



**HAL**  
open science

# Compréhension des mécanismes de séchage dans les matériaux de construction : cas du plâtre

Mamadou Diaga Seck

► **To cite this version:**

Mamadou Diaga Seck. Compréhension des mécanismes de séchage dans les matériaux de construction : cas du plâtre. Matériaux. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1154 . tel-01366136

**HAL Id: tel-01366136**

**<https://pastel.hal.science/tel-01366136>**

Submitted on 14 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ —  
— PARIS-EST

UNIVERSITÉ PARIS-EST  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCE INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

THÈSE

présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST**

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

par

**Mamadou Diaga SECK**

Sujet de la thèse :

Compréhension des mécanismes de séchage des  
matériaux de construction :  
Cas du plâtre

*Rapporteurs :* **Pr. Paul DURU**  
**Pr. Yannick PEYSSON**  
*Examineurs :* **Pr. Robert FLATT**  
**Pr. Jean-Baptiste DESPINOSE**  
**Dr. Paméla FAURE**  
**Dr. Maxime VAN LANDEGHEM**  
*Invité :* **Dr. Emmanuel KEITA**

*Directeur de thèse :* **Dr. Philippe COUSSOT**



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Étude bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Fabrication et utilisation du plâtre	6
1.1.1 Le plâtre en tant que matériau de construction	6
1.1.2 Fabrication du plâtre	7
1.1.3 Contexte de la thèse	10
1.2 Théorie du séchage	14
1.2.1 Modèle physique du séchage	16
1.2.2 Le taux de séchage	17
1.2.3 Les régimes de séchage	18
1.2.4 Transport d'ions	24
1.3 Séchage dans des pores modèles : tubes capillaires	25
1.3.1 Régimes de séchage	25
1.3.2 Transport d'ions	29
1.3.3 Transport de particules	31
1.4 Structure de la thèse	39
<b>2 Matériaux et techniques expérimentales</b>	<b>41</b>
2.1 Matériaux	42
2.1.1 Plâtre	42
2.1.2 Eau "gypsée"	44
2.1.3 Tensioactifs	45
2.1.4 Milieux poreux modèles	46
2.2 Techniques expérimentales	48
2.2.1 Mesures macroscopiques	49
2.2.2 Mesures microscopiques	52
<b>3 Séchage dans un pore modèle</b>	<b>67</b>
3.1 Séchage d'eau distillée	68
3.1.1 Capillaire hydrophile	68
3.1.2 Capillaire hydrophobe	72
3.2 Séchage d'une solution ionique	76
3.2.1 Capillaire hydrophile	76
3.2.2 Capillaire hydrophobe	80

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.3	Impact des additifs . . . . .	83
3.3.1	Acide citrique . . . . .	83
3.3.2	Tensioactifs . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Séchage de milieux poreux modèles</b>	<b>91</b>
4.1	Étude macroscopique . . . . .	92
4.1.1	Séchage d'un empilement de billes de verre polydisperses . . . . .	92
4.1.2	Impact de la vitesse du flux d'air . . . . .	95
4.1.3	Impact de la granulométrie . . . . .	98
4.2	Étude microscopique . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Séchage des matériaux de construction</b>	<b>103</b>
5.1	Étude macroscopique . . . . .	104
5.1.1	Impact des réactions chimiques . . . . .	108
5.1.2	Impact du rapport de gâchage . . . . .	110
5.1.3	Impact de la hauteur de l'échantillon . . . . .	113
5.1.4	Impact de la vitesse du flux d'air . . . . .	113
5.2	Compréhension de l'effet de ralentissement . . . . .	116
5.2.1	Nature de la solution interstitielle . . . . .	116
5.2.2	Cycles d'imbibition-séchage . . . . .	117
5.2.3	Observations à l'échelle microscopique . . . . .	120
5.3	Modélisation . . . . .	135
5.3.1	Présentation du modèle . . . . .	135
5.3.2	Résultats . . . . .	138
	<b>Conclusion générale</b>	<b>145</b>

# Introduction

L'explosion démographique et la recherche permanente du bien-être dans le domaine de l'habitat, rendent à l'heure actuelle, l'usage des matériaux de construction incontournable dans notre société. Aussi pour donner aux bâtiments une meilleure esthétique et une bonne isolation thermo-acoustique, des matériaux de construction comme le plâtre sont utilisés dans les cloisons et en tant qu'enduits. Par rapport aux autres matériaux de construction, le plâtre présente de nombreux avantages liés à ses propriétés d'isolation thermique et acoustique, grâce à sa faible densité apparente et à sa grande porosité ( $\approx 50\%$ ). La conductivité thermique du plâtre est de l'ordre de  $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , contre  $1,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le ciment. De plus, grâce à la grande quantité d'eau qui entre dans la constitution de ses hydrates, le plâtre a une très bonne résistance au feu et un fort pouvoir de régulation hygrométrique. En revanche, comme il résiste mal à l'humidité, les emplois du plâtre concernent exclusivement les ouvrages d'intérieurs où on le retrouve le plus souvent sous forme de *plaque de plâtre*. Ces plaques de plâtre sont fabriquées à partir de la poudre d'*hémihydrate* (ou *semihydrate*), communément désignée sous le nom *poudre de plâtre*. L'hémihydrate en contact avec l'eau réagit et donne une structure rigide, qui constitue des plaques de plâtre, et que l'on désigne aussi sous le nom de *plâtre*. Dans ce mémoire, le mot plâtre se rapporte exclusivement au *plâtre pris*, qui a la même structure chimique que le gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Actuellement, les enjeux industriels et environnementaux, liés aux problématiques de développement durable, sont tels que de nombreuses études cherchent à réduire la consommation d'énergie lors de l'exploitation de la matière première *gypse* et lors de la fabrication des plaques de plâtre. L'innovation dans ce domaine réside essentiellement sur la réduction du temps de prise.

Pendant la fabrication des plaques de plâtre en industrie, le matériau prend en 5 minutes, puis vient l'évacuation de l'eau en excès par séchage (qui se déroule dans les sècheurs) qui s'étend sur plus de 45 minutes. Cette opération de séchage est la plus consommatrice d'énergie dans le processus de fabrication des plaques de plâtre. Ainsi une réduction de la consommation d'énergie du processus industriel de fabrication passe nécessairement par une maîtrise du séchage.

La compréhension de la physique du séchage revêt une importance capitale dans une démarche d'optimisation, et pourtant les techniques pratiques s'appuient souvent sur des méthodes empiriques ou sur des modèles phénoménologiques. Ceci tient à la complexité du problème, qui met en jeu un couplage entre caractéristiques locales de la structure interne et propriétés de transfert à une échelle macroscopique au sein du matériau. Le plâtre est un liant hydraulique (sa microstructure évolue et se développe au cours des

réactions chimiques d'hydratation), mais de composition nettement plus simple que celle du ciment ou du mortier, et pouvant par conséquent servir de milieu modèle pour améliorer la compréhension du séchage des autres matériaux de construction dans un cadre plus général. Jusqu'alors de nombreuses recherches ont été réalisées sur ce matériau portant sur le lien entre ses réactions chimiques d'hydratation et ses propriétés mécaniques finales [1], le lien entre sa microstructure et ses performances mécaniques [2], et sur l'évolution de sa microstructure au cours des réactions d'hydratation [3]. Mais très peu d'études ont été réalisées sur la compréhension de son mécanisme de séchage en industrie, encore moins sur l'optimisation de ce dernier. L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes physiques qui entrent en jeu lors du séchage de ce dernier, d'établir l'impact des réactions chimiques et de la présence des ions en solution sur la cinétique de séchage, et de mettre en place un modèle physique permettant de prédire la cinétique de séchage en fonction des différents paramètres.

Ce manuscrit est organisé en cinq parties

La première partie étudie l'état des connaissances sur le plâtre. Cette partie commence d'abord par une description du matériau plâtre, depuis sa *matière première* jusqu'à la *plaque de plâtre* utilisée dans la construction. Nous examinons aussi les différents travaux effectués sur le séchage de milieux poreux modèles. Cette étude, permet de comprendre l'impact de la présence d'ion (cas de solutions ioniques) ou de particules (cas de suspensions colloïdales) dans la solution interstitielle sur la cinétique de séchage.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériaux et procédés expérimentaux utilisés dans ce travail. Dans un premier temps nous détaillons les matériaux utilisés (matériaux réels et modèles) ainsi que leur préparation. Dans une deuxième partie nous exposons les procédures et procédés mis en place dans cette thèse pour réaliser nos expériences.

Dans le troisième chapitre nous étudions le séchage dans des pores modèles (tubes capillaires). Où il découle que le mécanisme de transport d'eau lors du séchage dans ce type de géométrie, à cause de la présence des films liquides, est analogue au mécanisme de transport d'eau lors du premier régime de séchage dans les milieux poreux. Ensuite, nous observons le séchage de solutions saturées en gypse (solution interstitielle du plâtre à la fin des réactions chimiques d'hydratation, composée d'ions de sulfate et de gypse), et tentons de comprendre et de modéliser les variations de la cinétique de séchage qui résultent de leur nature ionique. Les résultats de cette partie suggéreraient quelques pistes concernant la compréhension du lien existant entre les réactions chimiques d'hydratation et la cinétique de séchage dans le cas du plâtre.

Dans la quatrième partie, nous présentons les résultats sur le séchage des milieux poreux modèles (empilements de billes de verre). Nous vérifions la validité des résultats connus lorsque le fluide interstitiel est de l'eau pure pour les empilements granulaires. Nous appliquons ensuite les modèles physiques en loi d'échelle (modèle de Coussot) existants pour expliquer et prédire les variations de la cinétique de séchage.

Dans le dernier chapitre, nous étudions le matériau plâtre. Nous essayons de comprendre les origines physiques de l'effet de ralentissement observé lors du séchage du plâtre. Les résultats obtenus dans les chapitres précédents (respectivement dans les poreux et les pores modèles), ajoutés aux apports des techniques d'observations microscopiques nous

## TABLE DES MATIÈRES

---

permettent d'expliquer les origines physiques de cet effet. Sur la base de notre compréhension physique du problème, nous établissons un modèle générale permettant de prédire la cinétique de séchage du plâtre lors de la première phase du séchage - modèle qui peut être généralisé au cas du séchage d'autres matériaux de construction.

## TABLE DES MATIÈRES

---

# Chapitre 1

## Étude bibliographique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Fabrication et utilisation du plâtre</b>	<b>6</b>
1.1.1	Le plâtre en tant que matériau de construction	6
1.1.2	Fabrication du plâtre	7
1.1.2.1	Matières premières	7
1.1.2.2	Fabrication industrielle du plâtre	8
1.1.2.3	Prise du plâtre	8
1.1.3	Contexte de la thèse	10
1.1.3.1	Fabrication des plaques de plâtre	10
1.1.3.2	Travaux sur le séchage du plâtre	12
<b>1.2</b>	<b>Théorie du séchage</b>	<b>14</b>
1.2.1	Modèle physique du séchage	16
1.2.2	Le taux de séchage	17
1.2.3	Les régimes de séchage	18
1.2.3.1	La <i>Constant Rate Period (CRP)</i>	18
1.2.3.2	La <i>First Decreasing-Rate period (FDR)</i>	20
1.2.3.3	La <i>Second Decreasing-Rate period (SDR)</i>	21
1.2.4	Transport d'ions	24
<b>1.3</b>	<b>Séchage dans des pores modèles : tubes capillaires</b>	<b>25</b>
1.3.1	Régimes de séchage	25
1.3.1.1	Séchage d'un capillaire disposé verticalement	25
1.3.1.2	Séchage d'un capillaire disposé horizontalement	26
1.3.2	Transport d'ions	29
1.3.3	Transport de particules	31
1.3.3.1	Particules rigides	31
1.3.3.2	Particules molles	35
<b>1.4</b>	<b>Structure de la thèse</b>	<b>39</b>

---

Dans ce chapitre nous exposerons la bibliographie nécessaires à la compréhension du raisonnement et de la méthodologie de travail utilisés dans ce travail. Dans un premier temps, nous allons décrire le matériau plâtre depuis la matière première gypse jusqu'au produit final qu'est la plaque de plâtre. Il sera ensuite question de l'étude de la théorie du séchage des milieux poreux, et ceci en rapport avec le cas du plâtre.

Nous finirons ce chapitre par une présentation des principaux objectifs de la thèse, qui s'axeront essentiellement sur la compréhension des mécanismes physiques du séchage des matériaux de construction, et ce à travers le cas du plâtre.

## 1.1 Fabrication et utilisation du plâtre

### 1.1.1 Le plâtre en tant que matériau de construction

En tant que matériau ignifuge<sup>1</sup>, le plâtre constitue l'un des plus vieux matériaux de construction utilisé par l'homme. En effet il fut utilisé depuis l'Égypte antique, où on s'en servait pour assembler les pierres des édifices et pour réaliser des enduits.

Les Romains s'en servaient aussi pour les enduits, les sculptures et en tant qu'additif pour adoucir les vins.

Au Moyen Âge, on découvrit que le plâtre résiste mieux au feu que le bois du fait de ses propriétés ignifuges. De ce fait, il fut utilisé comme enduit de protection (anti-feu). Pendant cette époque, le plâtre fût largement utilisé dans l'habitat local en France, à tel point qu'au XVIIIe siècle, Paris devint la ville du plâtre grâce à ses gisements souterrains. Un édit de Louis XIV en 1667 rendra même le matériau ignifuge obligatoire en tant qu'enduit intérieur et extérieur, pour éviter les propagations d'incendies, ceci afin d'éviter à Paris le sort funeste de Londres lors du Grand incendie de 1666.

Au XIXe siècle le four à plâtre industriel fut inventé, ce qui permet d'augmenter sa production de façon exponentielle.

En 1788 Goethe, dans son récit du Carnaval de Rome, décrit la fabrication des confettis tels qu'ils existaient à l'époque. Ils étaient faits de billes de plâtre, réalisées à l'aide d'un entonnoir. C'est seulement à partir de 1891, que ce type de confettis commença à être remplacé par sa variante moderne, en papier, que nous connaissons. Le plâtre fût également proposé au XIXe siècle pour la conservation de la viande. Cependant, il faut attendre la fin du XIX siècle pour que le "plasterboard"<sup>2</sup>, ancêtre de la plaque de plâtre, voit le jour aux États-Unis. L'expansion de cette nouvelle technique de fabrication du plâtre, aura lieu après la seconde guerre mondiale. En effet les conséquences de la crise de 1929, auxquelles s'ajoutent celles de la seconde guerre mondiale, placent les industries de nombreux pays occidentaux dans une situation délicate. Ces pays doivent répondre à des besoins conséquents en matériaux de construction, avec des moyens dérisoires et des techniques obsolètes. Soutenus par le Plan Marshall, des experts se réunissent aux États-Unis pour étudier de nouvelles techniques de construction rapides et efficaces. C'est alors que le choix du plasterboard s'imposa. [4].

---

1. Très bonne résistance au feu

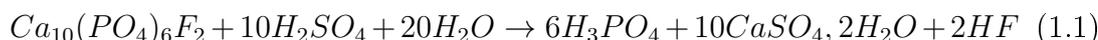
2. traduction anglaise de *plaque de plâtre*

De nos jours, le plâtre est aussi utilisé directement en tant qu'enduits, ou en tant qu'éléments préfabriqués sous formes de carreaux ou de plaques. C'est un matériau particulièrement adapté à une utilisation en intérieur, grâce à ses propriétés d'isolation thermique, acoustique et sa très grande résistance au feu (incombustible, mauvais conducteur de chaleur, ne libère aucun produit toxique en cas d'incendie[5]).

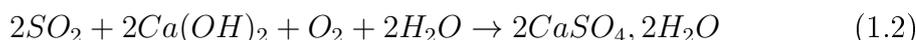
## 1.1.2 Fabrication du plâtre

### 1.1.2.1 Matières premières

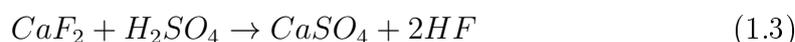
- *Matière première naturelle (le gypse ( $CaSO_4, 2H_2O$ ))* : le plâtre est réalisé à partir du gypse, roche sédimentaire appelée *Pierre à plâtre* que l'on retrouve sous forme d'albâtre ou de cristaux de sélénite. La pierre est généralement extraite de mines ou de carrières souterraines puis cuite, cassée, broyée et ensuite moulue pour donner la poudre blanche, que l'on appelle, *plâtre*. Ce sont des gisements de gypse qui sont le plus souvent exploités. Ces derniers sont nombreux à travers le monde, plus particulièrement en France et aux Etats-Unis. Le gypse exploité en France, a généralement une pureté supérieure à 90 % (souvent 98 %). Les principales impuretés sont la calcite, la silice et la dolomie [5].
- *Les gypses sous produits de traitements chimiques* : la fabrication de divers produits industriels, tels que les engrais, donne comme sous-produit du gypse. Ce gypse qui concentre toutes les impuretés du produit de base, pose des problèmes de stockage et d'écologie. Dans certains pays dépourvus de gypse naturel, tels que le Japon et la Belgique, l'utilisation de ce type de gypse comme matière première, après purification, a été réalisée avec succès et reste la seule source de gypse. Parmi ces gypses de synthèse, on peut citer :
  - LE PHOSPHOGYPSE : l'industrie des engrais phosphatés, produit du gypse lors de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate naturel, selon la réaction chimique suivante :



- LE DÉSULFOGYPSE : pour des raisons écologiques, la désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel est de plus en plus rendue obligatoire dans la plupart des pays qui utilisent des centrales thermiques pour la production électrique. La technique la plus répandue, consiste à faire absorber le dioxyde de soufre présent dans les gaz de combustion, par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium, d'après la réaction :



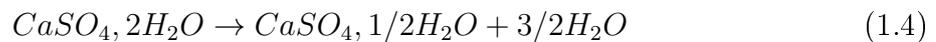
- LES AUTRES GYPSES SYNTHÉTIQUES : la fabrication de l'acide fluorhydrique à partir du spath fluor coproduit de l'anhydrite appelé fluorandrite selon la réaction suivante, réalisée à 200 °C :



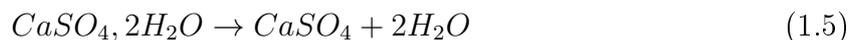
D'autres industries produisent également du gypse, notamment pour la fabrication de l'acide borique (borogypse), de l'acide citrique (citrogypse) et du dioxyde de titane (titanogypse).

### 1.1.2.2 Fabrication industrielle du plâtre

Quelque soit l'origine du gypse, synthétique ou naturelle, une déshydratation partielle est nécessaire pour obtenir l'hémihydrate, qui est la poudre blanche connue sous le nom commercial de *plâtre*. Cette déshydratation se fait sous chauffage à une température entre 150 et 170 °C, selon la réaction chimique suivante :



Un chauffage à des températures plus élevées (au delà de 300°C) donne de l'anhydrite complètement déshydraté :



Deux types de procédés sont généralement utilisés pour la fabrication de la poudre blanche de plâtre (hémihydrate) :

- *Le procédé par voie sèche* qui est le plus couramment utilisé dans la construction. Il est réalisé à la pression atmosphérique. Il donne, vers 150-170°C de l'hémihydrate  $\beta$ , et vers 400-600°C, de l'anhydrite ( $CaSO_4$ ).
- *Le procédé par voie humide* qui quant à lui se déroule sous pression de vapeur saturante de l'eau, dans des autoclaves, sous 2 à 7 bars. Il donne de l'hémihydrate  $\alpha$  utilisé pour les plâtres spéciaux et pour les moulages dentaires.

Du point de vue structurelle, l'hémihydrate  $\alpha$  est bien cristallisé et demande peu d'eau pour le gâchage (rapport massique eau sur plâtre (E/P) $\approx$ 0,3), tandis que l'hémihydrate  $\beta$  présente une structure très poreuse avec un gâchage adéquat qui ne peut être réalisé qu'à des rapport E/P > 0,6. Ainsi ces deux hémihydrates de structure différentes donnent des plâtres pris avec des microstructures complètement différentes : plus dense pour l'hémihydrate  $\alpha$  et plus poreuse pour l'hémihydrate  $\beta$ . Le plâtre obtenu à partir de l'hémihydrate  $\alpha$  a ainsi une résistance mécanique nettement supérieure à celui obtenu à partir de l'hémihydrate  $\beta$ . Aussi les coûts de production sont beaucoup plus importants pour la fabrication de l'hémihydrate  $\alpha$ . La figure 1.1 récapitule les différents types d'hémihydrates (HH) pouvant être obtenus à partir du gypse pour chacune des techniques de fabrication précitées.

### 1.1.2.3 Prise du plâtre

Beaucoup de théories ont été émises sur la description de la réaction d'hydratation des hémihydrates. Parmi celles-ci, nous pouvons citer la théorie de la germination hétérogène [6], la théorie colloïdale [7], la théorie du modèle topo-chimique [8], etc.

Dans ce travail nous nous baserons sur la théorie de la dissolution-cristallisation de Le Chatelier [9] que nous jugeons être plus pertinente pour décrire la prise du plâtre. Cette théorie fût formulée en 1887 par Le Chatelier, comme suit :

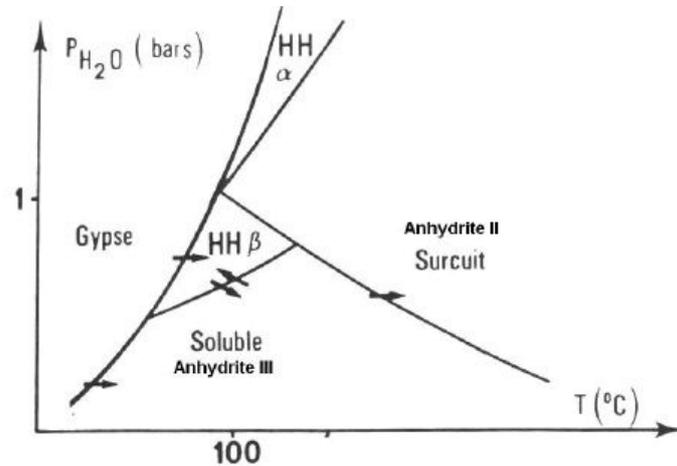
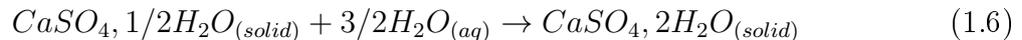


FIGURE 1.1 – Diagramme d'équilibre des différentes phases du système  $CaSO_4, H_2O$  [1]

"les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant et produisent une dissolution sursaturée ; d'autre part, cette même dissolution sursaturée laisse en même temps déposer, de différents côtés, des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres, comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution saline. Cette cristallisation progressive continue aussi longtemps qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et entretenir la sursaturation de la liqueur".

D'après cette description la réaction d'hydratation du plâtre réside dans la différence apparente de solubilité entre l'hémihydrate de départ et le gypse final (Fig.1.2). La dissolution de l'hémihydrate conduit à une solution dont la concentration ionique est très supérieure à celle obtenue par dissolution de gypse dans les mêmes conditions. Il en résulte une précipitation spontanée de cristaux de gypse.

La réaction d'hydratation du plâtre se déroule en deux étapes. La réaction :



se décomposerait en deux mécanismes réactionnels successifs, qui deviennent très rapidement simultanés :

– la dissolution :



– la cristallisation :



C'est une réaction chimique de très courte durée en comparaison avec celles des matériaux cimentaires. En une trentaine de minutes, près de 95% de l'hémihydrate s'est déjà transformé en dihydrate (gypse)[5] et la réaction chimique touche à sa fin.

