particules de chanvre pour leur permettre de conserver leur volume initial (porosité) et ainsi jouer un rôle de réservoir en eau au cours de la prise hydraulique du liant, tandis que Collet (2004) propose de mélanger le liant et l'eau avant de rajouter la chènevotte sèche progressivement.

- Selon les études réalisées par Peyratout et al. (2007), l'introduction de la chènevotte dans la matrice du liant retarde le commencement de la prise hydraulique d'environ 1 heure et augmente sa durée de 20 minutes.

Les résultats présentés par Evrard (2008) fournissent des informations pratiques sur l'influence du procédé de fabrication et la teneur en eau initiale sur les propriétés finales du béton de chanvre. Il montre que le mélange violent de la pâte du béton (jusqu'à détérioration des particules de chènevotte) n'a pas d'impact sur sa densité finale ni sur sa perméabilité à la vapeur d'eau à l'inverse du compactage de la pâte qui a un effet considérable sur la durée du séchage et les propriétés finales du produit (les matériaux les moins compactés ont une meilleure carbonatation). Il a également observé que les matériaux fabriqués avec un excès d'eau n'ont pas de tenue mécanique (il considère que l'excès d'eau interrompt la prise hydraulique du matériau).

#### ▪ **Microstructure**

Les observations au MEB montrent que les matériaux chanvre/chaux sont des matériaux essentiellement macroporeux, où l'on peut distinguer trois types de porosité :

- porosité intra-particulaire des particules végétales,
- porosité inter-particulaire liée aux arrangements des particules végétales entre elles,
- et la microporosité du liant.

Ces pores dans la majorité sont interconnectés. Ils ont une influence considérable sur les propriétés thermiques, hygrothermiques et acoustiques du béton. Selon les mesures effectuées par Collet et al. (2008), la porosité totale accessible au mercure varie de 63 à 66% pour un enduit d'une masse volumique apparente de  $785 \text{ kg.m}^{-3}$  et de 64 à 69% pour un béton de chanvre d'une masse volumique allant de 390 à  $425 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Comme nous l'avons indiqué, la force de compactage peut entraîner une variation de la masse volumique apparente jusqu'à 40%.

#### ▪ **Propriétés hydriques**

La large distribution de la taille des pores des matériaux chanvre/chaux permet à l'eau d'exister sous différentes formes correspondant à trois types de liaisons :

- L'eau chimiquement liée (qui a réagi avec le liant)
- L'eau attachée par liaisons physiques (forces de Van der Waals et force de capillarité)
- L'eau libre

Le comportement hydrique des matériaux chanvre/chaux lors du séchage est différent de celui en usage (après séchage). Les cinétiques de séchage trouvées dans la littérature (Evrard, 2008) sont réalisées dans des conditions de température et d'humidité d'air contrôlées (séchage par convection) et la durée des expérimentations s'étale sur plusieurs jours voir plusieurs mois. Toutes les expériences mènent à diviser les cinétiques de séchage des mélanges chanvre/chaux en trois périodes : une perte de masse importante durant les premiers jours de séchage (selon la teneur en eau initiale des produits) suivie d'une période de ralentissement

(séchage beaucoup plus lent et perte de masse plus faible) puis d'une période de mise en équilibre. Evrard (2008), en faisant l'hypothèse que l'équilibre hydrique des produits séchés est atteint au bout de 29 jours de séchage, a distingué le gain de masse dû à la carbonatation de la chaux hydratée de la perte de masse due au séchage.

D'autres études ont été réalisées dans le but d'identifier le comportement des matériaux chanvre/chaux en usage (comportement en présence d'eau à l'état vapeur et comportement en présence d'eau à l'état liquide) en déterminant ainsi les isothermes de sorption, les perméabilités à la vapeur et les coefficients de diffusion hydrique.

Une synthèse des mesures des perméabilités à la vapeur et des facteurs de résistance est donnée dans le tableau I.1 :

*Tableau I.1 : Les perméabilités à la vapeur et les facteurs de résistance du matériau chanvre/chaux.*

Etudes	Composition du mélange chanvre/chaux	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	Perméabilité (état sec) (kg/(m.s.Pa))	Facteur de résistance (s)	Perméabilité (état humide) (kg/(m.s.Pa))	Facteur de résistance (s)
Collet (2004)	Liant PF70/Chanvribat	405-440	1,7.10 <sup>-11</sup> (Hr = 50%)	11,7 (Hr = 50%)	2,3.10 <sup>-11</sup> (Hr = 80%)	8,7 (Hr = 80%)
	Liant PF80 M /Chanvribat	805	1,5.10 <sup>-11</sup> (Hr = 50%)	13 (Hr = 50%)	1,9.10 <sup>-11</sup> (Hr = 80%)	10,6 (Hr = 80%)
Evrard (2008)	Liant PF70/Chanvribat	480	1,56.10 <sup>-7</sup>	4,85	-	4,76

L'écart important entre les mesures de Collet (2004) et celles d'Evrard (2008) est lié au fait que les résistances au transfert aux interfaces n'ont pas été prises en compte par le premier auteur.

A partir des mesures des perméabilités et des isothermes de sorption, la diffusivité hydrique isotherme a été calculée en fonction de la teneur en eau par les deux auteurs. Dans le cas d'enduit, les valeurs trouvées sont comprises entre 3.10<sup>-11</sup> et 3.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour des teneurs en eau inférieures à 0,14 kg.kg<sup>-1</sup> quant au béton chanvre, la diffusivité hydrique variée entre 6.10<sup>-11</sup> et 3.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour des teneurs en eau inférieure à 0,25 kg.kg<sup>-1</sup>.

Afin d'établir une bonne représentation numérique des cinétiques de séchage des matériaux chanvre/chaux, Evrard (2008) ajuste les coefficients de diffusion manuellement. Dans le même but, Glouannec et al (2010) ont utilisé les techniques inverses pour estimer les coefficients de transfert en phase liquide et en phase vapeur à partir des cinétiques de séchage expérimentales.

#### ▪ Propriétés thermiques

La conductivité thermique a été évaluée dans de nombreuses études suivant différents paramètres tels que la nature et le dosage des matières premières, mode de fabrication des échantillons et la teneur en eau du matériau. Cerezo (2005) a mesuré la conductivité thermique du béton sec pour différentes masses volumiques. Elle obtient une évolution linéaire entre 0,06 et 0,19 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> sur un intervalle de masse volumique allant de 200 à 840 kg.m<sup>-3</sup>.

## **I.5 Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu mettre en avant les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques intervenant lors du séchage d'un matériau poreux. Nous avons montré les différents modes de fixation de l'eau et son mouvement à travers la matrice poreuse. Ces phénomènes physiques sont décrits par un modèle mathématique issu de la théorie de Whitaker et constitué de deux équations différentielles fortement liées exprimant les bilans massique et énergétique.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une synthèse des connaissances sur les matériaux, objets de cette thèse, en mettant en avant les travaux de recherche menés ces dernières années. Si les caractéristiques hydriques, thermiques et mécaniques sont connues en usage et peuvent être modélisées, les caractéristiques au jeune âge sont très peu connues.