L'observation de la structure finale à l'aide de techniques d'imagerie, telle que la microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig.1.3), nous permet de distinguer une structure

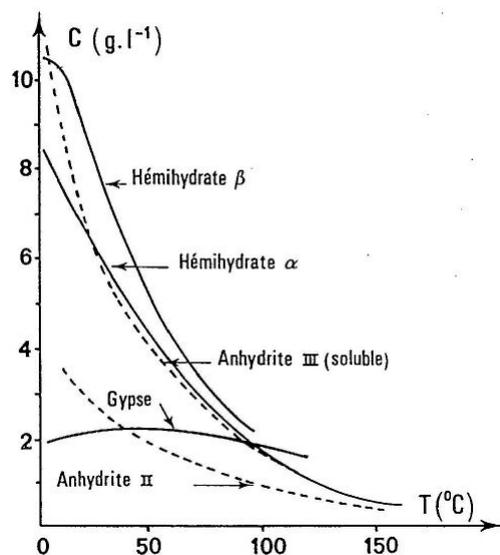


FIGURE 1.2 – Solubilité des sulfates de calcium [1]

en aiguilles de gypse enchevêtrées. Les cristaux ne sont pas répartis de façon aléatoire : de nombreux macles et des cristaux accolés latéralement formant des faisceaux sont observés. Les contacts sont également variés : du simple contact entre surfaces à une interpénétration entre aiguilles de cristaux.



FIGURE 1.3 – Micrographie d'un faciès de plâtre pris ( $E/P = 0,8$ ) [2]

### 1.1.3 Contexte de la thèse

#### 1.1.3.1 Fabrication des plaques de plâtre

La plaque de plâtre est une mince couche de plâtre entre deux feuilles de papier-carton.

Pour sa fabrication, le plâtre (hémihydrate) est d'abord mélangé avec de l'eau, des adjuvants et des agents moussants à l'aide d'un *mélangeur* (Fig. 1.4). La proportion de chacune de ces composantes est définie selon les performances mécaniques, acoustiques et thermiques visées au final :

- l'ajout d'eau augmente l'ouvrabilité du mélange. Cela donne de meilleures performances rhéologiques à la pâte de plâtre. De plus la quantité d'eau présente dans le mélange conditionne la porosité finale du plâtre : la porosité augmente avec la quantité d'eau de gâchage,
- l'ajout d'agents moussants a pour effet d'augmenter la macro-porosité qui confère au plâtre ses propriétés d'isolation thermiques et acoustiques. La présence de cette macro-porosité allège aussi les plaques de plâtre,
- l'ajout d'adjuvants permet, d'une part d'améliorer les performances rhéologiques de la pâte de plâtre à jeune âge (meilleure ouvrabilité), et d'autre part de changer la cinétique des réactions chimiques d'hydratation. En effet l'ajout d'un accélérateur peut faire passer la durée de la réaction d'hydratation en la faisant passer de 40 minutes à 5 minutes, tandis que l'ajout de retardateur peut faire passer celle-ci à de 40 à 120 minutes. L'ajout d'adjuvants peut aussi changer la microstructure et la nature des hydrates, comme nous allons le voir dans le chapitre 3.

A la sortie du *mélangeur*, la pâte de plâtre va être enrobée avec du carton. Pour cela deux bobines de carton sont déroulées en continu, l'une sous le mélangeur (carton de parement) et l'autre au-dessus, et le plâtre est étalé sur le carton de parement tandis que la feuille de carton supérieure vient refermer le moule ainsi constitué. Les bords du moule sont collés sur les bords repliés de la feuille inférieure et l'ensemble est "laminé" par un cylindre ou une plaque de formage et est transporté sur un tapis. La prise ayant eu lieu entre-temps, les plaques sont coupées selon la longueur, et distribuées sur les étages d'introduction dans le séchoir. Les plaques, humides à ce stade, sont séchées pendant trois quarts d'heure environ dans le séchoir, puis défournées.

Elles sont ensuite recoupées en des longueurs précises par des scies circulaires, assemblées (pour les manutentions ultérieures sur chantier), puis empilées. La figure 1.4 récapitule toutes les étapes du processus industriel de fabrication du plâtre qui viennent d'être décrites.

Le temps de prise du plâtre et le séchage, demeurent les points sensibles de sa fabrication, et font actuellement l'objet d'importants programmes de recherche. En effet le temps de prise du plâtre, qui correspond à la durée des réactions chimiques, limite souvent la vitesse d'une chaîne et par conséquent la capacité de production. La prise du plâtre devra être contrôlée, et même dans un premier temps retardée (ajout d'un retardateur de prise) pour qu'elle ne commence pas dans le mélangeur, puis accélérée (ajout d'un accélérateur de prise) afin que le plâtre soit suffisamment durci pour pouvoir être tranché par le couteau 5 minutes plus tard. Les recherches dans ce sens sont plutôt orientées sur la formulation, avec la mise au point de nouveaux types d'adjuvants.

L'opération de séchage consiste à extraire, en faisant circuler un flux d'air chaud entre les plaques, l'eau de gâchage restante à la fin des réactions chimiques, qui correspond à peu près à 80 % de la quantité d'eau initiale. Le séchage doit être homogène malgré les différences d'épaisseurs. Des plaques trop chargées en eau ne supporteraient pas les contraintes de stockage, des plaques "brûlées" perdraient l'essentiel de leur résistance mécanique du fait de la désolidarisation du carton et du plâtre, d'où l'importance que revêt la maîtrise du séchage, en raison de son rôle sur les performances finales des plaques de plâtre.

Du point de vue énergétique, la quasi-totalité de l'énergie électrique utilisée lors de la fabrication du plâtre est consommée dans les sècheurs. Cela pouvant aller jusqu'à plus de 50 % de l'énergie consommée lors du processus industriel de fabrication. L'opération de séchage est ainsi très énergivore et a un coût assez important sur le prix de revient des plaques de plâtre. Une amélioration du bilan environnemental des plaques de plâtre passe donc impérativement par une étape d'optimisation du processus industriel de séchage.

Dans la partie qui suit nous allons étudier la littérature spécialisée sur le séchage du plâtre, pour mieux définir le cadre de notre étude.

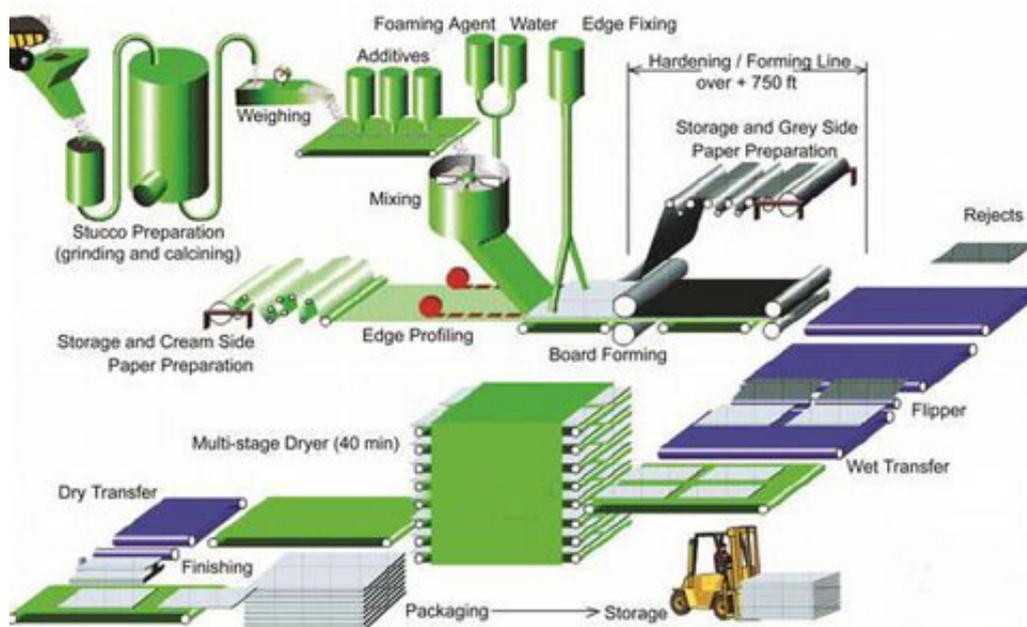


FIGURE 1.4 – Circuit de fabrication des plaques de plâtre [4]

### 1.1.3.2 Travaux sur le séchage du plâtre

Dans la littérature beaucoup de travaux ont été réalisés en rapport avec le séchage du plâtre. D'abord nous avons les travaux liés aux propriétés ignifuges du plâtre. Ces études se sont essentiellement concentrées sur la distribution des molécules d'eau libérées lors de la déshydratation du gypse en cas d'incendie [10]. L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est la technique utilisée pour suivre la répartition de l'eau dans un mur de plâtre au cours du temps, lors de l'exposition de l'une des faces à une température de 400°C. Nous observons les profils d'eau libre et de la température au cours du temps au cours de l'expérience (Fig. 1.5). L'analyse du résultat de ces mesures permet de comprendre les origines chimiques des propriétés ignifuges du plâtre :

- quand le plâtre est exposé à de fortes températures (400°C), il libère une certaine

quantité d'eau suite à une première déshydratation :



La présence de cette eau aura pour effet de retarder la déshydratation complète du plâtre - déshydratation qui n'aura lieu qu'à des températures qui se situent entre 200 à 300°C,

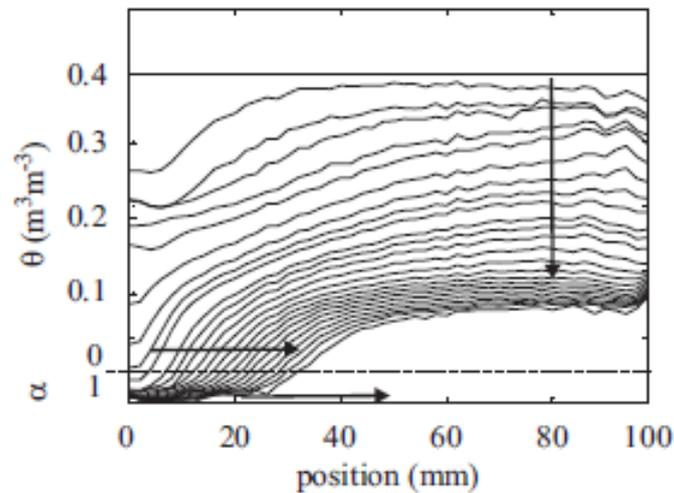
- cette eau est sous forme de vapeur, et diffuse dans la matrice poreuse suivant deux directions : vers la surface exposée, où elle va s'échapper du milieu poreux, et vers l'intérieur du milieu poreux où elle se condensera, ralentissant ainsi l'avancée du front de déshydratation.

Des études ont aussi été réalisées sur le séchage d'enduits à base de plâtre utilisés lors des opérations de désalinisation des structures de génie civil et des ouvrages d'art exposés à des environnement salins. Ces structures sont sujets aux dégâts que peuvent causer la cristallisation des sels qu'elles contiennent.

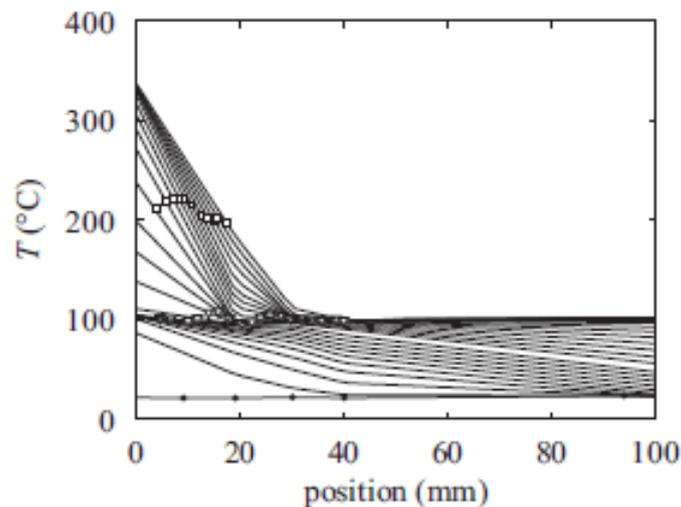
Cette pratique consiste à enduire la surface à traiter, préalablement imbibée d'eau, d'une couche de pâte de plâtre, de laisser l'enduit sécher pendant un certain temps, avant de procéder au décapage. Pendant la période de séchage, l'enduit est censé pomper les ions contenus dans la surface à traiter. Cependant l'efficacité d'un tel procédé est assez difficile à prédire et a fait l'objet de nombreuses investigations scientifiques [11, 12]. D'un point de vue physique, la migration des ions vers l'enduit est, soit dû à l'existence d'un gradient de concentration entre la surface à traiter et l'enduit, ce qui va entraîner une *diffusion* des ions à travers la solution aqueuse vers l'enduit, soit à l'écoulement de l'eau du substrat vers l'enduit au cours du séchage, entraînant avec elle les ions vers la surface par *advection*. L'occurrence d'un de ces phénomènes de transport dépend du rapport de tailles de pores entre le substrat et l'enduit (Fig. 1.6). Ceci est illustré à travers les résultats expérimentaux présentés dans la figure 1.7. Ces résultats montrent, d'une part que le transport des ions dans le plâtre se fait par diffusion ou par advection, et d'autre part que ce sont les conditions limites de séchage (traduites ici avec le rapport de tailles de pores avec l'enduit) qui définissent le phénomène de transport dominant.

Ces travaux sur le plâtre, en rapport avec le séchage, sont tous liés à des problématiques de durabilité (résistance au feu, fissuration suite à la cristallisation, etc.). Ils concernent tous les mécanismes de déshydratation ou de transport d'ions sur du plâtre complètement sec.

La quasi-totalité des matériaux de construction, tels que le plâtre et le ciment sont des systèmes réactifs. Leur gâchage, pour des raisons d'ouvrabilité, nécessite une quantité d'eau largement supérieure à celle que nécessitent les réactions d'hydratation. Par conséquent à la fin de ces réactions chimiques on se retrouve avec un excédent d'eau, saturé en ions, à devoir évacuer de la matrice poreuse, et ceci afin d'avoir un matériau final avec de meilleures performances mécaniques. Comme nous venons de le voir, jusqu'alors très peu de recherches ont été réalisées sur le séchage des pâtes de plâtre et sur l'impact de la nature ionique de la solution interstitielle sur sa cinétique de séchage. Notre travail dans cette thèse s'articulera sur cet axe. Il s'axera sur la compréhension des mécanismes qui régissent le séchage du plâtre (en tenant compte de l'impact des réactions d'hydratation sur la cinétique de séchage) et l'établissement des bases d'une démarche d'optimisation.



(a) Profils de fractions volumiques en eau d'un échantillon de plâtre, initialement saturé en eau, dont l'une des faces est exposée (position 0 mm) à une température de 400°C.



(b) Profils de températures d'un échantillon de plâtre, initialement saturé en eau, dont l'une des faces est exposée (position 0 mm) à une température de 400°C.

FIGURE 1.5 – L'intervalle de temps entre deux profils successifs est de 9 min. La fraction volumique en eau initiale de l'échantillon est  $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ . La température ambiante avant le début de l'expérience est de 20°C [10].

## 1.2 Théorie du séchage

Comme mentionné dans le paragraphe 1.1.3.1, le séchage revêt une importance capitale dans la fabrication des plaques de plâtre. Il occupe également une place importante dans

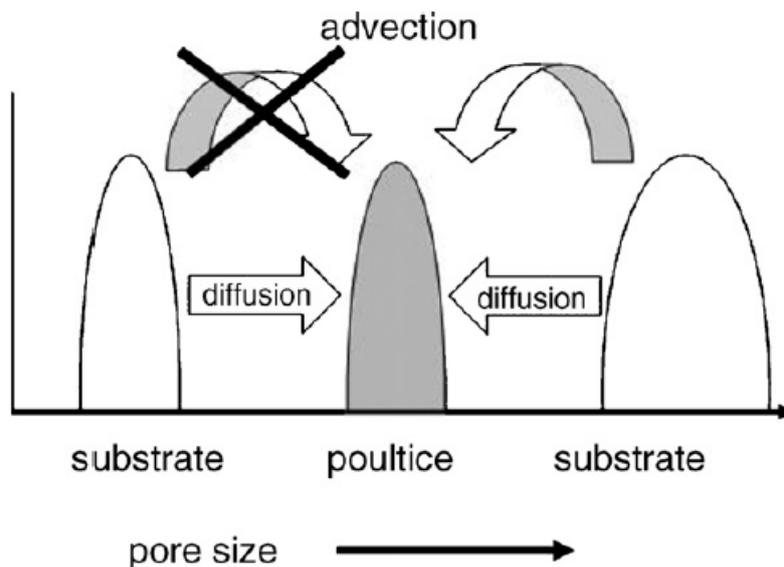


FIGURE 1.6 – Schéma de principe des mécanismes de transport (diffusion et/ou advection) des ions en fonction du rapport de tailles de pores entre le substrat et l'enduit en plâtre [11].

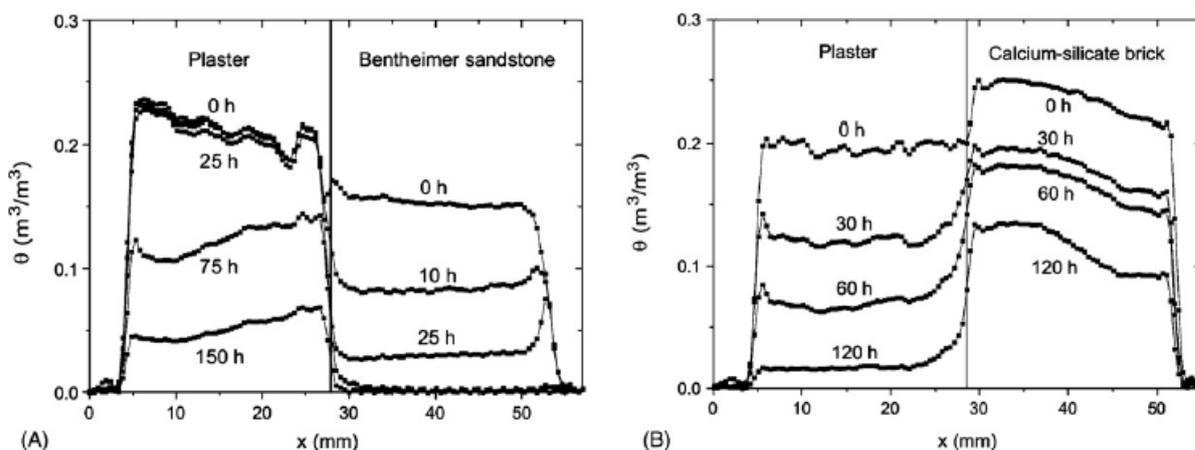


FIGURE 1.7 – Profils en eau (obtenus par RMN) lors d'une extraction de sels avec le même plâtre appliqué, respectivement, sur un substrat avec des tailles de pores relativement plus petites (A), et sur un substrat avec des tailles de pores relativement plus grosses [12].

de nombreux domaines (fabrication des produits pharmaceutiques, bois, produits alimentaires, mortiers, sols, etc...). Il a donc fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques. Dans la suite nous allons décrire la physique du séchage des milieux poreux modèles à partir des mécanismes de base.

### 1.2.1 Modèle physique du séchage

Le séchage a fait l'objet de plusieurs travaux de modélisation, se basant principalement sur une approche thermodynamique [13, 14, 15]. Cependant cette démarche nécessite de prendre en compte la température et le gradient de pression dans le matériau. Dans de nombreuses études, cette démarche se révéla inadéquate pour décrire les différents mécanismes physiques qui entrent en jeu lors du séchage et qui dictent sa cinétique. En effet, la quasi-totalité de ces modèles utilisent des paramètres approximatifs (coefficient de diffusion, coefficient de perméabilité, etc.), et *a priori* inconnus, et prennent en compte trop de mécanismes physiques, rendant ainsi la démarche de modélisation complexe et approximative. Face à cette situation, de nombreux chercheurs [16, 17] ont essayé de simplifier le problème en mettant en place des modèles analytiques. Ces derniers ont tenté de se focaliser principalement sur les phénomènes physiques importants (la vitesse du flux d'air convectif, l'évolution de propriétés intrinsèques de la matrice poreuse, etc.), ceci en se basant sur des approximations fortes. Finalement, de par leur simplicité ces modèles physiques permettent de bien identifier les différents mécanismes de séchage, et ce, sur une large gamme de milieux poreux et de conditions expérimentales.

Le modèle de Coussot [16] est une parfaite incarnation de ces modèles physiques. Il s'agit d'un modèle 1D (fig. 1.8), utilisant des paramètres macroscopiques et moyennés du matériau sous des conditions expérimentales isothermes. Ainsi le séchage est unidirectionnel et l'effet de la gravité est négligé *i.e.* on se place dans des conditions où le nombre de Bond ( $\frac{\text{Forces de gravité}}{\text{Forces capillaires}}$ ) est inférieur à 1. Le gradient de pression capillaire est supposé être constant dans le domaine de saturation. Ce modèle a été établi sur la base d'un milieu poreux constitué d'un empilement mono-disperse de particules rigides non-hygroscopiques et non-absorbantes. Sous ces conditions, le séchage se traduit par le remplacement d'une phase mouillante (liquide) par une phase non mouillante (air) : une invasion de la phase non-mouillante. Ce processus d'invasion est suffisamment lent, à tel point qu'on peut supposer qu'on est à chaque instant dans un régime quasi-stationnaire [16].

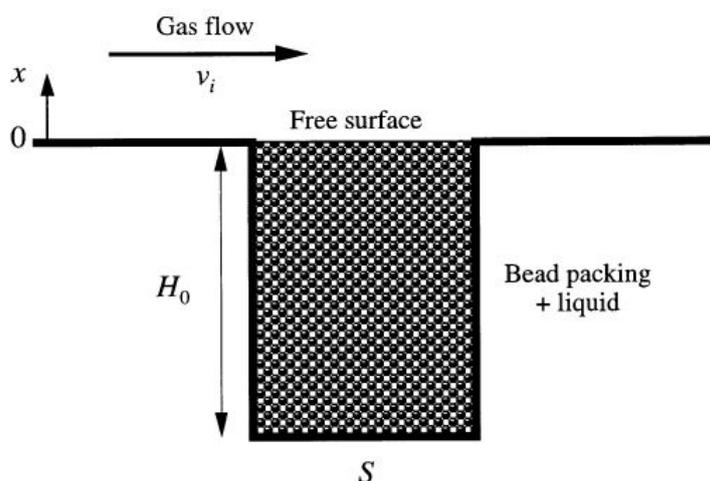


FIGURE 1.8 – Schéma de principe du séchage convectif d'un milieu poreux [16]

Ces modèles physiques partent du principe que chacun des régimes de séchage (section

1.12) est dicté par un mécanisme physique dominant, et de ce fait la vitesse de séchage pendant ce régime peut être bien cerné à travers ce mécanisme physique. Ainsi une estimation des vitesses caractéristiques du mouvement du liquide et de la vapeur d'eau dans le milieu poreux, et la comparaison de ces vitesses caractéristiques avec le taux de séchage global permet d'identifier les mécanismes physiques limitants dans chacune des phases du séchage.

### 1.2.2 Expression de la cinétique de séchage (taux de séchage)

En réalité le séchage se traduit par une perte d'eau de l'échantillon suite à l'évaporation. Comme nous considérons un séchage unidimensionnel (fig. 1.8), donc la direction du mouvement des molécules d'eau (en écoulement ou en diffusion, selon le régime de séchage) est perpendiculaire à la surface libre de l'échantillon. En conséquence, nous pouvons définir le taux de séchage  $V_d$  comme la masse d'eau  $M$  s'échappant de l'échantillon par unité de surface (S) libre et par unité de temps.

$$V_d = \frac{1}{S} \frac{dM}{dt} \quad (kg.m^{-2}.s^{-1}) \quad (1.10)$$

Comme l'eau dans l'échantillon est, soit sous forme de liquide, soit sous forme de vapeur :

$$M = \rho\Omega_L + \bar{n}\Omega_V \quad (1.11)$$

$\rho$  et  $\bar{n}$  sont respectivement la masse volumique liquide et de vapeur.  $\Omega_L$  et  $\Omega_V$  sont respectivement le volume de pores occupé par la phase liquide et la phase vapeur. Ces variables sont supposées être constantes et uniformes sur toute la hauteur de l'échantillon. Comme le volume total accessible à l'eau (le volume total des pores interconnectés) est constant :  $\Omega_L + \Omega_V = \Omega_0 = \text{constante}$ , l'expression du taux de séchage peut s'écrire comme suit :

$$V_d = -\frac{1}{S}(\rho - \bar{n})\frac{d\Omega_L}{dt} \approx -\frac{\rho}{S}\frac{d\Omega_L}{dt} \quad (\bar{n} \ll \rho) \quad (1.12)$$

Le volume occupé par l'eau peut-être déterminé en fonction de la porosité ( $\epsilon$ ) et de la saturation ( $\phi$ ) :

$$\Omega_L = \epsilon S \int_0^{H_0} \phi(x) dx = \Omega_0 \bar{\phi} \quad (1.13)$$

Et le taux de séchage peut, donc s'exprimer comme suit :

$$V_d = -\frac{M_0}{S} \frac{d\bar{\phi}}{dt} \quad (1.14)$$

$M_0$  est la masse totale d'eau dans l'échantillon lorsqu'il est complètement saturé.

Avec un suivi de la masse d'eau dans l'échantillon au cours du séchage, nous pouvons calculer le taux de séchage instantané à l'aide de l'équation (1.10). En revanche, avec l'équation (1.14) nous constatons que ce taux de séchage dépend de la quantité d'eau initiale de l'échantillon. Ceci peut entraver d'éventuelles études comparatives sur des échantillons de porosités différentes. C'est pour cela que dans la suite, le taux de séchage

calculé avec l'équation (1.10) sera normalisé par la quantité d'eau initiale de l'échantillon, soit :

$$\frac{d\bar{\phi}}{dt} = -\frac{1}{M_0} \frac{dM}{dt} \quad (1.15)$$

Cette nouvelle expression généralisée du taux de séchage est celle qui sera utilisée tout au long de notre étude, sauf indication contraire de notre part.

L'hypothèse de régime quasi-stationnaire citée plus haut, signifie qu'à chaque instant  $t$ , le taux de séchage peut être calculé en supposant que la distribution du liquide et de la vapeur dans l'échantillon reste invariante. En d'autres termes, pour chaque variation de la saturation  $\Delta\phi$ , la variation du taux de séchage qui en découle  $\Delta V_d$  reste négligeable devant le taux de séchage moyen :

$$\Delta V_d \ll V_d \quad (1.16)$$

### 1.2.3 Les régimes de séchage

Il est déjà bien établi dans la littérature [16, 18, 19] que le séchage des milieux poreux modèles se décompose en trois différents régimes. Ces régimes sont liés aux différentes variations du taux de séchage (section 1.2.2) au cours du temps. Ces régimes sont chronologiquement :

- **la *Constant Rate Period (CRP)*** : régime à taux de séchage constant ou régime funiculaire. Il est caractérisé par la présence d'un réseau de films liquides continus sur la hauteur de l'échantillon.
- **la *First Decreasing-Rate Period (FDR)*** : premier régime à taux de séchage décroissant. Il se caractérise par une rupture du réseau liquide près de la surface, qui se traduit par la présence d'un petit front sec d'épaisseur (constante dans le temps) au voisinage de la surface.
- **la *Second Decreasing-Rate Period (SDR)*** : second régime à taux de séchage décroissant ou régime pendulaire. Il se caractérise par une discontinuité du réseau de films liquides sur toute la hauteur de l'échantillon.

Les sections suivantes décrivent les mécanismes physiques qui régissent les trois régimes qu'on vient de décrire.

#### 1.2.3.1 La *Constant Rate Period (CRP)*

Ce régime se situe au tout début du séchage, lorsque la vitesse d'évaporation en surface est inférieure à la vitesse de remontée capillaire ( $V_e \ll V_c$ ). L'évaporation se fait alors à la surface de l'échantillon, et la capillarité entretient un flux continu d'eau pour approvisionner la surface.

Quand l'humidité relative de l'air est inférieure à 100%, l'eau passe de la phase liquide à la phase vapeur. Les molécules d'eau sous forme de vapeur diffusent dans l'air, et le déplacement moyen  $\Delta x$  d'une molécule d'eau, pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ , peut être exprimé comme suit :

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D\Delta t \quad (1.17)$$

$D$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, il dépend de la température :

$$D(T) = 2,2 * 10^5 \left( \frac{T}{273,15} \right)^{1,75} \quad (1.18)$$

$T$  est la température en Kelvin.

Le transport massique moyen des molécules d'eau  $\vec{j}$  dans l'air peut être calculé à l'aide de la loi de Fick :

$$\vec{j} = -D\Delta n \quad (1.19)$$

$n$  est la densité de vapeur d'eau dans l'air.

Quand l'eau s'évapore au niveau de la surface libre, l'air proche du liquide se sature en vapeur d'eau. Par contre, comme nous sommes en séchage convectif, cet air chargé en vapeur est évacué en permanence par la ventilation imposée en surface. Cette situation permet d'entretenir une épaisseur de diffusion constante  $\delta$  - épaisseur où le gradient de densité de vapeur est constant également

$$\Delta n = n_{sat} - n_{\infty} \quad (1.20)$$

$n_{sat}$  et  $n_{\infty}$  sont respectivement, la densité de vapeur saturante de l'eau dans l'air ambiant, et la densité de vapeur de l'eau dans le flux d'air sec ( $n_{\infty} = 0$ ).

Ici il ne s'agit pas de la couche limite cinématique mais de la couche limite liée à la vapeur d'eau. En revanche d'après l'hypothèse de Chilton-Colburn [20] pour un nombre de Lewis ( $Le$ )<sup>3</sup> proche de 1 nous avons une équivalence des trois différentes couches limites liées respectivement à la vitesse, à la température et à la vapeur. Pour l'air ambiant nous avons  $Le \approx 1$ , d'où la validité de cette hypothèse dans notre cas. Dans la littérature [21, 22] les expressions suivantes sont couramment utilisées pour déterminer l'épaisseur caractéristique de la couche limite liée à la vitesse.

- Écoulement laminaire :  $\delta = 4,92xRe^{-1/2}$
- Écoulement turbulent :  $\delta = 0,38xRe^{-1/5}$

Dans notre cas on a des valeurs de Reynolds assez faibles (eq. 1.21), donc nous sommes en régime laminaire :

$$Re = \frac{\rho U_{max} L}{\mu} \approx 50 \ll 2300 \quad (1.21)$$

$U_{max} = 10 \text{ m.s}^{-1}$  est la vitesse du flux d'air maximale qu'on peut imposer avec notre dispositif de séchage (Fig. 2.6),  $L = 3,5 \text{ cm}$  le diamètre du tube cylindrique contenant les billes,  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  la densité de l'air et  $\mu = 1,8 * 10^{-5} \text{ Pa.s}$  sa viscosité. Dans ce cas :

$$\delta = 4,92Re^{-1/2} \quad (1.22)$$

Par conséquent, le taux de séchage peut être exprimé comme suit :

$$V_e = -Dv_a \frac{n_{sat} - n_{\infty}}{\delta} = -Dv_a \frac{(n_{sat} - n_{\infty}) * Re^{1/2}}{4,92} \quad (1.23)$$

---

3. nombre sans dimension comparant la diffusivité massique avec la diffusivité thermique :  $Le = \frac{\alpha}{D}$ ,  $\alpha$  et  $D$  étant, respectivement, la diffusion thermique et la diffusion massique.

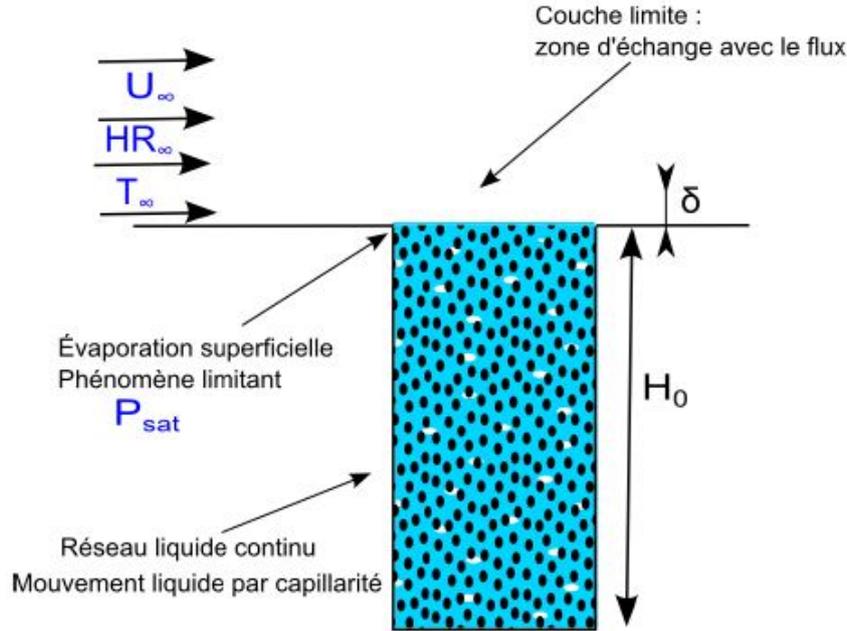


FIGURE 1.9 – Schéma de principe du premier régime de séchage

### 1.2.3.2 La *First Decreasing-Rate period (FDR)*

Ce régime correspond à la période où la vitesse de remontée capillaire ne suffit plus, pour assurer un débit suffisant pour équilibrer l'évaporation en surface ( $V_e \gg V_c$ ). Le front d'évaporation rentre alors dans le matériau sur une faible distance ( $d$ ) (Fig. 1.10) - cette distance est assez faible par rapport à la hauteur de l'échantillon, et est à peu près constante pendant toute cette période. Cette petite avancée du front d'évaporation diminue la vitesse d'évaporation et permet, à nouveau, à la remontée capillaire de l'équilibrer. Pendant cette période, la vitesse de séchage du système est égale à la vitesse de remontée capillaire (eq. (1.28)).

La vitesse de remontée capillaire à travers la matrice poreuse, peut être calculée à l'aide de la loi de Darcy [16] :

$$V_c = -\frac{K}{\mu} \nabla P_c \quad (1.24)$$

$\mu$  est la viscosité du liquide,  $K$  la perméabilité et  $P_c$  la pression capillaire.

$K$  est le produit de la perméabilité relative  $k_{rl}$ , liée à l'écoulement biphasique, et de la perméabilité intrinsèque  $K_i$ , liée aux propriétés intrinsèques de la matrice poreuse.

La perméabilité intrinsèque ( $K_i$ ) peut être calculée avec l'expression proposée par Kozeny-Carman [16] :

$$K_i = \frac{(1 - \epsilon)^3}{45\epsilon^2} R^2 \quad (1.25)$$

La perméabilité relative ( $k_{rl}$ ) peut être déterminée avec l'expression de Chatzis [23] :

$$K_{rl} = \left( \frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^3 \quad (1.26)$$

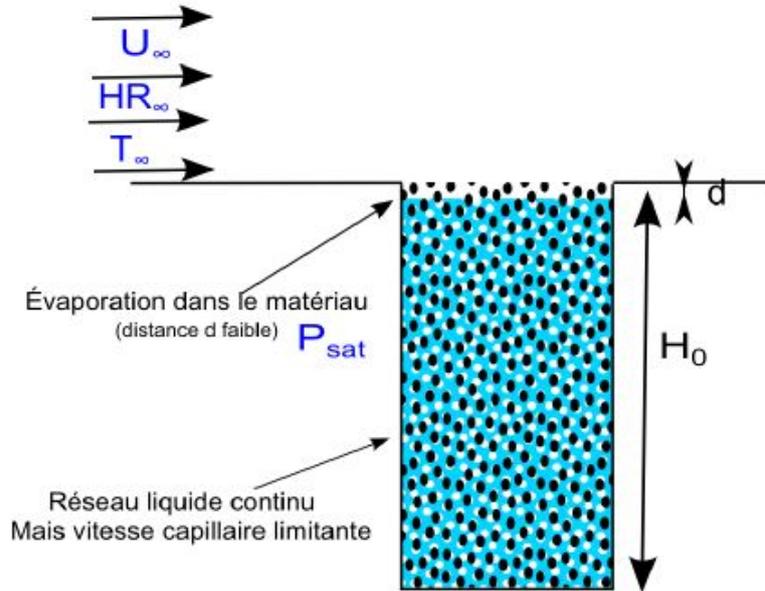


FIGURE 1.10 – Schéma de principe du second régime de séchage

$\phi_c$  est la saturation critique [24] - valeur de la saturation à partir de laquelle le réseau de films liquides perd sa connectivité. Elle marque le début du troisième régime. Il correspond à des saturations entre 0,1 et 0,3 [24].

La pression capillaire peut être exprimée comme suit [16] :

$$P_c = \frac{\beta \gamma_{lv}}{R} \quad (1.27)$$

$\gamma_{lv}$  est la tension de surface liquide-vapeur et  $\beta$  un paramètre égal au rapport entre la taille caractéristique des particules constituant la matrice poreuse sur la taille des pores caractéristiques. Pour un empilement de billes monodisperses, il peut être pris égal à 5 [16]).

Par conséquent, la vitesse de séchage lors du régime capillaire est donnée par :

$$V_d = - \left( \frac{\bar{\phi} - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^3 \frac{(1 - \epsilon)^3 \beta \gamma_{lv} R}{45 \epsilon^2 \mu_l H_0} \quad (1.28)$$

L'équation (1.28) montre qu'on a une décroissance cubique de la vitesse de séchage avec la saturation.

### 1.2.3.3 La Second Decreasing-Rate period (SDR)

Lorsque la saturation est trop faible, le réseau de films liquides se fracture et le gradient de pression capillaire ne peut plus assurer le transport de liquide vers la surface ( $V_e \gg V_c \gg V_e^*$ ). Par conséquent, le seul moyen de transport à la portée des molécules d'eau afin d'atteindre la surface libre est la diffusion. La vitesse de séchage du système est dans ce cas égale à la vitesse de diffusion des molécules d'eau à travers la matrice poreuse (Fig. 1.11).

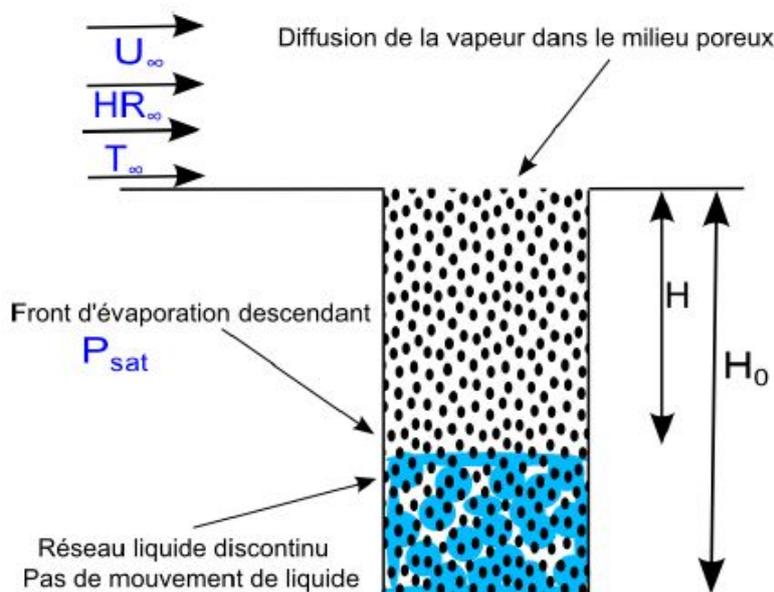


FIGURE 1.11 – Schéma de principe du troisième régime de séchage

Si on note  $V_e^*$  la vitesse de séchage du système pendant cette phase du séchage, pendant ce régime, nous avons  $V_c \ll V_e^*$ .

Le taux de séchage, égal à la vitesse de diffusion des molécules d'eau dans la matrice poreuse sur une distance  $H$ , peut être calculé à l'aide de la loi de Fick, soit :

$$V_e^* = \frac{f}{1 + f \frac{\delta}{H}} \frac{D(n_v - n_\infty)}{H} \quad (1.29)$$

$f = f(\phi, \epsilon, \tau)$ ,  $\tau$  étant la tortuosité et  $\epsilon$  la porosité.

Comme on considère que le milieu est complètement désaturé au dessus du front d'évaporation, l'expression suivante [25] peut être prise pour la tortuosité :

$$f = \frac{\epsilon}{\tau} \quad (1.30)$$

Généralement la tortuosité est prise égale à 1, une tortuosité importante revient à augmenter le chemin à parcourir pour les molécules d'eau et donc à diminuer le coefficient de diffusion.

Dans l'équation 1.29,  $H$  est déterminé par la condition de transition (voir figure 1.12), soit :

$$\frac{\phi_0}{\phi_0 - \bar{\phi}} = \frac{H_0}{H} \quad (1.31)$$

L'équation 1.31 nous permet de suivre la profondeur du front sec pendant le troisième régime.

$\phi_0$  est déterminé par la continuité de la saturation et du taux de séchage entre le régime capillaire et le régime diffusif, soit :

$$V_e^*(\bar{\phi}_t) = V_c(\bar{\phi}_t) \quad (1.32)$$



### 1.2.4 Transport d'ions

Dans le cas où la solution interstitielle contient des ions, ceux-ci diffusent dans l'eau avec un coefficient de diffusion  $D$  (à ne pas confondre avec le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau défini dans la section précédente). Ils sont entraînés par l'eau dans son mouvement, avec un flux (molaire) qui peut être exprimé comme suit [26] :

$$J = \theta(cU - D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (1.35)$$

$D_{eff}(= D\epsilon/\tau)$ ,  $U$ ,  $\theta$  et  $c$  étant, respectivement, le coefficient de diffusion effectif des ions dans l'eau, la vitesse d'écoulement de l'eau, la fraction volumique en eau et la concentration molaire des ions.

Le coefficient de diffusion effectif des ions, est le coefficient de diffusion dans l'eau pondéré d'un certain facteur (eq. (1.30)) tenant compte de la restriction du mouvement de diffusion imposée par la présence des parois du milieu poreux.

L'équation de conservation de la masse (eq. (1.36)) nous permet de déterminer la vitesse d'écoulement du fluide  $U$  en fonction de la vitesse d'évaporation  $V_d$  (conditions limites eq. (1.37)) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial (U\theta)}{\partial x} = 0 \quad (1.36)$$

$$U = \frac{V_d}{\theta H_0} (x - H_0) \quad (1.37)$$

L'évolution de la concentration ionique dans la solution peut être déterminée, aussi, à l'aide de l'équation de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial c\theta}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.38)$$

En combinant les équations (1.35) et (1.38), le transport des ions peut être décrit par une équation d'advection-diffusion :

$$\frac{\partial c\theta}{\partial t} = - \frac{\partial [\theta(D \frac{\partial c}{\partial x} - cU)]}{\partial x} \quad (1.39)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1.39) représente les effets de diffusion, et le second terme les effets d'advection. Ainsi, les ions ont tendance à être emportés par le fluide dans son mouvement suite aux effets d'advection. La diffusion quant à elle tend à répartir les ions de façon homogène sur la hauteur de l'échantillon.

La compétition entre les effets d'advection et de diffusion, peut être quantifiée à l'aide d'un nombre adimensionnel, le nombre de Péclet [26] :

$$P_e = \frac{UL}{D^*} \quad (1.40)$$

$L$  étant la longueur caractéristique de diffusion, égale à  $H_0$  (Fig. 1.9) dans notre cas.  
 –  $P_e \gg 1$  signifie que les effets d'advection l'emportent très largement sur les effets de diffusion, et par conséquent les ions sont emportés par le fluide dans son mouvement.

- $P_e \ll 1$  signifie que les effets de diffusion l'emportent très largement sur les effets d'advection, *i.e.* une répartition quasi-homogène des ions sur toute la hauteur de l'échantillon.

## 1.3 Séchage dans des pores modèles : tubes capillaires

Comme mentionné dans la section 1.2, le séchage des milieux poreux se déroule en trois étapes (régimes), dépendants des propriétés intrinsèques de la matrice poreuse et des conditions environnementales. Cependant, il a été récemment montré [27, 28] que ces régimes de séchage peuvent être reproduits avec des systèmes assez simples : capillaires à section rectangulaire. Ces systèmes, grâce aux films liquides piégés aux coins et aux forces capillaires, sont capables de reproduire de façon assez nette tous les mécanismes qui régissent le séchage des milieux poreux.

### 1.3.1 Régimes de séchage

Faire une expérience de séchage dans ce type de géométrie passe d'abord par une étape de préparation d'échantillon - étape qui s'avère cruciale pour la pertinence des résultats expérimentaux. En effet, initialement, le capillaire est saturé avec le fluide (par succion capillaire) et est fermé à l'une de ses extrémités. Il peut être maintenu suivant la verticale, dans ce cas les effets de gravité sont prépondérants [27], ou être disposé horizontalement, auquel cas les effets de gravité restent négligeables et seul les effets visqueux et capillaires sont à prendre en considération.

#### 1.3.1.1 Séchage d'un capillaire disposé verticalement

L'évaporation dans ce type de géométrie est caractérisée par l'invasion du coeur du tube par une phase gazeuse et la présence de *films* liquides piégés par capillarité au niveau des quatre coins du tube (Fig. 1.13).

La figure 1.14 montre une courbe de séchage type obtenue avec cette géométrie [28]. Il apparaît que celle-ci est similaire à celle obtenue pour les milieux poreux. Une analyse détaillée des résultats permet de distinguer trois régimes de séchage, et montre que l'évolution du taux de séchage pendant les trois régimes est étroitement liée à l'épaisseur des films d'eau.

Le taux de séchage lors du premier régime décroît très faiblement. Ceci peut être expliqué par le fait que pendant cette période, l'évaporation a lieu essentiellement au niveau des extrémités des films de liquide piégés au niveau des coins. Et comme pendant cette période on a une diminution de l'épaisseur des films de liquide aux abords de l'ouverture du tube en raison de la gravité, il en résulte une diminution du taux de séchage.

La transition entre le premier et le second régime coïncide [27] avec le début de la pénétration des extrémités des films d'eau vers le coeur du tube *i.e.* quand les extrémités des films d'eau se décollent des extrémités du capillaire et commencent à pénétrer dans le tube.

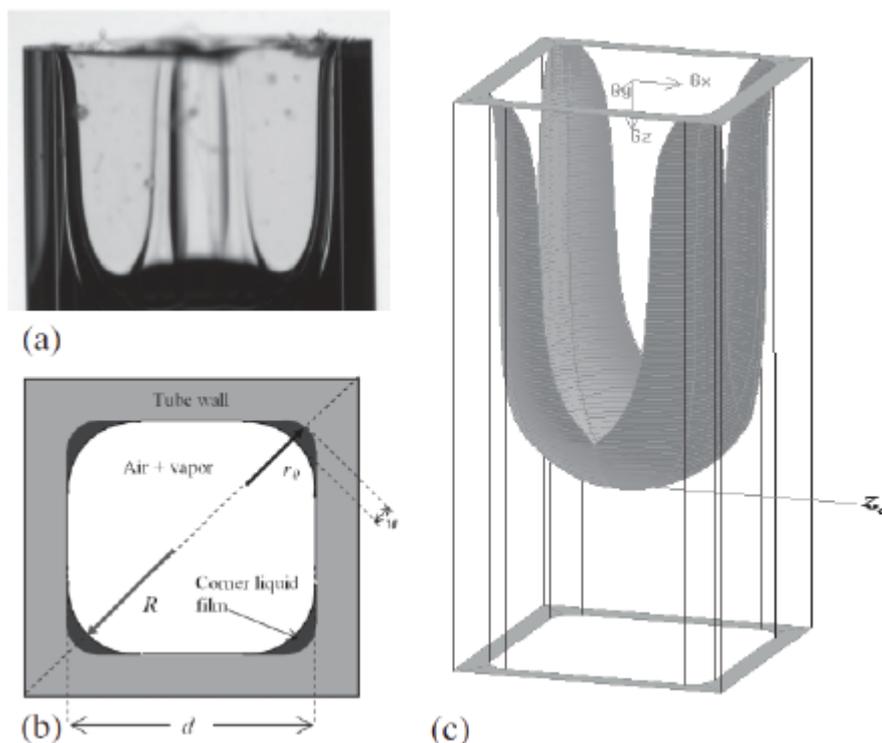


FIGURE 1.13 – (a) Photographie d'un tube de section carrée avec films liquides piégés au niveau des coins. (b) Schéma de la section du tube. (c) Résultats de simulation numérique de la forme de l'interface air/liquide [27].

La transition entre le deuxième et le troisième régime correspond à la période où la vitesse de progression des extrémités des films vers l'intérieur du capillaire est proportionnelle à la vitesse de progression du coeur du ménisque principal *i.e.*  $z_0 \propto z_f$ , avec  $z_0$  et  $z_f$  les positions respectives des extrémités de films d'eau et du coeur du ménisque principal. C'est un régime purement diffusif avec  $z_0 \propto \sqrt{t}$ . Ce régime peut aussi être observé dans le cas où les effets de gravité sont absents, et ceci seulement grâce aux effets visqueux.

### 1.3.1.2 Séchage d'un capillaire disposé horizontalement

Nous présentons des images représentatives des étapes du séchage dans la figure 1.15. L'interface eau/air rentre dans le coeur du tube au cours du temps, alors que l'eau reste au contact de la surface libre sur les deux bords (Fig.1.15.a). Avec l'évaporation de l'eau, un doigt d'air progresse dans le tube (Fig.1.15.b). La forme du doigt reste relativement constante avec un ménisque principal formant un demi-cercle de rayon  $r_c \approx 0,6$  mm, qui progresse à vitesse constante vers le coeur du capillaire. Le long des bords, le ménisque laisse deux films d'eau d'épaisseur constante  $w_0 \approx 0,4$  mm. La largeur du tube est  $W = 2$ mm, donc derrière le ménisque principal l'air occupe  $\frac{W-2w_0}{W} \approx 60\%$  de la section.

Quand le ménisque atteint le fond du tube, la saturation moyenne est d'environ 0,4. Ensuite, les deux films d'eau rétrécissent uniformément (Figs. 1.15.e-f). Lorsque les films deviennent très fins de l'ordre de  $100 \mu m$ , ils ne sont plus d'épaisseur uniforme, comme

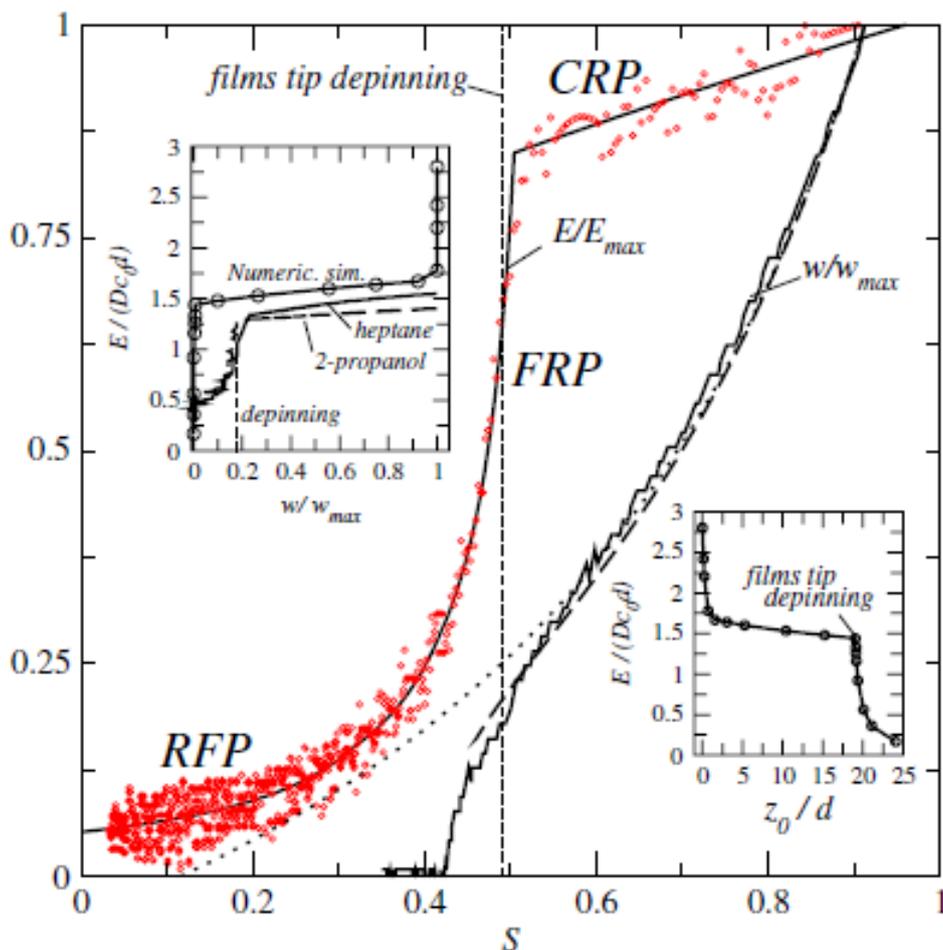


FIGURE 1.14 – Courbe de séchage d’un capillaire carré initialement saturé avec de l’heptane, disposé verticalement (fig. 1.13) : les points rouges représentent les données expérimentales et la courbe noire est fittées à partir de ceux-ci. (fig. 1.13). La courbe en pointillée représente l’évolution de l’épaisseur des films de liquide ( $w$ ) mesurée à une distance  $d$  de l’extrémité ouverte, normalisée par l’épaisseur initiale ( $w_{max}$ ). La sous-figure de droite représente l’évolution du taux de séchage en fonction de la profondeur du front sec  $z_f$ , en supposant que l’épaisseur et la progression des films de liquide vers l’intérieur ne sont dus qu’à la gravité. La sous-figure de gauche montre l’évolution du taux d’évaporation adimensionnel en fonction de l’épaisseur des films de liquide [27].

l’indique la flèche sur la figure 1.15.g.

La forme de l’interface reste très différente de celle observée dans la figure 1.13, mais elle reste quand même un état d’équilibre statique. Car nous avons à chaque instant, égalité entre la courbure du ménisque principal et celle du film épais (Fig. 1.16 et Eq. 1.41) :

$$\frac{1}{r_c} + \frac{1}{H_{max}} = \frac{1}{h} \quad (1.41)$$

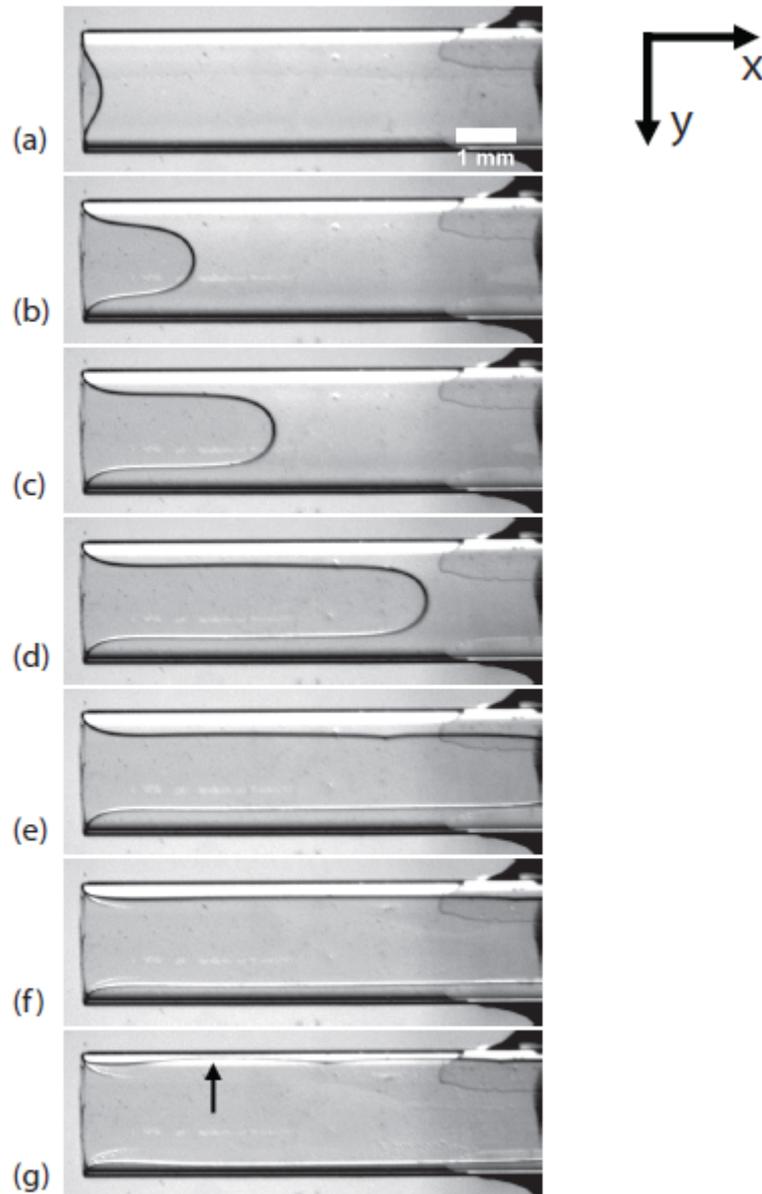


FIGURE 1.15 – Séquence d’images de séchage d’un capillaire initialement saturée avec de l’eau dionisée disposé horizontalement. (a) début de l’acquisition et après 17 (b), 34 (c), 68 (d), 103 (e), 137 (f) et 163 minutes de séchage. La flèche sur l’image (g) indique le début de la disparition du film épais [28].

La figure 1.17 montre la courbe de séchage obtenue avec ce type de géométrie.

Le séchage dans ce type de géométrie (Fig. 1.16) peut être décomposé en cinq phases dont deux à vitesse constante :

- d’abord, une phase où le taux de séchage diminue rapidement car l’interface s’éloigne de l’entrée du tube et forme un doigt,
- puis une phase où le doigt d’air progresse, en laissant derrière lui l’eau répartie dans

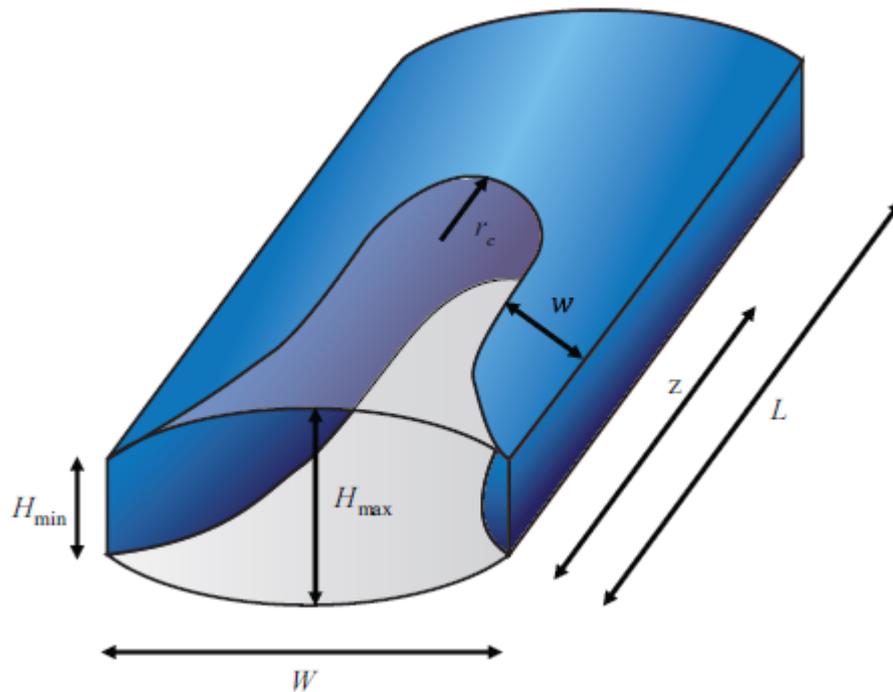


FIGURE 1.16 – Schéma au cours du séchage du tube capillaire de section pseudo-rectangulaire ouvert à une extrémité.  $L = 1$  cm;  $W = 2$  mm;  $H_{\min} = 95$   $\mu\text{m}$ ;  $H_{\max} = 115$   $\mu\text{m}$ . Les dimensions montrent que la section n'est pas exactement rectangulaire expliquant ainsi la forme inhabituelle des films d'eau [28].

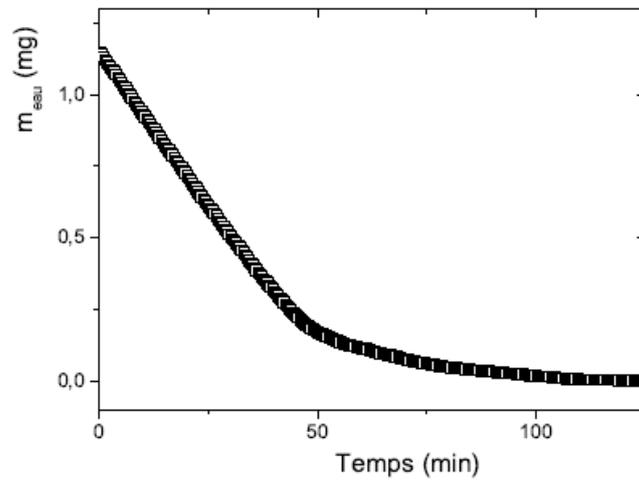
deux films épais, la pression capillaire, la forme de l'interface et le taux de séchage sont alors constants,

- ensuite une phase où les films d'eau rétrécissent et où l'interface à la surface libre évolue ce qui entraîne la baisse du taux de séchage,
- une phase qui vient quand les films deviennent très fins. Le taux de séchage atteint une valeur limite où les modifications de l'interface ont peu d'influence. Le taux de séchage reste constant,
- finalement la dernière phase où les effets visqueux deviennent dominants et conduisent à l'entrée d'un front sec qui réduit progressivement le taux de séchage.

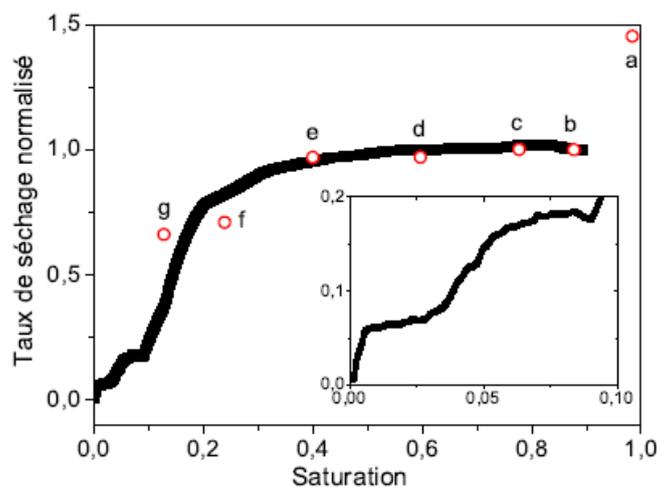
### 1.3.2 Transport d'ions

Le séchage dans un capillaire est assez représentatif de ce qui se passe à l'échelle du pore dans un milieu poreux. Contrairement au cas des capillaires circulaires, les capillaires polygonaux représentent assez bien les pores dans les milieux poreux. Ainsi, comme dans un milieu poreux nous avons les effets de gravité, les effets visqueux et les effets capillaires.

Le transport des ions lors du séchage dépend de la compétition entre les effets d'advection et les effets de diffusion, et par conséquent de la valeur du  $P_e$  (Fig. 1.40). Dans



(a) Courbe de séchage obtenue par ATG.



(b) Courbe de taux de séchage, obtenue à partir de la courbe de séchage.

FIGURE 1.17 – Séchage d’une solution d’eau dé-ionisée dans une capillaire rectangulaire (Fig. 1.16) disposée horizontalement [28].

les capillaires polygonaux, la présence des films d’eau au niveau des coins augmente énormément la vitesse de séchage (en comparaison avec les capillaires circulaires) et donne naissance à d’importants effets d’advection [29] ( $Pe > 1$ ). Ainsi la cristallisation a tendance à se produire au niveau des films d’eau, suite à une forte accumulation d’ions dans cette zone. En effet, les extrémités des films liquides, zones d’évaporation, constituent des endroits plus favorables à la cristallisation.

Des expériences de séchage de solution ioniques effectuées dans des capillaires montrent cet effet de cristallisation au niveau des extrémités des films d'eau (Fig.1.18).

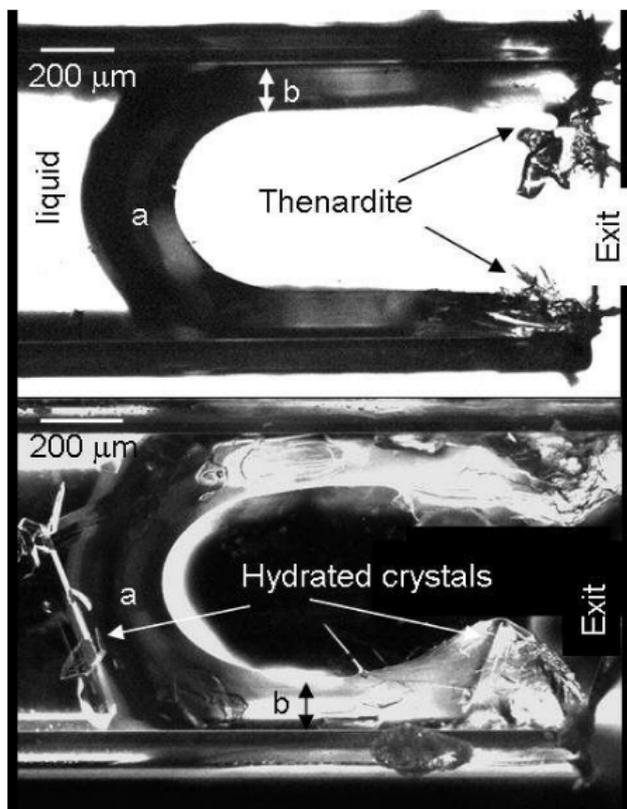


FIGURE 1.18 – Cristallisation au cours du séchage d’une solution de  $Na_2SO_4$  dans des capillaires à section carrée ( $800\mu m * 800\mu m$ ), avec une solution ionique de saturation  $S=1$  (figure de dessus), et  $S= 1,2$  (figure de dessous) [29]

En outre, il a été montré que la dynamique de la cristallisation (subfloreescence ou subfloreescence) dépend très largement des propriétés de surface de la phase cristalline [29]. Deux types de solutions ioniques soumises aux mêmes conditions de séchage peuvent donner des structures de cristallisation assez différentes (Figs. 1.18,1.19). Ces études montrent que c’est la combinaison d’effets liés au transport des ions (nombre de  $P_e$ ) et aux propriétés de surface qui conditionne la dynamique de la cristallisation des solutions ioniques dans les capillaires, et par extension dans les milieux poreux.

### 1.3.3 Transport de particules

#### 1.3.3.1 Particules rigides

Des expériences ont été réalisées dans des capillaires de géométrie rectangulaire (Fig. 1.16), initialement saturés avec des suspensions de Ludox<sup>4</sup> à différentes fractions volu-

4. La suspension de Ludox est constituée de billes de silice, monodisperse et relativement sphériques, de 20 nanomètres de diamètre et ayant une densité d’environ 2,45.

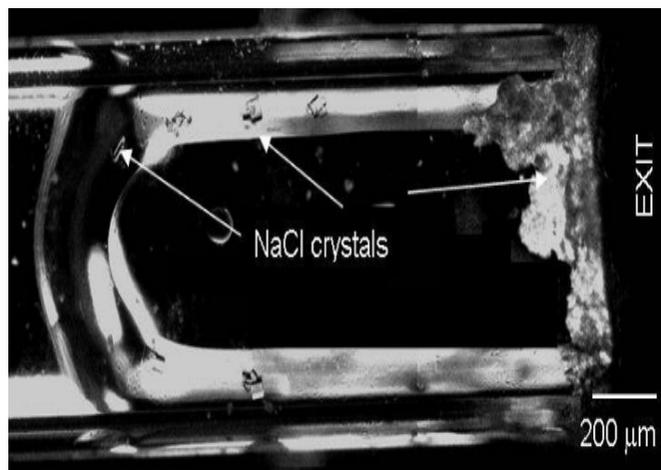


FIGURE 1.19 – Cristallisation d’une solution de NaCl au cours du séchage d’un tube capillaire ( $800\mu\text{m} * 800\mu\text{m}$ )[29].

miques  $\psi_0$ . La figure 1.20 montre les différentes étapes du séchage pour une suspension en Ludox d’une fraction volumique de  $\psi_0 = 5\%$ . Nous observons au début la formation d’un doigt d’air qui a une forme proche de celle observée pour de l’eau pure (paragraphe 1.3.1.2), et qui respecte les équilibres capillaires (Fig. 1.20). Après 55 minutes, une zone proche de l’entrée du tube se fracture. Cette région met en évidence la présence d’une zone compactée et partiellement fracturée, semblable à celle étudiée dans les travaux de E. Dufresne [12] et aux observations dans les milieux poreux [30]. Ici, on n’observe pas directement la région solide où les particules sont compactées, mais les fractures sont quand même nettement identifiables. Pendant que le ménisque principal progresse dans le coeur de l’échantillon, la zone fracturée s’accroît et conserve une épaisseur constante, légèrement plus petite que l’épaisseur des films liquides  $w$ . Après 120 minutes, le ménisque atteint le fond du tube et les films d’eau rétrécissent, alors la contribution incrémentale de la zone fracturée est également plus fine. A la fin de l’expérience, les particules ont été globalement transportées vers l’entrée du tube, elles se répartissent principalement dans deux films d’épaisseur constante sur les deux bords du tubes. Dans une seconde partie plus loin de l’entrée du tube, le dépôt a une épaisseur décroissante. Sans tenir compte des fractures, le dépôt de Ludox occupe 10% de l’aire de l’image du tube, or la fraction volumique initiale est  $\psi_0 = 5\%$ , les particules sont donc compactées à une fraction volumique de  $\psi_m \approx 50\%$ .

De façon analogue à l’analyse de la cinétique de séchage observée dans les milieux poreux suite à l’accumulation des particules de Ludox aux abords de la surface [30], le séchage dans un tube peut être compris comme le couplage entre l’augmentation de la distance de diffusion de la vapeur d’eau et la progression d’un front de compaction de particules (Fig. 1.21). En effet pour des fractions volumiques  $\psi_0 < 20\%$ , les particules sont advectées par l’écoulement du fluide et se compactent à une fraction volumique  $\psi_m \approx 60\%$ , tandis qu’en profondeur la fraction volumique reste invariante.

Nous nous intéressons à la période où le ménisque progresse dans le tube (Fig. 1.21.b). Dans ce cas, l’épaisseur des films liquides  $w$  est constante, ce qui simplifie le mécanisme

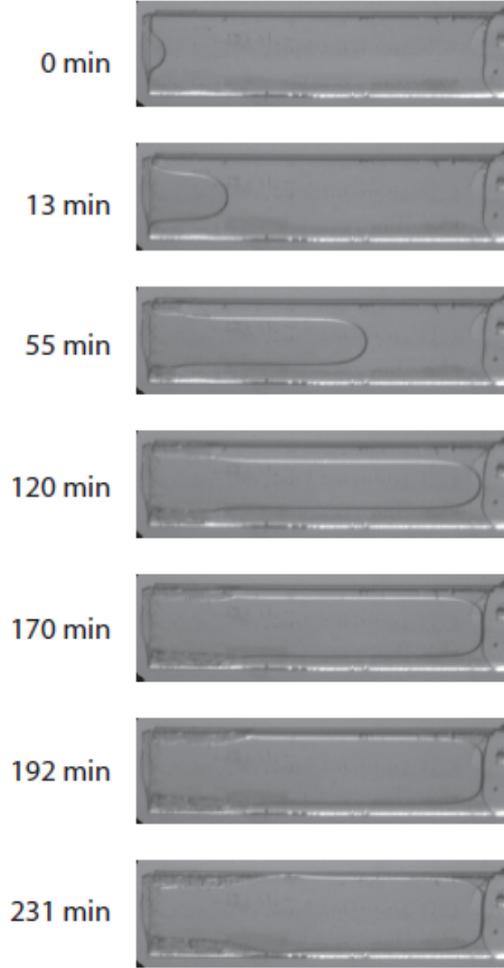


FIGURE 1.20 – Séquence d’images du séchage d’un tube (Fig. 1.16) initialement saturé de suspensions de Ludox à  $\psi_0 = 5\%$ . Le temps de séchage est indiqué à gauche de chaque image [28].

par rapport aux milieux poreux où la saturation en dessous du front de compaction  $\tilde{\varphi}$  diminuait uniformément. Ici la fraction de liquide au niveau du front de compaction est constante  $\frac{2w}{W} \approx 60\%$ . Le front de compaction peut être considéré comme un milieu poreux constitué de grains de Ludox ( $a=10 \text{ nm}$ ). Cela nous permet de considérer que le séchage est dominé par l’évaporation de la vapeur d’eau au niveau du front de compaction et sa diffusion jusqu’à l’atmosphère extérieur à une distance  $z + \delta$ , soit :

$$V_d = \frac{D\epsilon(n_{sat} - n_\infty)}{\delta + z} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{W - 2w}{W} \quad (1.42)$$

Or [28]

$$z = \sqrt{2At + \delta^2} - \delta \quad \text{avec} \quad A = \frac{\psi_0}{\psi_m - \psi_0} \frac{W - 2w}{2w} \frac{D\epsilon(n_{sat} - n_\infty)}{\rho_0} \quad (1.43)$$

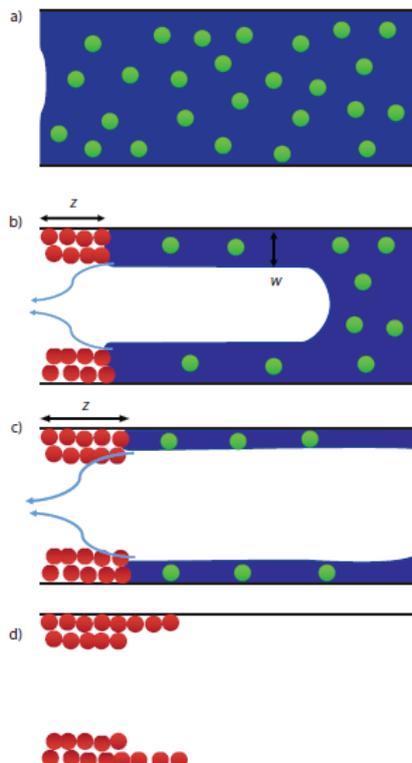


FIGURE 1.21 – Schéma du mécanisme de transport de particules au cours du séchage dans un tube. Les particules vertes sont libre de mouvement dans le fluide alors que les particules rouges sont immobiles dans la zone compactée. Initialement (a), les particules sont dispersées uniformément dans le milieu et le fluide sature complètement le tube. Quand le séchage commence, les particules s’accumulent au niveau de la surface libre (b), et le front de compaction  $z$  progresse en ne remplissant que les films liquides d’épaisseur  $w$ . L’eau s’évapore au niveau du front de compaction, ce qui provoque une baisse significative du taux de séchage car la vapeur deau diffuse sur une longueur croissante ( $z + \delta$ ) avec le temps (flèches en (b)). Quand le ménisque principal atteint le fond du tube (c), les films liquides rétrécissent et la compaction des particules se fait sur un épaisseur réduite. A la fin du séchage (d), la zone compactée a une distribution de particules constante près de la surface et qui diminue avec la profondeur [28].

Le taux de séchage et la perte de masse se déduisent des trois précédentes équations et s’expriment comme suit [28] :

$$V_d = \frac{Dw(n_{sat} - n_\infty)}{\sqrt{2At + \delta^2}} \quad \text{et} \quad \Delta m = \frac{Dw(n_{sat} - n_\infty)}{A\rho_0}(\sqrt{2At - \delta^2} - \delta) \quad (1.44)$$

La figure 1.22 compare les résultats du modèle avec les valeurs expérimentales [28].

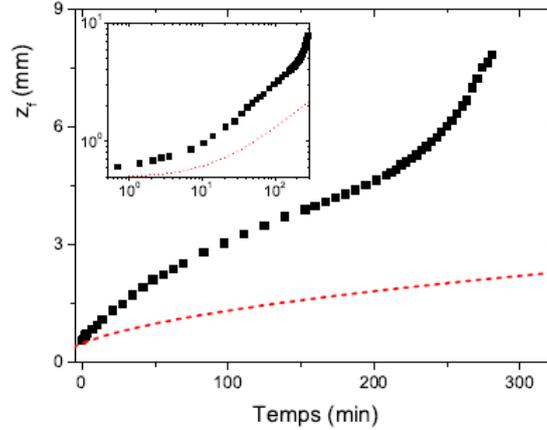


FIGURE 1.22 – Position du front de compaction  $z$  en fonction du temps pour un tube initialement saturé d'une suspension de Ludox à  $\psi_0 = 10\%$  (série d'images dans la figure 1.20). La ligne pointillée rouge correspond au modèle de transport de l'équation (1.43) [28].

### 1.3.3.2 Particules molles

Des études ont aussi été réalisées sur le séchage de particules molles dans les capillaires rectangulaires, notamment dans la thèse de E. Keita [28]. Les suspensions de particules molles qu'il a utilisé sont des suspensions de microgels de poly(N-isopropylacrylamide-co-acide acrylique).

Les microgels sont des polymères liés chimiquement et formant des amas monodisperses de l'ordre du micromètre. Les interactions entre particules sont bien contrôlées et la fraction volumique de la suspension peut être facilement établie. De plus leur rigidité peut être changée par la densité de liaisons chimiques, et leur déplacement individuel peut être suivi par un marquage fluorescent.

Les tubes sont saturés avec des suspensions de microgels de fraction volumique  $\zeta$ . Les résultats de l'expérience de séchage sont représentés sur la figure 1.23. Dans un premier temps, nous observons un doigt d'air qui se forme comme pour le tube saturé par de l'eau pure. A partir de 84 minutes, les films d'eau ne sont plus d'épaisseur constante, mais très fins près de l'entrée du tube. La forme de l'interface reste semblable à celle pour de l'eau pure dans sa majorité. Tout se passe comme si les équilibres capillaires étaient entièrement respectés à partir d'une position variable dans le temps. Lorsque le ménisque principal atteint le fond du tube, les films rétrécissent. Après le séchage total, les microgels secs sont comprimés et occupent un volume résiduel très faible. Toutefois un dépôt solide est visible à l'entrée du tube.

La compaction des microgels est très différente de celle des particules rigides, où l'aggrégation à une fraction volumique d'environ 60% crée un solide dont le volume changera peu. Au contraire les microgels peuvent se compacter à des fractions volumiques  $\zeta > 1$ .

Cette augmentation de  $\zeta$  correspond à la diminution de l'épaisseur du film  $w$  : plus  $\zeta$  est grand et plus le film est fin et  $w$  est petit. A une position donnée, le nombre de particules est proportionnel à  $\zeta * w$ . La figure 1.24 montre que  $\zeta * w$  est constant dans la zone

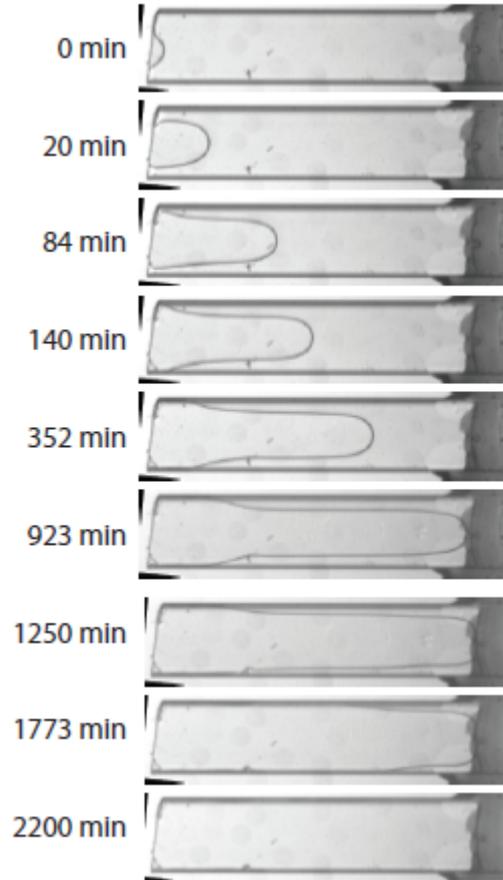


FIGURE 1.23 – Séquence d’images de séchage d’un tube initialement saturé par une suspension de microgels de fraction volumique initiale  $\zeta_0 = 0,49$ . Le temps de séchage est indiqué à côté de chaque image [28].

compactée. Ainsi, la suspension compactée ne se déplace plus suivant l’axe du tube, mais se comprime suivant la direction  $y$  en diminuant l’épaisseur  $w$ . La forme de l’interface dépend de la compaction de la suspension. L’équilibre capillaire conduisait l’interface eau/air dans le cas de l’eau pure à maintenir une épaisseur constante, ici l’épaisseur  $w$  du film n’est pas constante donc les équilibres capillaires ne sont pas respectés.

La principale perte de masse d’eau se traduit par une avancée du ménisque principal, ainsi la vitesse de séchage est proportionnelle à la vitesse de progression du ménisque principal  $\frac{dz_0}{dt}$ . En considérant que la zone très concentrée ne contribue pas au séchage, l’évaporation a lieu à une distance  $z_d$  de l’entrée du tube et le taux de séchage devrait être proportionnel à la longueur de diffusion, soit :

$$V_e \propto \frac{1}{z_d + \delta} \quad (1.45)$$

La figure 1.25 met bien en évidence cette proportionnalité. En outre, la région de transition entre les microgels très concentrés et la suspension initiale se situe à une taille  $z_c$  également proportionnelle à  $z_d$ .

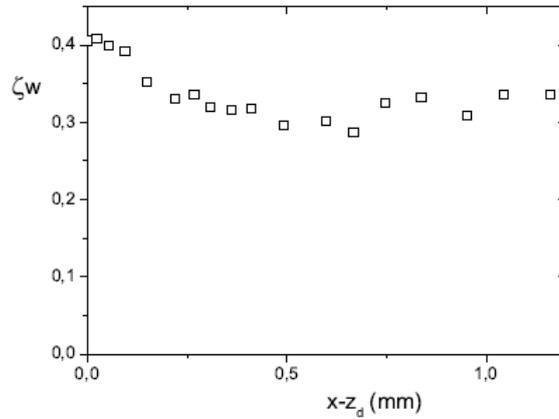


FIGURE 1.24 – Distribution de particules  $\zeta^*w$  dans la zone compactée, pour une suspension de microgels de fraction volumique  $\zeta_0 = 40\%$  [28].

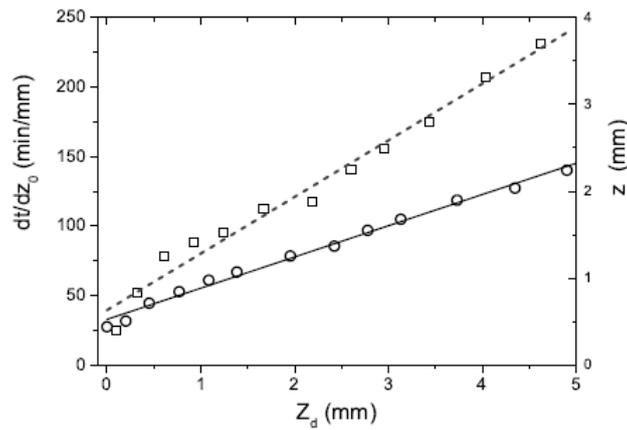
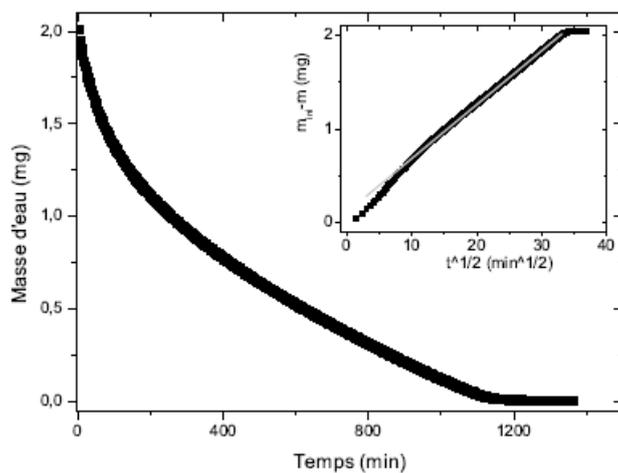
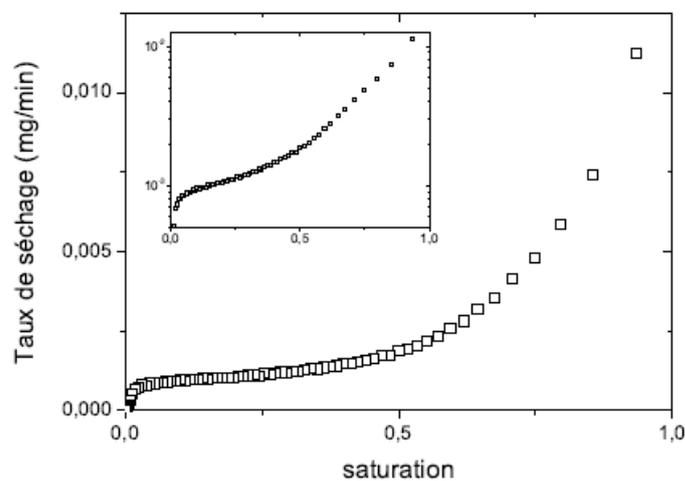


FIGURE 1.25 – Inverse de la vitesse d’avancée du ménisque principal en fonction de  $z_d$  (carrés et axe de gauche) et taille de la région compactée  $z_c$  (cercles et axe de droite) en fonction de la position  $z_d$  pour un tube initialement saturé d’une suspension de microgels  $\zeta_0 = 40\%$ . Les lignes sont les fits linéaires [28].

La figure 1.26 montre une courbe de séchage d’une suspension de particules molles. La cinétique de séchage dans le tube correspond à une perte de masse en racine du temps ce qui est très proche de celle dans le milieu poreux modèles [28]. Ainsi les résultats de cette partie peuvent être utilisés pour interpréter les résultats obtenus lors du séchage des microgels dans les milieux poreux modèles (Fig. 1.26).



(a) Courbe de séchage obtenue par ATG.



(b) Courbe de taux de séchage, obtenue à partir de la courbe de séchage.

FIGURE 1.26 – Séchage d’une suspension de microgels dans une capillaire rectangulaire  $\zeta_0 = 40\%$  disposée horizontalement [28].

### 1.4 Structure de la thèse

Dans ce travail de thèse nous étudierons les mécanismes de séchage du plâtre. La prise du plâtre fait intervenir une réaction chimique de courte durée (moins d'une heure) et donne naissance à un seul type d'hydrate ( $CaSO_4, H_2O$ ), ce qui fait du plâtre un matériau idéal pour l'étude du séchage des liants hydrauliques utilisés en tant que matériaux de construction.

Notre étude commence d'abord pour une étape d'analyse des différents phénomènes physiques qui entrent en jeu lors du séchage des milieux poreux. Pour ce faire, nous allons utiliser des milieux poreux modèles et des pores modèles pour avoir des informations suffisamment nettes sur les mécanismes du séchage.

Notre démarche expérimentale s'articulera sur deux axes :

- d'une part une approche macroscopique, où il s'agira d'étudier le séchage à travers des grandeurs macroscopiques. Celles-ci pouvant être sa masse, sa saturation en eau, etc.,
- d'autre part une approche microscopique, où il sera question de suivre le séchage avec des informations locales telles que la distribution en eau (profils en eau) et/ou la répartition des ions dans l'échantillon au cours du séchage.

Dans le chapitre II, nous présenterons les différents matériaux, la préparation des échantillons, les techniques expérimentales et les instruments de mesures utilisés dans ce travail.

Ensuite vient une étape de présentation de nos résultats : nous présenterons par niveau de complexité, en partant du pore modèle, en passant par le milieu poreux modèle, pour enfin finir par le cas du plâtre.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats de séchage dans des tubes capillaires, qui feront office de pores modèles. Ces résultats concernent le séchage de solutions d'eau distillée et d'eau gypsée dans des capillaires ayant des propriétés de surface différentes. Ces résultats seront utilisés dans notre démarche de compréhension des effets de la cristallisation sur la cinétique de séchage.

Dans le chapitre IV, nous présenterons les résultats de séchage dans des milieux poreux modèles, avec comme milieux poreux des empilements de billes de verre. Les expériences qui seront menées dans cette partie, nous permettront de comprendre certains aspects du séchage de solutions d'eau pure en milieu poreux, et comment la présence d'ions peut en changer la dynamique.

Dans le chapitre V nous étudions le cas du séchage du plâtre. Notre démarche sera consolidée par des moyens et techniques d'observation non-destructives à l'échelle microscopique. Celles-ci nous permettront d'avoir des informations quantitatives sur le changement de la cinétique de séchage induit par la présence des ions en solution. Ces nouvelles informations, ajoutées à celles obtenues sur les milieux poreux modèles et les pores modèles, nous permettront de proposer une explication du phénomène de ralentissement du séchage du plâtre et de mettre en place un modèle physique pour prédire sa cinétique.



# Chapitre 2

## Matériaux et techniques expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Matériaux</b>	<b>42</b>
2.1.1	Plâtre	42
2.1.1.1	Préparation	42
2.1.1.2	Microstructure	43
2.1.2	Eau "gypsée"	44
2.1.3	Tensioactifs	45
2.1.4	Milieux poreux modèles	46
2.1.4.1	Empilement de billes de verre	46
2.1.4.2	Billes de verre frittées	46
2.1.4.3	Tubes capillaires	47
<b>2.2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>48</b>
2.2.1	Mesures macroscopiques	49
2.2.2	Mesures microscopiques	52
2.2.2.1	Relaxation Magnétique Nucléaire du proton ( <i>RMN</i> $^1H$ )	52
2.2.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	62
2.2.2.3	Microtomographie aux rayons X ( $\mu$ -CT)	63
2.2.2.4	Microscope optique	64

---

Dans ce chapitre nous présenterons tous les matériaux et techniques expérimentales qui seront utilisés au cours de ce travail.

Dans la première partie, nous montrerons les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de nos matériaux et de nos échantillons. Nous caractériserons aussi nos différents matériaux.

Dans la deuxième partie, nous ferons une présentation des techniques expérimentales utilisées et des moyens de traitement de données mise en place pendant ce travail.

## 2.1 Matériaux

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des matériaux réels et des matériaux modèles.

Comme matériau réel, nous avons le plâtre, et comme matériaux modèles nous avons utilisé des empilements de billes de verre (pour les observations à l'échelle macroscopique) et des tubes capillaires (pour les observations à l'échelle du pore).

### 2.1.1 Plâtre

Le plâtre utilisé est un plâtre de type  $\beta$ , provenant de l'usine de Vaujours du groupe Saint-Gobain, avec une pureté (en hémihydrate) supérieure à 95%. Les impuretés sont essentiellement constituées d'argile.

La surface spécifique est de  $7500 \text{ g/m}^2$  (déterminé au Test de Blaine) et la granulométrie des grains est entre 10 et  $20 \mu\text{m}$ . Il est très peu sensible à l'éventement<sup>1</sup> [2], ce qui permet d'avoir une très bonne reproductibilité de nos expériences.

#### 2.1.1.1 Préparation

Les propriétés mécaniques du plâtre final dépendent très largement des conditions de préparation de la pâte. Ainsi pour assurer une très bonne reproductibilité de nos expériences, nous avons gardé le même mode de préparation pour tous nos échantillons tout au long de ce travail. La même quantité d'hémihydrate (40g) est toujours utilisée, et ce, pour chaque rapport de gâchage. Pour le gâchage, nous avons toujours utilisé de l'eau distillée, la quantité ajoutée dépend du rapport de gâchage visé. Le rapport de gâchage (E/P) est le rapport massique entre la quantité d'eau distillée ajoutée et de la quantité de plâtre utilisée au départ, soit :

$$\frac{E}{P} = \frac{M_{eau}}{M_{platre}} = \frac{V_{eau}}{V_{platre}} \frac{1}{d} \quad (2.1)$$

$d$  étant la densité du gypse,  $d \approx 2.3$ . Nous avons travaillé avec les rapports de gâchage respectifs de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 et 0,9. Nous n'avons pas pu descendre à des rapports de gâchage plus faibles que 0,5, car en dessous de cette valeur le malaxage devient très difficile, rendant l'homogénéité de la pâte quasi-impossible. Nous n'avons pas pu, non plus, monter à des rapports de gâchage supérieurs à 0,9, car au-delà la sédimentation est inévitable.

---

1. altération suit à un contact permanent avec l'air

Nous avons utilisé le protocole de mélange suivant [3] pour la préparation de nos pâte de plâtre :

- le plâtre est d'abord saupoudré dans l'eau en 30 secondes, en veillant à éviter l'incorporation de bulles d'air,
- on laisse ensuite reposer le mélange pendant une minute, afin que toute la poudre soit en contact avec l'eau,
- puis on malaxe pendant 30 secondes, en faisant 30 mouvements hélicoïdaux avec une spatule,
- on laisse reposer la pâte pendant 30 secondes,
- on répète le malaxage pendant 30 s, comme précédemment.

La pâte obtenue est introduite dans des moules, dont la géométrie dépend de l'essai à réaliser (cylindre :  $\phi = 3.5\text{cm}$ ,  $H = 4\text{cm}$  ;  $\phi = 4\text{cm}$ ,  $H = 1\text{cm}$  ou  $\phi = 1\text{cm}$ ,  $H = 1\text{cm}$ ). Immédiaement après le remplissage du tube, l'expérience de séchage est lancée.

### 2.1.1.2 Microstructure

Nous avons réalisé des mesures d'imagerie sur la structure finale d'un plâtre préparé avec un rapport de gâchage de 0,8 (E/P=0,8). L'observation au MEB (microscope électronique à balayage (§ 2.2.2.2)) (fig. 2.1) nous permet de déceler une structure sous forme d'aiguilles de gypse enchevêtrées, dont les dimensions sont de l'ordre d'une dizaine de microns.

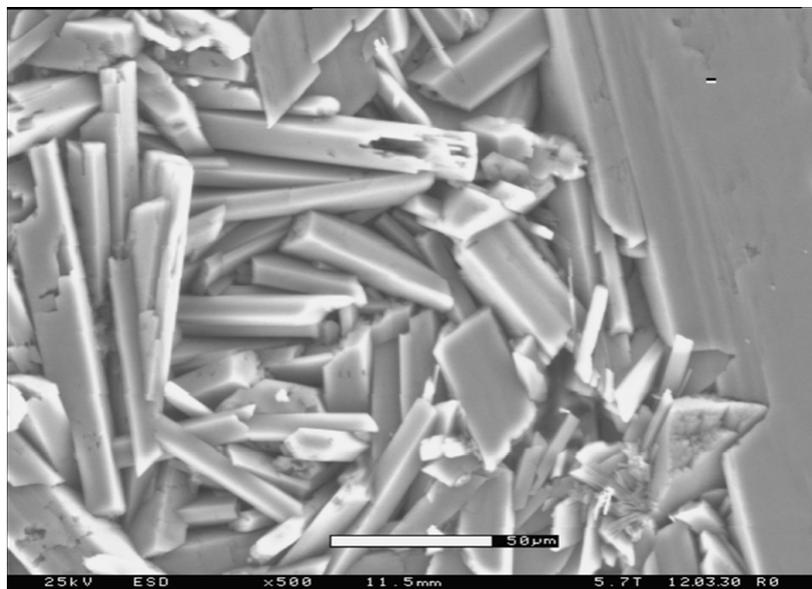


FIGURE 2.1 – Image MEB de la microstructure d'un plâtre sec préparé avec un rapport de E/P = 0.8

Des expériences complémentaires à l'aide d'un porosimètre à mercure, nous ont permis d'avoir des informations précises sur la porosité. Le principe consiste à injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux de l'échantillon sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petits que

la pression exercée est élevée, selon la loi de Laplace. Notre porosimètre fonctionne dans une gamme de pression variant de 0 à 200 MPa, ce qui permet d'étudier des milieux poreux avec des tailles de pores caractéristiques entre 200 et 0,006  $\mu\text{m}$ . Ces mesures nous montrent que le plâtre a une distribution bi-modale de tailles de pores, avec des tailles de pores caractéristiques respectives de 0.1 et 2 microns (Fig. 2.2).

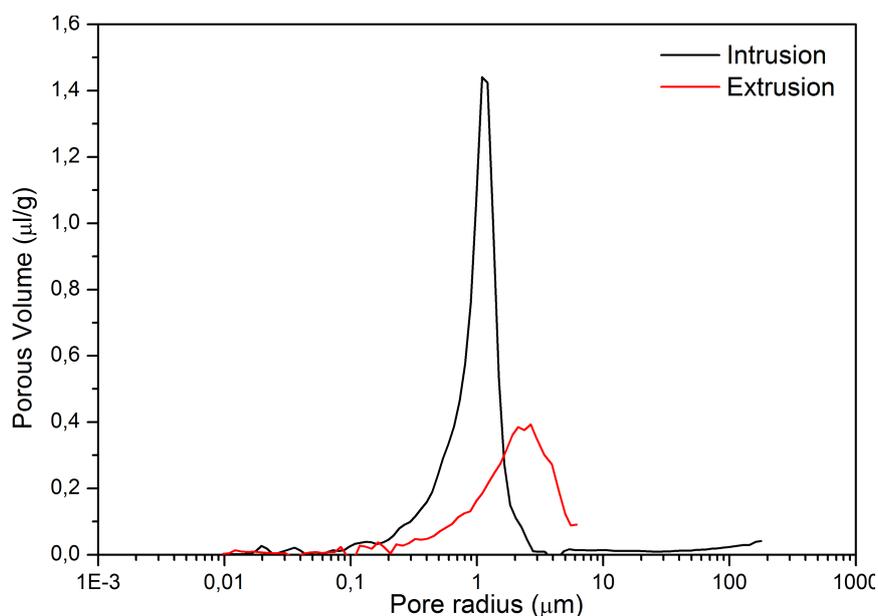


FIGURE 2.2 – Distribution des tailles de pores d'un plâtre sec avec un rapport de gâchage  $e/p = 0.8$ .

D'un autre côté, la microstructure finale du plâtre dépend très largement du rapport de gâchage  $E/P$ . En faisant varier cette dernière, la porosité varie en conséquence (Tab. 2.1).

Rapport E/P	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Porosité (%)	36	44	51	55	58	60	61

TABLE 2.1 – Variation de la porosité d'un plâtre sec, en fonction du rapport de gâchage, déterminée au porosimètre mercure [3]

Le tableau 2.1 montre qu'avec des rapports de gâchage assez faibles, la porosité finale du plâtre reste relativement élevée : c'est ce qui lui confère ses qualités d'isolation thermo-acoustiques remarquables. En effet l'importante quantité d'air, piégée au niveau des pores, contribue énormément à l'atténuation des ondes thermiques et acoustiques (même principe que le double vitrage).

### 2.1.2 Eau "gypsée"

Comme déjà décrit dans la section 1.1.2.3, la prise du plâtre est la succession de deux mécanismes réactionnels : la dissolution et la cristallisation. A la fin de cette réaction

chimique, nous avons une solution interstitielle saturée en gypse [3], appelée "eau gypsée" <sup>2</sup>.

Afin d'identifier l'impact de la nature ionique de la solution interstitielle sur la cinétique de séchage, nous avons procédé à la synthèse de l'eau gypsée. Celle-ci se prépare en mélangeant 100 g de plâtre (*hémihydrate*) avec 1 litre d'eau distillée, et en laissant reposer le mélange ainsi formé pendant 36 heures, afin de s'assurer de la saturation de la solution ionique et de sa stabilité chimique. Le taux de dissolution du gypse dans l'eau peut être pris égal à  $j \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  [31], sachant que la surface spécifique de nos poudres d'hémihydrate est de  $7500 \text{ g.m}^{-2}$ , après calcul nous avons un taux de dissolution de 118g/h pour un 1kg de gypse en solution.

D'un autre côté, la limite de solubilité du gypse à température ambiante est de 2,65 g/L (fig. 1.2), on s'assure ainsi d'avoir totalement saturé notre solution en gypse, au bout de 3 heures.

Cette solution présente le double avantage de ne pas dissoudre la matrice poreuse (constituée de gypse), et d'être représentative de la solution qui sature le plâtre à la fin des réactions d'hydratation.

### 2.1.3 Tensioactifs

Comme nous travaillons avec de l'eau gypsée qui est une solution ionique constituée d'ions de sulfate et de calcium, nous utiliserons des tensioactifs non ioniques pour éviter d'éventuelles interactions de ceux-ci avec les ions déjà en solution. Cela nous permettra de dissocier les effets liés à la présence des tensio-actifs, aux effets liés à la présence des ions en solution.

Ici, les tensioactifs sont utilisés pour changer la mouillabilité de la solution d'eau gypsée, afin de déterminer l'impact de la mouillabilité sur la cinétique de séchage.

Les tensions actifs utilisés dans ce travail peuvent être classés en deux catégories en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophiles et hydrophobes de la molécule :

- *tensioactifs à liaison ester (R-CO-O-R')* : c'est un agent tensioactif non ionique très utilisé en chimie et en biologie. Il est connu sous le nom de *Tween 20* ou *Polysorbate 20* (Fig. 2.3). C'est un tensioactif non toxique et comestible, avec une concentration micellaire critique de  $8.04 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à 21 °C. Il présente aussi l'avantage d'être très soluble dans l'eau.

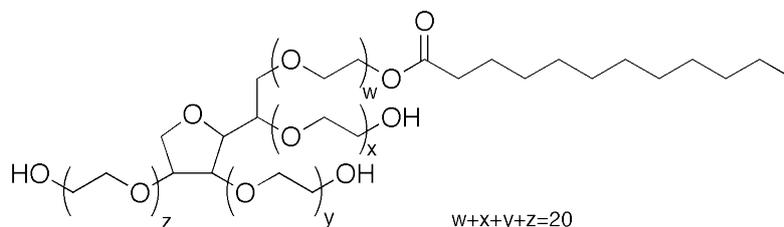


FIGURE 2.3 – Chaîne d'une molécule de polysorbate

2. L'eau qui a solubilisé du gypse était nommée par les anciens chimistes eau séléniteuse, ou autrefois "eau de lune" dans la tradition médiévale des plâtriers

- *tensioactifs à liaison éther (R-O-R')* : nous avons utilisé un polyéthylène glycol ou **PEG** avec une masse molaire moyenne de 4400 g/mol (*PEG 4400*). Nous utilisons du PEG liquide qui présente la particularité d'être soluble dans l'eau en toutes proportions. Sa structure se présente comme suit :



Nous avons mélangé chacun de ces tensio-actifs à notre solution d'eau gypsée selon dosage de 3,3 g/L. Ce mélange est utilisé comme solution saturante dans les tubes capillaires, présentés dans le paragraphe précédent. Des expériences de séchage seront menées dans ces géométries pour étudier l'impact de l'ajout des tensio-actifs sur la cinétique de séchage de solutions d'eau gypsée.

## 2.1.4 Milieux poreux modèles

L'utilisation de ces milieux nous permettra de comprendre l'origine des mécanismes physiques du séchage à l'échelle macroscopique (empilement de billes de verre, billes de verre frittées) et à l'échelle microscopique (tubes capillaires).

### 2.1.4.1 Empilement de billes de verre

Nous avons réalisé des expériences de séchage avec des empilements de billes de verre en borosilicate de *CVP Abrasif Broyage (France)*. Ce sont des billes polydisperses avec une granulométrie entre 45 et 90  $\mu m$ , de taille moyenne 65  $\mu m$ . Afin d'avoir un meilleur signal RMN il est important d'éliminer certaines substances paramagnétiques susceptibles d'être présentes à la surface de ces billes. Elles sont donc nettoyées avant chaque utilisation. Le nettoyage se fait en les immergeant dans un bain à ultrasons pendant une trentaine de minutes, puis en faisant passer l'ensemble à travers un tamis de mailles inférieures à 45  $\mu m$  (pour récupérer toutes les billes en tant que *retenu*, tandis que le *tamisat* n'est constitué que d'eau et d'impuretés). A la fin de cette étape, les billes sont séchées à l'étuve pendant 24 heures à 100°C. A la sortie de l'étuve les billes sont refroidies à température ambiante pendant 2 heures.

Ces billes sont ensuite mélangées avec de l'eau pour former une suspension de pâte visqueuse. Celle-ci est versée dans un tube cylindrique, jusqu'au remplissage complet, puis on soumet le cylindre à de faibles vibrations pendant à peu près 5 minutes. Ces vibrations nous permettent de bien compacter les billes pour atteindre la fraction volumique maximale ( $\psi_m = 62,5\%$ ) et d'éliminer les bulles de verre piégées. A la fin de cette procédure, nous obtenons notre empilement de billes de verre saturé en eau et prêt à être utilisé pour une expérience de séchage.

### 2.1.4.2 Billes de verre frittées

Contrairement aux empilements de billes de verre, pour lesquels la cohésion du milieu final est assurée uniquement par le compactage et les forces capillaires, le frittage offre la possibilité d'avoir une structure poreuse très cohésive. Ce sont des systèmes bien adaptés

pour l'étude de la cristallisation des ions en milieu poreux, car la cohésion du système lui confère une très bonne résistance à la pression de cristallisation.

La fabrication d'un empilement de billes de verre frittées se fait en chauffant des billes de verre ( $SiO_2$ ) au four, à une température ( $T_f$ ) inférieure à la température de fusion du verre mais suffisamment élevée pour se placer sur le palier plastique (entre 600 à 660). A cette température la surface des billes fond, ce qui occasionne l'interpénétration des billes sur une faible épaisseur.

Après le système est refroidi à température ambiante, la structure se rigidifie et les billes restent totalement solidaires. Cette nouvelle structure est ce qu'on appelle des *billes de verre frittées*.

Les propriétés finales des billes de verre frittées, essentiellement sa porosité et sa perméabilité, dépendent de trois paramètres [32] :

- la granulométrie des billes de verre,
- la température de surchauffe  $T_f$ ,
- le temps de surchauffe des billes de verre dans le four à la température  $T_f$ .

Les billes frittées utilisées dans ce travail, ont été préparées en suivant un cycle de surchauffe des billes de verre mis en place lors de la thèse F. Osselin [33]. Ce cycle permet d'avoir des billes frittées avec une très bonne homogénéité (en terme de porosité et de perméabilité) sur toute la hauteur de l'échantillon (Fig. 2.4).

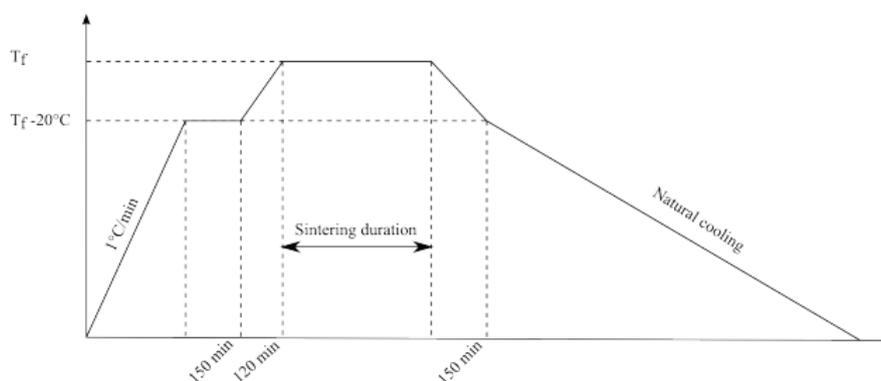


FIGURE 2.4 – Cycle de températures pour la fabrication de billes frittées ( $T_f = 600C$ ) [33].

### 2.1.4.3 Tubes capillaires

Nous avons utilisé des tubes capillaires en borosilicate, de section rectangulaire (Figs. 2.5) fournis par *CM Scientific (UK)*. Ce sont des tubes de section  $0,1*1\text{ mm}^2$  et de longueur 50 mm.

Dans le cadre de l'étude, nous avons traité l'intérieur des tubes pour changer leur propriété d'interface ; passant ainsi d'un capillaire *hydrophile* à un capillaire *hydrophobe*.

- *Capillaire hydrophile* : pour rendre l'intérieur des tubes totalement hydrophiles, nous les nettoyons avec de l'acide nitrique [34] et après, avec du liquide vaisselle, puis rinçons l'ensemble avec de l'eau distillée. Cette procédure permet d'avoir avec

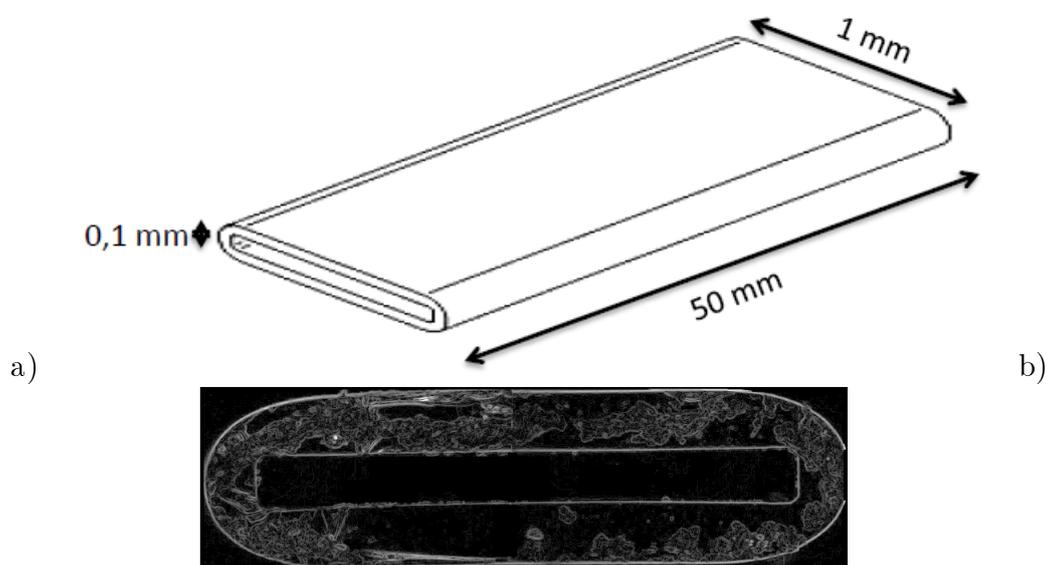


FIGURE 2.5 – a) Dimensions des tubes capillaires utilisés. b) Image MEB de la section transversale.

de l'eau distillée des angles de contact assez faibles ( $\theta \approx 5^\circ$ ). Le remplissage des tubes hydrophiles avec une de nos solutions (eau distillée ou solution ionique) se fait par succion capillaire *i.e* une invasion de l'intérieur du capillaire par la solution en cas d'immersion d'une des extrémités du capillaire dans celle-ci, et ceci grâce aux effets capillaires.

- *Capillaires hydrophobes* : pour rendre l'intérieur des capillaires hydrophobes, on les immerge dans une solution de silane [35] pendant un jour, puis immédiatement à la sortie de la solution, sans aucun rinçage préalable, ils sont séchés à l'étuve. La solution de silane est obtenue en mélangeant 0.01 g de trichlorosilane avec 10 ml d'octane et en remuant en continu l'ensemble pendant 5 minutes, pour assurer une bonne homogénéité du mélange. A la fin de la silanisation des capillaires on se retrouve avec des angles de contact de l'ordre de  $120^\circ$ . Du fait de leur caractère hydrophobe, la saturation de ces tubes ne peut pas se faire par succion capillaire à cause de la pression capillaire qui est négative ( $P_c = \frac{\gamma_{eau,air} \cos(\theta)}{r} < 0$ , comme  $\cos(\theta) < 0$ ). La saturation de ces tubes avec nos solutions se fait donc à l'aide d'une seringue.

## 2.2 Techniques expérimentales

Pour avoir des informations à différentes échelles d'observation sur le séchage, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales.

### 2.2.1 Mesures macroscopiques

Nos mesures sont réalisées à l'aide d'une balance, ce qui nous permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps.

Le séchage se fait à l'aide d'un dispositif de séchage à flux d'air imposé (Fig. 2.6). Il se fait à la température ambiante ( $\approx 25\text{ °C}$ ). Le flux sortant du circuit d'air comprimé du laboratoire est pré-séché (filtre et sécheur Dommick Hunter) puis le débit est régulé par un débitmètre et l'air est ensuite injecté dans une conduite qui effleure la surface de l'échantillon (Fig. 2.6).

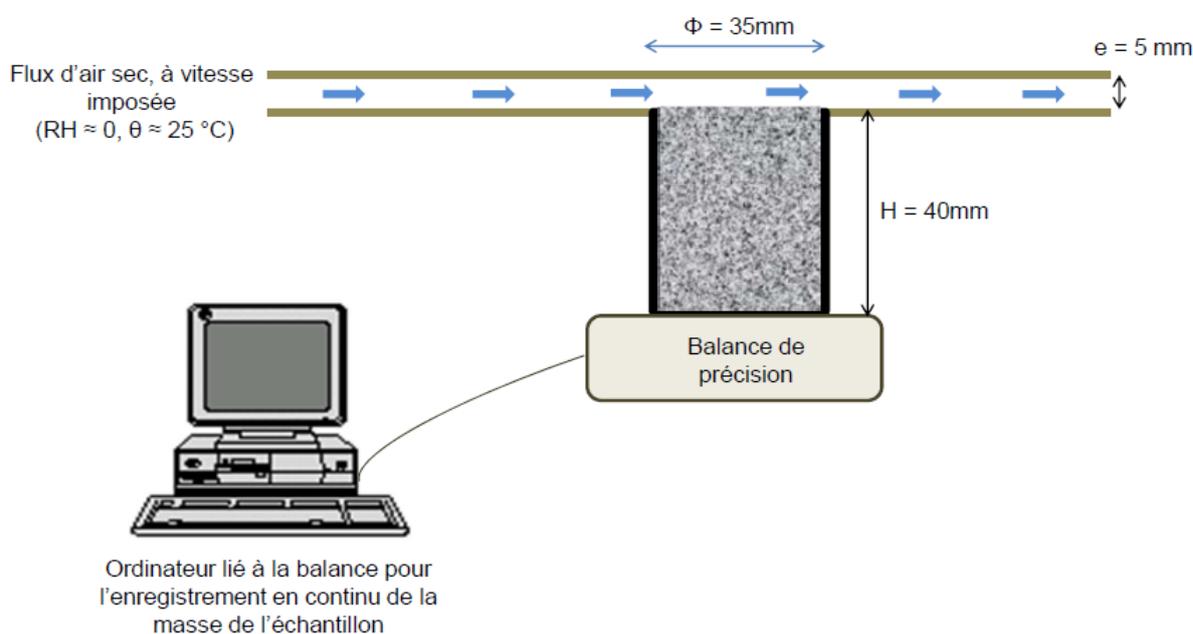


FIGURE 2.6 – Dispositif de séchage pour les expériences macroscopiques.

Au début de chaque expérience, on dépose l'échantillon complètement saturé en eau de masse  $M_0$  sur la balance ; et on tare la balance à 0. On enregistre au cours du temps la perte de masse  $|\Delta M(t)|$ , qui correspond à la quantité d'eau qui s'évapore du fait du séchage. On tient à préciser ici que cette technique ne permet de mesurer que l'eau qui s'évapore suite au séchage et pas celle consommée par les réactions chimiques (soit 18% de l'eau de gâchage).

On arrête le séchage le flux d'air imposé en surface et les mesures quand la perte de masse enregistrée subit de très faibles variations ( $|\Delta M(t_{i+1})| - |\Delta M(t_i)| < 0,01\text{ g}$ ).

A la fin du séchage l'échantillon est mis à l'étuve pendant 24 heures - étuve réglée à une température de  $40\text{ °C}$  pour les échantillons de plâtre (pour éviter la calcination des hydrates du plâtre [3]), et à une température de  $100\text{ °C}$  pour les empilements de billes de verre. La masse de l'échantillon à la sortie de l'étuve ( $M_f$ ) est pesée, elle correspond à celle de la matrice solide.

Comme il a été montré dans la section 1.12, la grandeur physique intéressante à suivre pendant le séchage est la saturation. Connaissant la masse de l'échantillon avant le séchage et quand il est complètement saturé,  $M_0$ , à l'état final,  $M_f$ , et à chaque instant  $M(t)$ , nous pouvons connaître la valeur de la saturation de l'échantillon à chaque instant au cours du séchage (eq.2.5), comme illustré dans la figure 2.7 :

- quantité totale d'eau initiale dans l'échantillon (proportionnelle au volume total des pores) :

$$M_{eau,0} = M_0 - M_f \quad (2.3)$$

- quantité d'eau à chaque instant dans l'échantillon (proportionnelle au volume de pore occupé par l'eau à chaque instant) :

$$M(t) = M_{eau,0} - |\Delta M(t)| \quad (2.4)$$

- saturation de l'échantillon à chaque instant  $t$  :

$$\phi(t) = \frac{M(t)}{M_{eau,0}} \quad (2.5)$$

L'enregistrement de la masse de l'échantillon est réalisé toutes les 5 minutes, et les expériences de séchage durent 2 à 3 jours.

Néanmoins les données de mesures sont assez bruitées (fig. 2.8). Ce bruit provient du flux d'air imposé à la surface de l'échantillon qui a tendance à induire de petites oscillations sur la balance et en conséquence sur les mesures. Aussi, en fin de séchage les faibles variations de la perte de masse, qui sont parfois de l'ordre de la sensibilité de notre balance (0,01 g) peuvent aussi être responsables de ce bruit.

D'un autre côté comme cela représente une quantité de données importante, un post-traitement s'impose avant de pouvoir en déduire l'évolution du taux de séchage (eq. 1.14). Ceci passe par un premier filtrage des données brutes à l'aide de la fonction *filtfilt* de Matlab<sup>3</sup>, qui supprime les données aberrantes (les hautes fréquences). Après cette étape nous procédons au calcul des saturations (eq. (2.5)). Puis à la dérivation des données de saturation, et à leur filtrage à l'aide de la fonction *filtfilt* pour en déduire l'évolution du taux de séchage.

La variation de la saturation en fin de séchage est très faible, ce qui conduirait à commettre des erreurs d'évaluation du taux de séchage en utilisant les méthodes classiques de dérivations numériques (eq. (2.6)) :

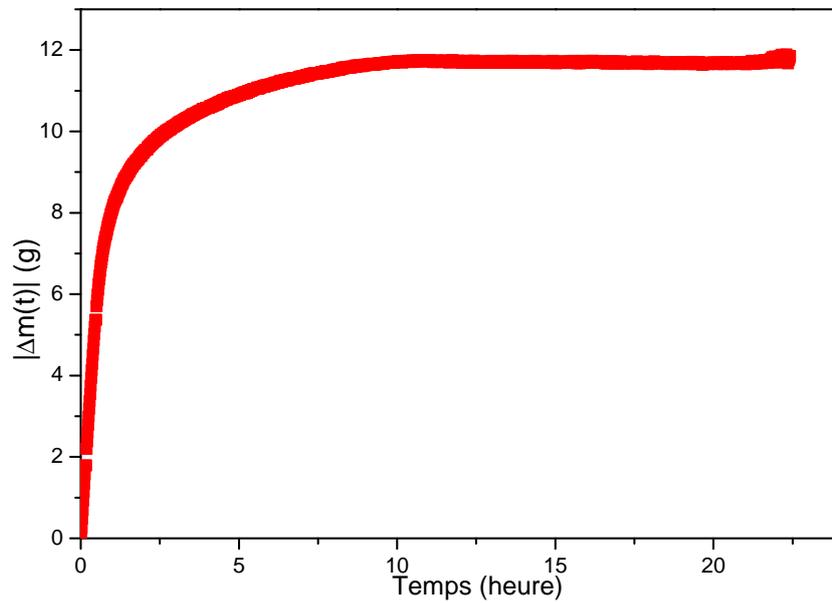
$$d\phi/dt(t) = \frac{\phi(t_{i-1}) - \phi(t_{i+1})}{t(t_{i-1}) - t(t_{i+1})} \quad (2.6)$$

Cette méthode donnerait des valeurs nulles ou constante de taux de séchage pour des saturations assez faibles alors qu'en réalité le séchage continue. En effet pour des saturations assez faibles, les variations de la saturation restent quasi-imperceptibles ; donc pas de changement entre  $\phi(t_{i-1})$  et  $\phi(t_{i+1})$  d'où une dérivée nulle (Fig. 2.9.(b)).

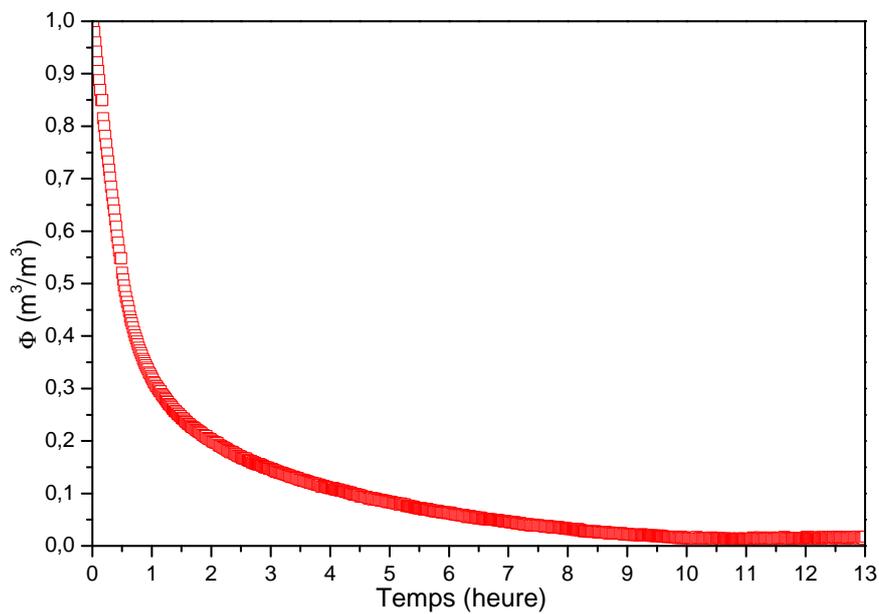
Pour résoudre ce problème numérique, nous avons défini dans notre programme numérique de traitement un intervalle minimal ( $\epsilon = 0.001$ ) entre deux valeurs de saturation

---

3. [http://fr.mathworks.com/help/signal/ref/filtfilt.html#bqih\\_cb-1](http://fr.mathworks.com/help/signal/ref/filtfilt.html#bqih_cb-1)



(a) Courbe de perte de masse obtenue directement des enregistrements de la balance  $|\Delta M(t)|$ .



(b) Courbe de taux de séchage, obtenue à partir de la courbe de séchage  $\phi(t) = \frac{M_{eau,0} - |\Delta M(t)|}{M_{eau,0}}$ .

FIGURE 2.7 – Passage d’une courbe de perte de masse à une courbe de saturation pour un échantillon de plâtre ( $e/p=0,8$  et  $h=12\text{mm}$ ).

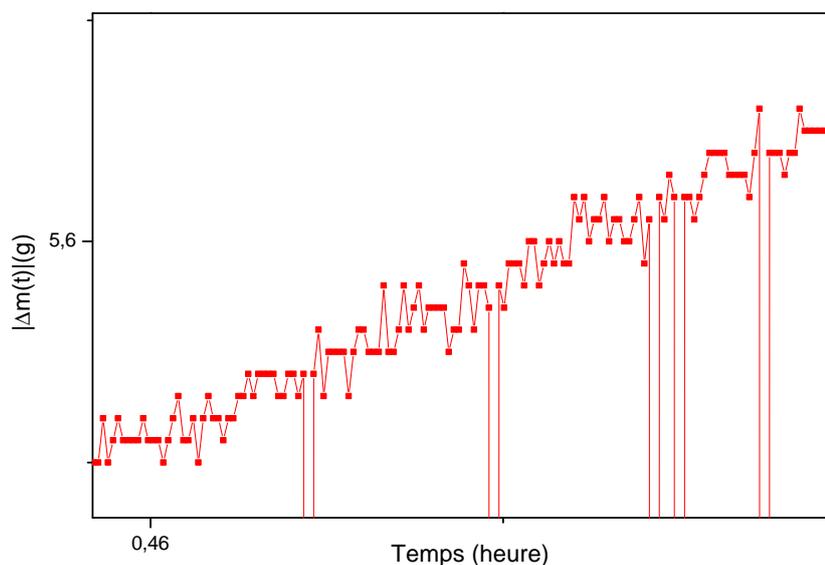


FIGURE 2.8 – Zoom au niveau de la courbe de perte de masse brute (Fig. 2.7.a), montrant des résultats de mesures assez bruités.

successives comme étant la condition *sine qua non* pour que le calcul de la dérivée soit réalisable entre ces deux valeurs (eq.(2.8)) :

$$n = i + 1 \quad (2.7)$$

$$\text{si } \phi(t_i) - \phi(t_n) \geq \epsilon \text{ alors } d\phi/dt(t) = \frac{\phi(t_i) - \phi(t_{n \geq i+1})}{t(t_{i-1}) - t(t_n)} \quad (2.8)$$

$$\text{sinon } n = n + 1 \text{ et revient en (2.8)} \quad (2.9)$$

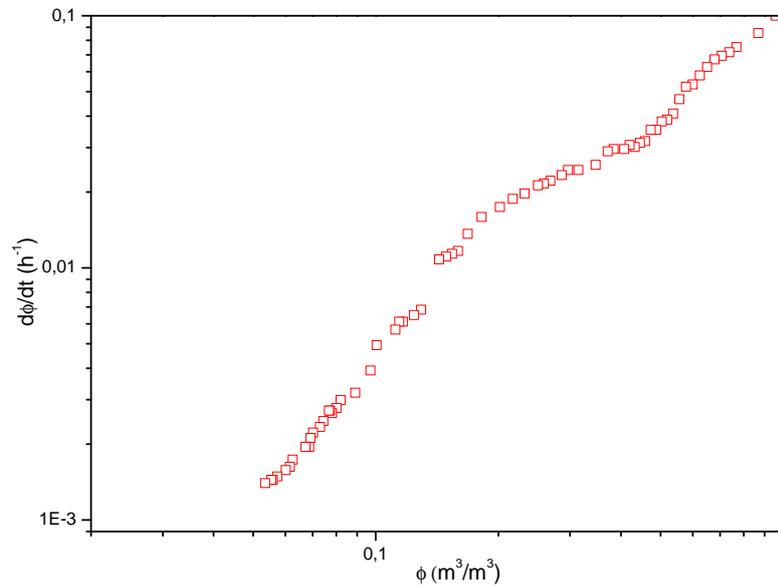
Après cette étape de dérivation, on applique encore le filtre *filtfilt* (Matlab) aux nouvelles données. Et nous obtenons enfin notre courbe de taux de séchage (Fig. 2.9.(a)).

## 2.2.2 Mesures microscopiques

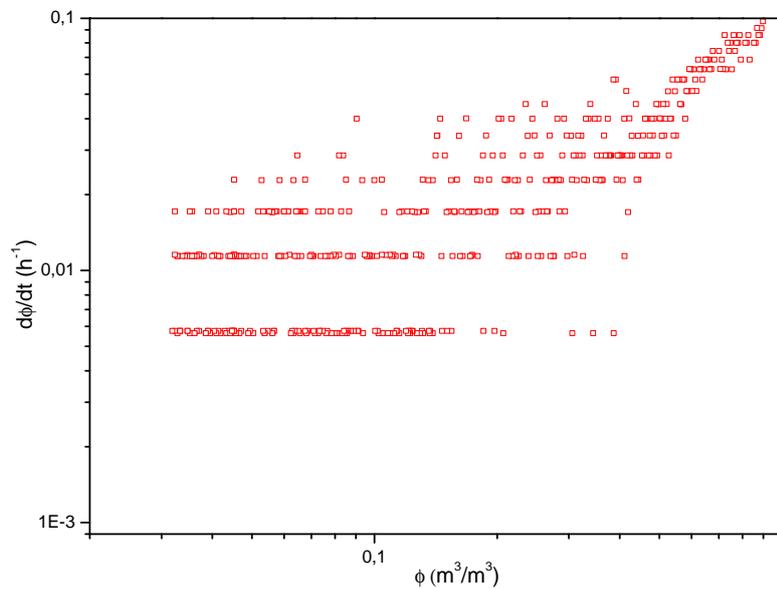
Ce sont des mesures qui nous permettent d'avoir des informations sur les phénomènes physiques à des échelles d'observation de l'ordre du microns.

### 2.2.2.1 Relaxation Magnétique Nucléaire du proton ( $RMN\ ^1H$ )

Nous utiliserons cette technique de mesure en tant que complément de nos observations macroscopiques. Ces dernières, malgré leur pertinence dans une démarche de comparaison des cinétiques de séchage, restent limitées quant à la description des mouvements de liquides lors des différentes phases du séchage. La technique de résonance magnétique nucléaire, quant à elle, va nous permettre d'avoir des informations sur les mouvements



(a) Courbe de taux de séchage obtenue avec la méthode de dérivation que nous avons mise en place (eq. 2.8).



(b) Courbe de taux de séchage obtenue avec la méthode de dérivation classique (eq. 2.6).

FIGURE 2.9 – Passage d’une courbe de perte de masse à une courbe de saturation pour un échantillon de plâtre ( $e/p=0,8$  et  $h=12\text{mm}$ ).

d’eau lors du séchage, de discerner l’eau libre (qui participe au séchage) de l’eau liée

"invisible" (qui fait partie de la composition des hydrates), et d'avoir des profils en eau lors du séchage.

D'une manière générale, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse non destructive et non invasive, qui permet d'obtenir des informations sur la répartition spatiale d'une espèce chimique. Dans le cas où l'espèce chimique est le proton, elle permet d'avoir une répartition spatiale de l'eau libre dans l'échantillon. Son application la plus connue est l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), connue grâce à l'imagerie médicale. L'utilisation de cette technique de mesure dans le cas du plâtre nous permettra de caractériser en continu l'évolution de sa microstructure et sa concentration en eau à différentes échelles d'observations :

- à l'échelle microscopique, la mesure des temps de relaxation permet d'avoir une information locale, sensible à la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces solide/liquide. Cette mesure permet aussi de connaître les tailles de pores caractéristiques et la répartition de l'eau dans l'échantillon,
- à l'échelle macroscopique, cette même technique permet d'obtenir des grandeurs physiques moyennées sur la totalité de l'échantillon étudié : fraction volumique en eau, surface spécifique, etc.

### Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire :

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques nucléaires d'un échantillon peuvent prendre n'importe quelle orientation dans l'espace. Mais dès l'application d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ , les moments magnétiques interagissent avec ce champ. Le résultat de l'interaction avec le champ appliqué est tel qu'ils vont se mettre à tourner autour de la direction du champ à la manière d'une toupie, c'est-à-dire que chaque moment magnétique décrit un cône de révolution dont l'ouverture dépend de l'orientation initiale au moment de l'application du champ. Ce mouvement de précession s'appelle la précession de Larmor (Fig. 2.10) et sa vitesse angulaire est donnée par :

$$\omega = \gamma B_0 = 2\pi\nu_0 \quad (2.10)$$

$\nu_0$  est la fréquence de résonance magnétique, qui est égale dans le cas du proton à 20 MHz.

Ainsi quand un échantillon est placé dans un champ magnétique permanent  $\vec{B}_0$ , nous assistons à l'apparition d'une polarisation nette (aimantation macroscopique) non nulle  $M = \sum_N \vec{\mu} \neq 0$  alignée suivant la direction  $\vec{B}_0$  (Fig. 2.10). Suite à l'application d'une impulsion de radiofréquence  $\vec{B}_1$ , la résultante globale des aimantations élémentaires  $\vec{M}_0$  de la population de spins est mise hors d'état d'équilibre thermodynamique (Fig. 2.10). Son retour à l'état d'équilibre se fait progressivement, et on appelle *relaxation magnétique nucléaire* le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers son état d'équilibre thermodynamique. Ce mouvement complexe dit de *précession libre ou de relaxation* (Fig. 2.10) peut être décrit par deux processus distincts :

- **la relaxation longitudinale** qui correspond à la récupération de l'aimantation longitudinale  $M_z$  et est caractérisée par un ou plusieurs temps de relaxation  $T_1$ .
- **la relaxation transversale** qui correspond à la décroissance de l'aimantation transversale  $M_{xy}$  et est caractérisée par un ou plusieurs temps de relaxation longitudinaux  $T_2$ .

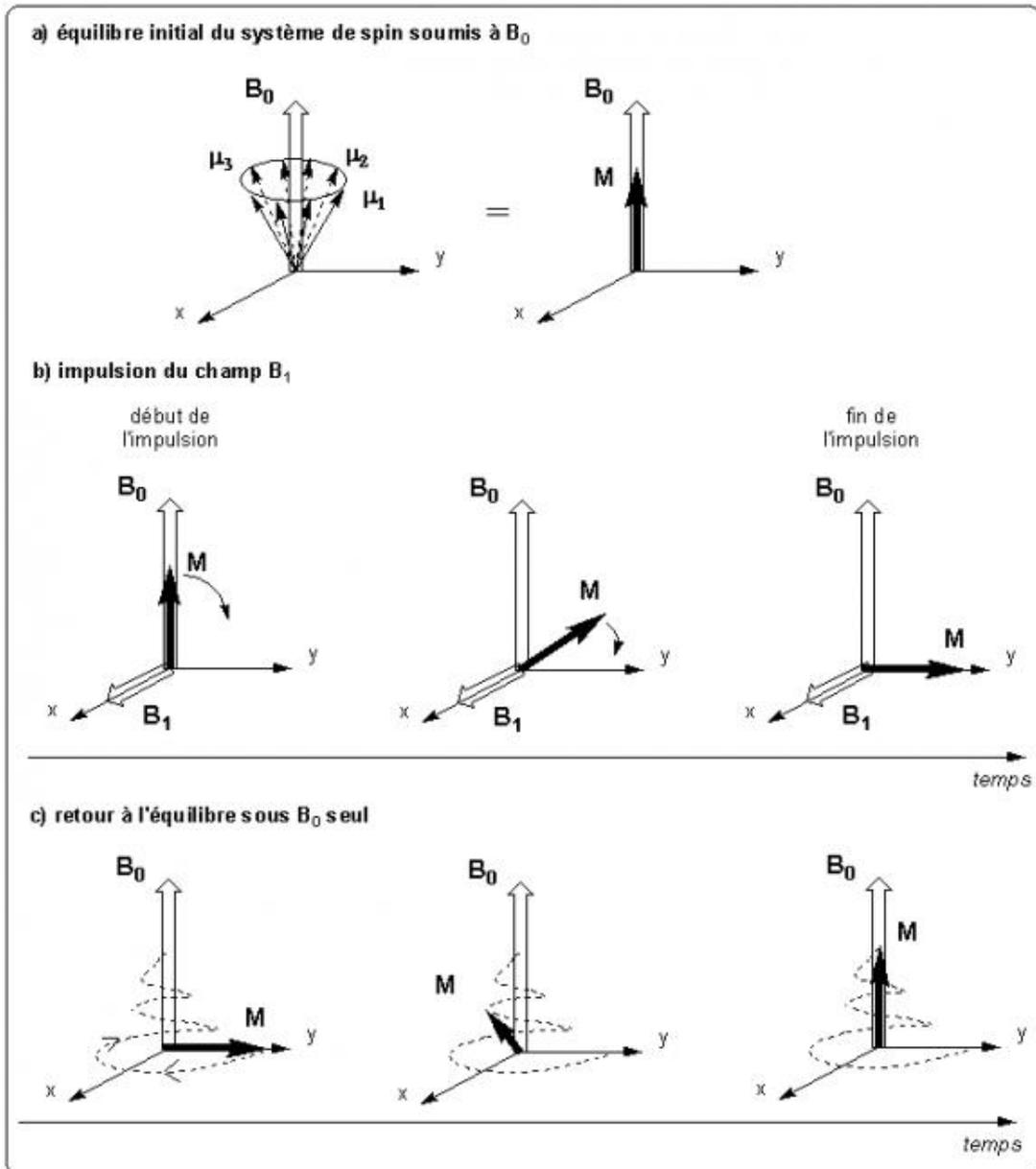


FIGURE 2.10 – Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [36].

L'évolution des composantes  $M_z$  et  $M_{xy}$  est régie par les équations différentielles suivantes, établies par Bloch [37] :

$$dM_z(t)/dt = -\frac{M_z(t)-M_0}{T_1}$$

$$dM_{xy}(t)/dt = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}$$

Par conséquent :

$$M_z(t) = M_0[1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (\textit{relaxation spin - reseau})$$

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (\textit{relaxation spin - spin})$$

### Cas d'un milieu poreux :

Dans un milieu poreux, la relaxation des spins d'un liquide saturant peut être limitée par deux phénomènes liés :

- aux effets de diffusion de volume ( $\frac{\rho_2 r}{2D} \gg 1$ ), auquel cas :

$$\frac{1}{T_{2,measured}} = \frac{1}{T_{2,volume}} + \frac{2\alpha D}{r^2} \quad (2.11)$$

- aux effets de relaxation de surface ( $\frac{\rho_2 r}{2D} \ll 1$ ), auquel cas :

$$\frac{1}{T_{2,measured}} = \frac{1}{T_{2,volume}} + \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2.12)$$

Sachant que pour le plâtre on a une taille de pore caractéristique autour de  $2 \mu m$  (Fig. 2.2), une relaxivité de surface  $\rho_2 = 5 \mu m.s^{-1}$  [3], et que le coefficient de diffusion de l'eau à température ambiante est  $D = 2.3 * 10^{-9} m^2.s^{-1}$ , donc :

$$\frac{\rho_2 r}{2D} = 0.0054 \ll 1 \quad (2.13)$$

La relaxation de l'eau dans le plâtre, est par conséquent principalement limitée par les interactions au niveau de l'interface solide-liquide.

Sachant que  $T_{2,measured} \ll T_{2,volume}$ , nous avons :

$$\frac{1}{T_{2,measured}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2.14)$$

L'équation (2.14), lie directement le temps de relaxation au rapport *surface sur volume* *i.e.*, la distribution des temps de relaxation nous donne des informations précises sur la microstructure.

**MESURES RMN :** Nos expériences de RMN sont réalisées avec le Bruker Minispec MQ20 ND-Series (Fig. 2.11), qui a un champ  $B_0 = 0,5T$  et une fréquence de résonance de 20 MHz (prton). La température de l'échantillon est maintenue à 25 °C. Les mesures du temps de relaxation  $T_2$ , sont effectuées à l'aide d'une séquence Car-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (Fig. 2.12) avec 2000  $\pi$  pulses. Le délai entre les impulsions radiofréquences  $\pi/2-\pi$  est pris égal à 250  $\mu s$  (Temps d'écho  $TE = 2\tau = 500\mu s$ ). Pour avoir un meilleur rapport *signal sur bruit* la mesure est répétée 128 fois, avec un temps de repos entre chaque répétition de  $TR = 2s$  (déterminé de telle sorte que  $TR > T_1$ ). Le temps total de la mesure est d'environ 5 minutes.



FIGURE 2.11 – Bruker Minispec MQ20 ND-Series du laboratoire Navier.

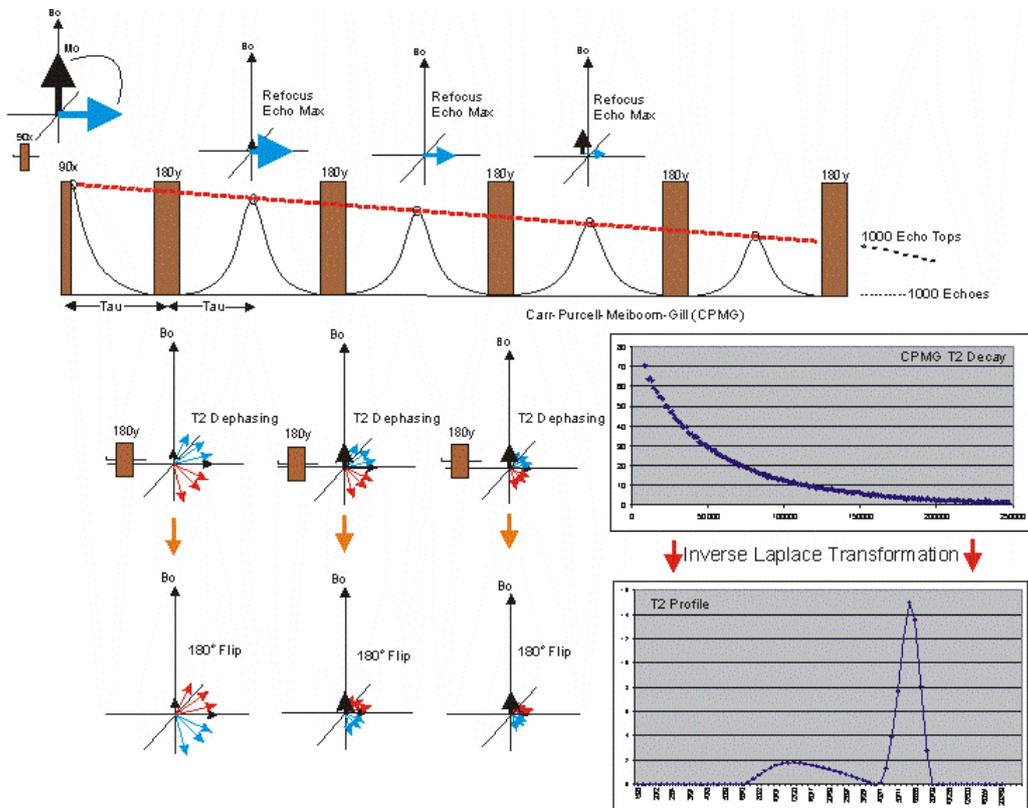


FIGURE 2.12 – a) Séquence excitation CPMG : observation des échos de spins et de la transformée de Fourier du signal [39].

La distribution des temps de relaxation est obtenue à l'aide d'un programme d'inversion de Laplace développé au sein du laboratoire Navier par Stéphane Rodts [38] (Fig. 2.12).

Nos mesures RMN démarrent aussitôt après la mise en place de l'échantillon dans la bobine du Minispec. L'échantillon est une pâte de plâtre qui vient d'être fraîchement préparée et que l'on place dans un tube cylindrique scellée de 1 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur. Ces mesures nous permettent de suivre l'évolution du signal RMN dans l'échantillon, proportionnelle à la quantité d'eau mobile comme montré dans la figure 2.13, et l'évolution de la distribution du temps de relaxation  $T_2$ , liée aux tailles de pores (eq. 2.14). L'exploitation de ces deux paramètres ( $T_2$ , Signal RMN) nous permet de suivre les réactions d'hydratation par le biais des temps de relaxation, et la quantité d'eau libre par le biais du signal RMN (Figs. 5.3, 5.4 (109)).

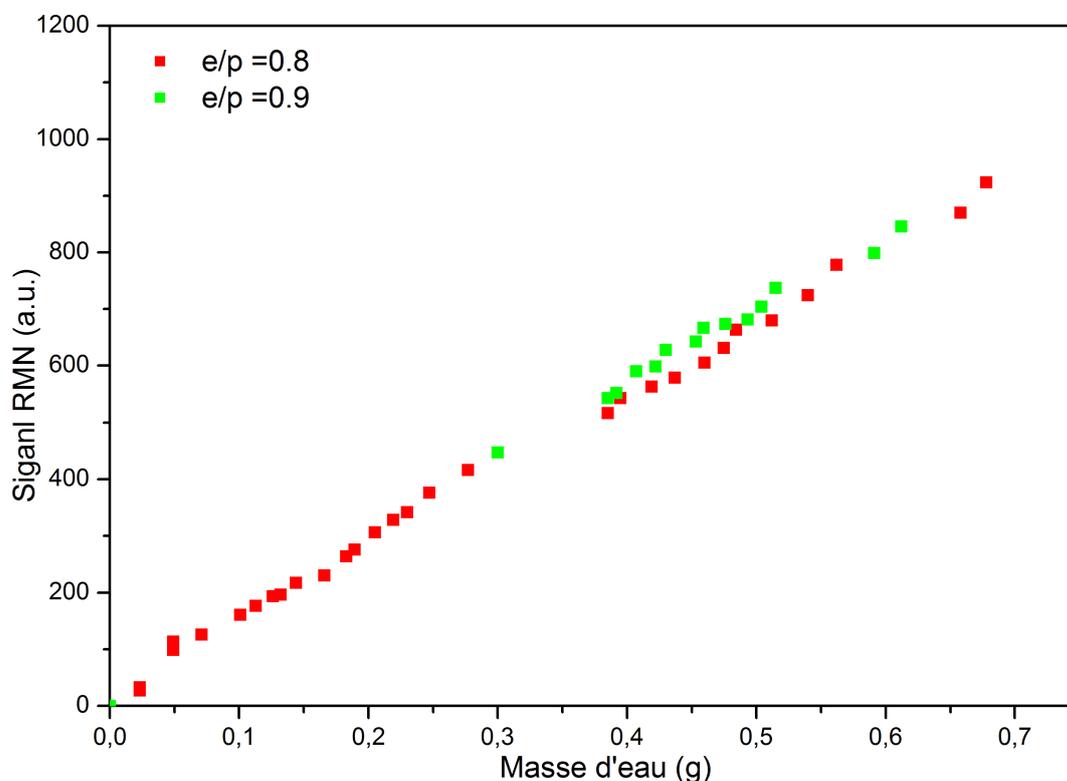


FIGURE 2.13 – Cette figure montre la proportionnalité entre le signal RMN et la quantité d'eau présente dans le milieu poreux (plâtre).

**MESURES IRM :** Pour différencier les protons, en fonction de leur position spatiale dans l'échantillon, on applique un gradient de champ (gradient de codage) magnétique suivant la direction  $z$ , de façon à modifier linéairement le champ  $B_0$  (Fig. 2.14). Nous faisons ensuite varier l'amplitude de ce gradient de codage de manière à faire résonner (et donc à distinguer) chaque proton selon sa position ( $z$ ) dans la tranche. Ceci nous permet

d'avoir un signal RMN lié à la présence protonique en chaque position  $z$  et donc à la teneur en eau dans cette position.

Concrètement, pour obtenir des informations locales sur la densité protonique  $\rho(z)$  sur une longueur  $\Delta z$  avec une résolution  $\delta z$ , il faut spatialiser le signal à l'aide d'un gradient de champ magnétique ( $G$ ). L'aimantation transversale devient alors  $B = B_0 + G * z$ . Dans nos expériences, la longueur d'observation  $\Delta z$  est de 5 cm, avec un nombre de pixel de 512, nous avons donc une résolution spatiale de  $\delta z = 97.6\mu m$ . Nos mesures sont réalisées à l'aide de la séquence double-écho illustrée dans la figure 2.14. Le gradient de refocalisation (ou

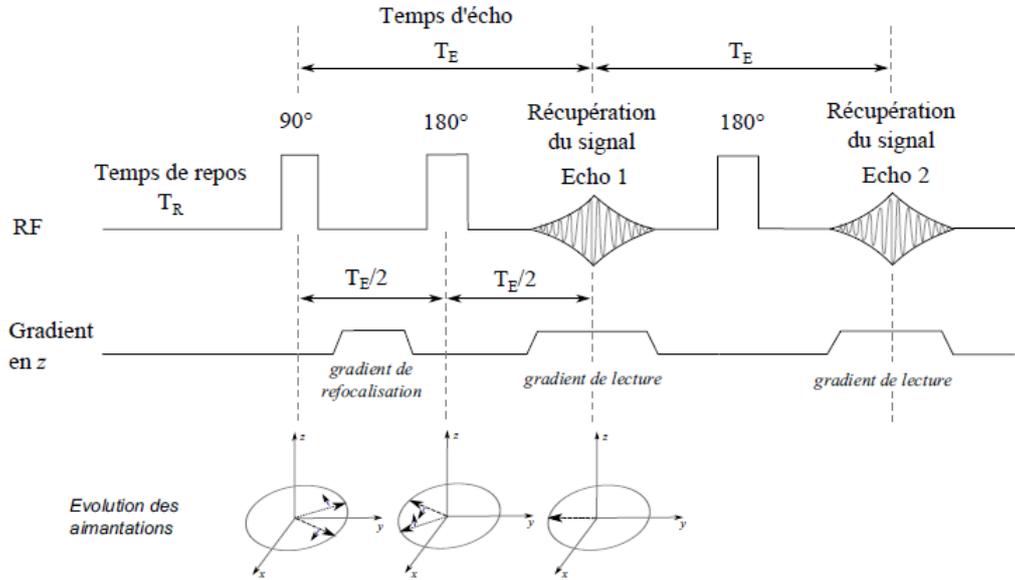


FIGURE 2.14 – Schéma de la séquence double écho de spin utilisée pour déterminer le profil de teneur en eau suivant  $z$

de compensation) est égale à 80% du gradient maximal ( $G_{max} = 0,05T/m$ ), et le gradient de lecture est égal 79.91% du gradient maximal. Comme montré sur la figure 2.14, on mesure le signal à la fin de chaque écho. Les signaux récupérés sont traités en faisant une transformée de Fourier [38] afin d'obtenir le profil de chaque signal (Fig. 2.15). La mesure du signal à chaque écho, au niveau de chaque pixel, nous donne la décroissance temporelle du signal (Fig. 2.16) :

$$S_i(z) = \exp(-TE_i/T_2) \quad i = 1, 2 \quad (2.15)$$

L'extrapolation du signal initial  $S_0$ , à l'aide de ces deux signaux, nous permet de nous affranchir de la pondération en  $T_2$ , et d'avoir un signal ne dépendant que des intensités du signal aux échos 1 et 2 (Figs. 2.16, 2.17) :

$$S_0(z) = \frac{S_1(z)^{\frac{TE_1}{TE_2}+1}}{S_2(z)^{\frac{TE_1}{TE_2}}} \quad (2.16)$$

Dans le cas où  $TE_1 = TE_2$ , nous avons :

$$S_0(z) = \frac{S_1(z)^2}{S_2(z)} \quad (2.17)$$

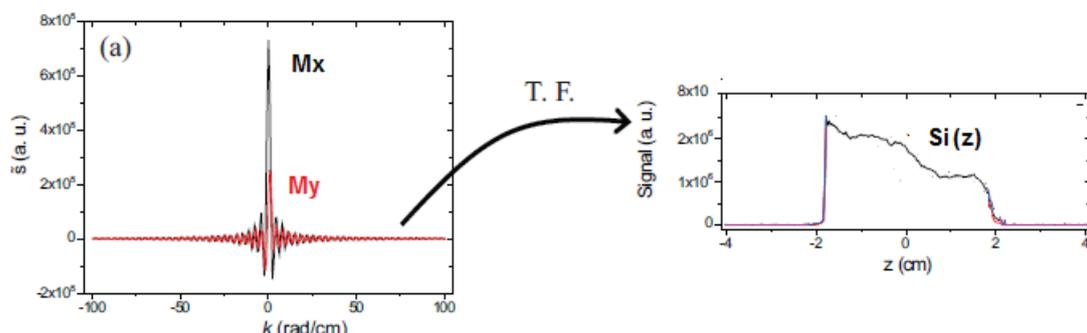


FIGURE 2.15 – Traitement des données pour l’obtention des profils de signal RMN. Nous mesurons les échos de spin dans le temps, sachant que  $k = \gamma_m Gt$ . L’aimantation transversale a deux composantes (x,y) représentées en rouge et noir, nous considérons l’aimantation complexe  $M_x + iM_y$  et effectuons une transformée de Fourier inverse pour obtenir l’amplitude  $S_i$  (eq. 2.15)

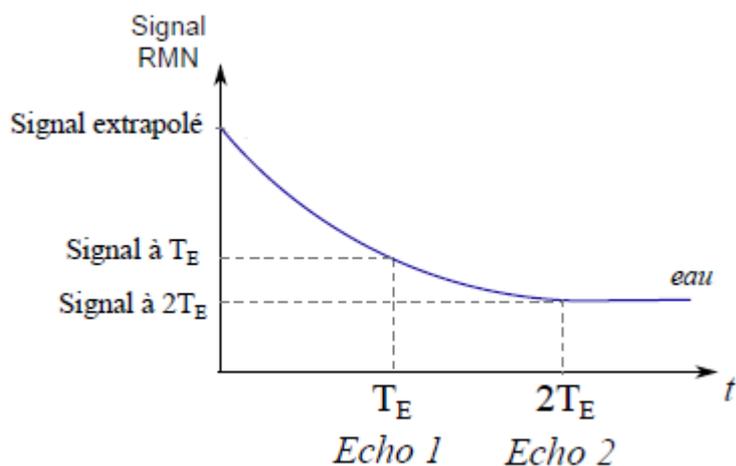


FIGURE 2.16 – Schéma de la séquence double écho de spin utilisée pour déterminer le profil de teneur en eau suivant  $z$

Le signal  $S_0(z)$  ainsi obtenu correspond à l’amplitude du signal RMN sur toute la hauteur de l’échantillon et est proportionnelle à la quantité d’eau libre présente en chaque position  $z$  (Fig. 2.17). Nous avons aussi réalisé une mesure de signal RMN sur un récipient rempli d’eau. Le profil d’amplitudes RMN de cette dernière mesure est pris comme référence  $S_{ref}$ , et une normalisation du signal  $S_0$  par celui-ci nous donne le profil de la fraction volumique en eau sur la hauteur de l’échantillon de plâtre (Fig. 2.17).

**Montage expérimental :** Pour mener à bien nos expériences de séchage dans l’IRM, nous avons utilisé le dispositif de séchage mis en place dans le cadre de la thèse de E. Keita

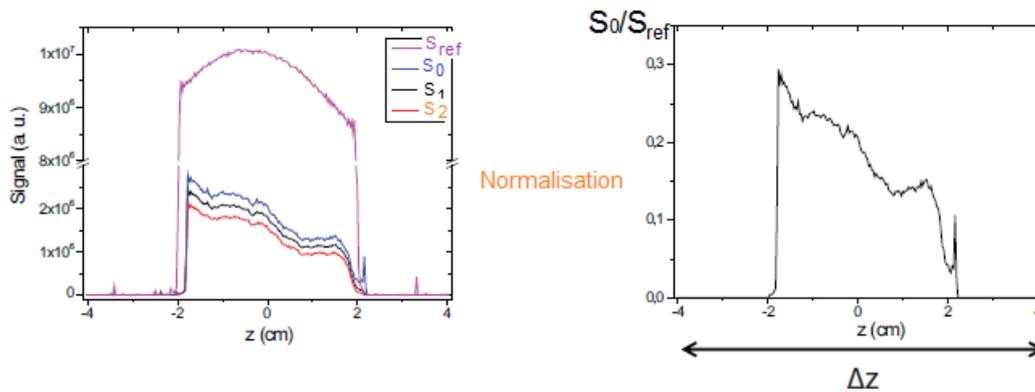


FIGURE 2.17 – Le signal  $S_0$  est obtenu à l’aide de l’équation (2.17). La normalisation de ce signal par le signal en eau donne la fraction volumique en eau :  $\frac{S_0}{S_{ref}} = \frac{V_{eau}}{V_{total}}$ .

[28]. Ce dispositif (Fig. 2.18) nous permet de réaliser le séchage à l’intérieur de la bobine de l’IRM (24/80 DBX de Bruker (Fig. 2.19), 0.5T aimant supraconducteur d’Oxford, 20 cm de diamètre intérieur). Ce dispositif est basé sur le même principe que celui décrit dans la section 2.2.1 et les mêmes tailles d’échantillons sont utilisées, avec des récipient à base de PMMA, pour éviter d’éventuels effets paramagnétiques. La température de l’échantillon est la température ambiante dans la salle ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ). Les mesures IRM en cours de séchage nous permettent de connaître la répartition spatiale de l’eau libre dans l’échantillon, ainsi que la distribution des tailles de pores au début du séchage.

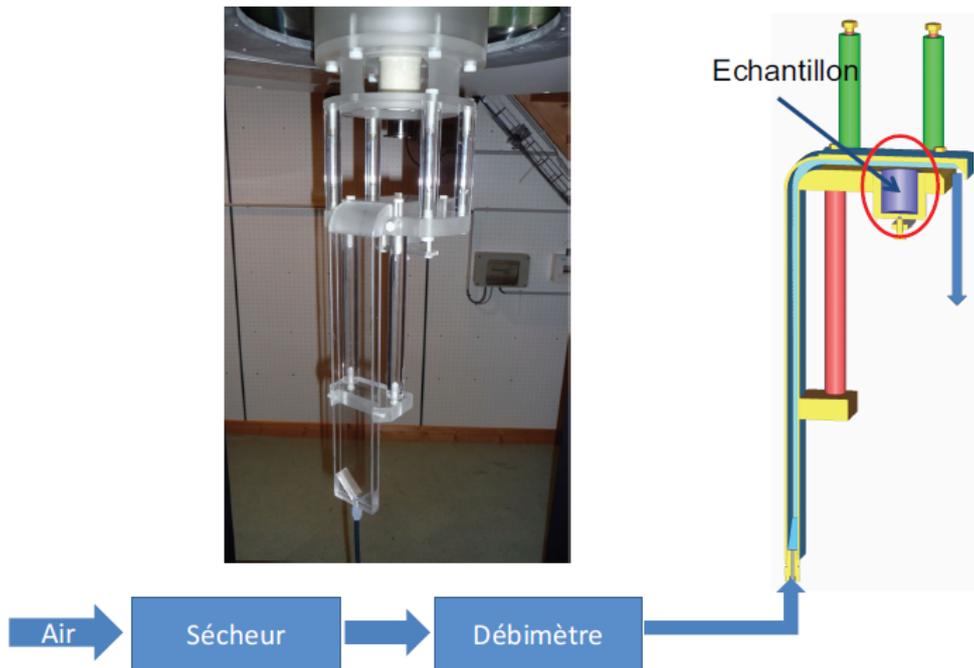


FIGURE 2.18 – Montage expérimental pour les mesures de séchage à l’IRM [28].

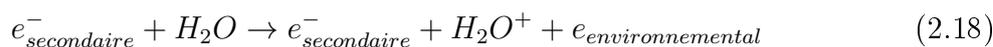


FIGURE 2.19 – IRM 24/80 DBX de Bruker du laboratoire Navier.

### 2.2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage environnemental (Electros-can E3) (Fig.2.20). L'avantage d'utiliser le MEB environnemental, par rapport au MEB classique, est la possibilité de faire de l'imagerie sur n'importe quelle face de l'échantillon sans préparation préalable. En effet, comme dans cette étude nous serons amenés à étudier des effets de surface, cette technique d'imagerie qui n'altère pas la surface s'avère être d'une grande utilité. Les images sont prises sous conditions environnementales, et non sous vide, contrairement au cas du MEB classique, où les images sont prises sous vide extrême ; ce qui peut être assez contraignant pour le suivi des réactions chimiques.

Son principe de fonctionnement est basé sur la projection d'une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, des électrons rétro-diffusés et des rayons X. Notre microscope détecte principalement les électrons secondaires qui donnent un bon contraste topographique. Cependant, à la différence d'autres microscopes nous n'avons pas de détecteur classique d'électrons du type Everhart ou Thornley. En effet, le signal électronique émis par l'échantillon est juste collecté par une pièce polaire (diamètre environ 5 cm) et un détecteur conique placé au-dessus de l'échantillon. L'amplification du signal électronique émis par l'échantillon se fait entre l'échantillon et cette pièce polaire grâce à la présence de molécules de vapeur d'eau. La réaction qui se produit est alors la suivante :



Cette réaction d'ionisation se fait en cascade dans tout l'espace entre l'échantillon et la pièce polaire et permet d'amplifier le signal émis par l'échantillon. La collecte de l'information via les électrons secondaires, nous permet de reconstituer une image très nette de la surface d'observation. La résolution maximale du MEB est de 5 nm (pour un échantillon sec et conducteur), mais dès que l'échantillon est isolant et/ou hydraté (ce qui est notre cas), la résolution chute. Pour nos mesures nous sommes à une résolution de quelques

dizaines de microns.



FIGURE 2.20 – Microscope Électronique à Balayage Electroscan E3 du Laboratoire des Géo-matériaux de l'Université de Marne La Vallée.

### 2.2.2.3 Microtomographie aux rayons X ( $\mu$ -CT)

C'est une technique d'observation non-destructive permettant d'obtenir des informations tridimensionnelles sur la microstructure d'un milieu poreux. L'épaisseur de l'échantillon observé peut varier de quelques millimètres à une dizaine de centimètres, et ceci en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X dans la matière de la structure poreuse. Les rayons X sont absorbés partiellement par la matière. C'est la densité des rayons X qui conditionne leur absorption dans la matière, ainsi plus un matériaux est dense plus il absorbe de flux de photons. En éclairant une face de l'échantillon on réalise une radio, qui représente une carte 2D des photons non absorbés. En faisant tourner l'échantillon sur son axe et en répétant l'opération, il est alors possible de reconstruire la carte 3D des différentes absorptions, correspondant aux différentes densités locales présentes dans l'échantillon. La reconstitution 3D se fait par l'intermédiaire d'une suite d'opérations mathématiques désignée sous le nom de *retroprojection filtrée*. On peut avoir des coupes sur différentes directions de la matrice poreuse à l'aide d'un programme de traitement d'image 3D. Dans notre cas, nous avons utilisé avec le logiciel *opensource*<sup>4</sup> ImageJ<sup>5</sup>.

Nos mesures d'imagerie ont été réalisées avec le Tomographe Easytom de RxSolution de Saint-Gobain Recherche, équipé d'une source polychromatique de rayons X avec un microfoyer de  $5 \mu\text{m}$  de diamètre, de 6,4 W et 80 Kev. Les échantillons sont des "carottes" cylindriques de 2 cm de hauteur et de 10 mm de diamètre, extraits de nos échantillons de plâtre complètement secs (section 2.2.1). La taille d'un voxel est de  $5.8*5.8*5.8 \mu\text{m}^3$ .

La préparation de la mesure passe par une étape de préparation d'échantillons, où nous soumettons d'abord nos échantillons de plâtre au séchage à l'aide du dispositif de séchage présenté en § 2.2.1 (page 49). A la fin du séchage, nous observons des échantillons de plâtre complètement secs par le biais de cette technique d'observation. Et nous obtenons

---

4. logiciel gratuit et libre d'accès

5. <http://imagej.nih.gov/ij/>

une série d'images 16 bits prises suivant la direction  $z$ , et espacées de  $5.8 \mu m$ . Une reconstitution 3D avec ImageJ, permet d'avoir une vue 3D de la structure poreuse (Fig. 5.22, page 127), et de calculer le niveau de gris moyen sur chaque coupe. Étant donné que sur l'image les pixels noirs représentent la porosité et les pixels avec un niveau de gris élevés représentent la matrice poreuse, il est possible d'établir grossièrement un lien entre le niveau de gris sur chaque coupe et la porosité surfacique sur cette coupe. Pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

- d'abord le fond de l'échantillon est pris comme repère,
- ensuite connaissant la porosité au fond de l'échantillon (Tableau. 2.1) et ayant calculé le niveau de gris moyenné de chaque coupe dans cette zone, nous pouvons connaître la valeur de la porosité pour chaque autre coupe de l'échantillon à partir de sa valeur de niveau de gris moyennée, par une simple opération de règle de trois.

Les profils de niveaux de gris obtenus avec ImageJ, sont ainsi transformés en profil de porosité via le procédé que nous venons de décrire. Ainsi nous pouvons suivre l'évolution de la microstructure du plâtre lors des cycles d'imbibition-séchage (§ 5.2.2, page 117).

Cette technique d'observation, du fait de la limite sur la résolution (qui rend invisible une partie de la micro-porosité) et de la subjectivité qui surgit lors du choix du seuil lors de la binarisation, ne donne que des informations pseudo-quantitatives sur la microstructure.

#### 2.2.2.4 Microscope optique

Pour réaliser nos expériences de séchage dans des tubes capillaires, nous avons utilisé un microscope optique de chez Axio de Carl Zeiss Microcopy<sup>6</sup>. Il a un support entièrement motorisé, ce qui facilite l'opération de mise au point grâce à l'option *mise au point automatique*. Il offre la possibilité de programmer les différentes positions de prise d'images sur un grand échantillon et de reconstituer l'image entière. Il dispose aussi de toutes les techniques de contraste essentielles en lumière transmise et réfléchiée : champ clair, champ sombre, polarisation, fluorescence en lumière réfléchiée, etc. Dans notre cas, nous avons testé la mesure en transmission et la mesure en réflexion, et après de nombreuses tentatives, il s'est avéré que la transmission offrait une meilleure visibilité de l'interface eau-air en cours de séchage, et est choisi pour le reste de l'étude.

Nous avons travaillé avec l'objectif  $X5$ , qui ne couvre pas la totalité de l'échantillon mais offre la possibilité d'avoir des images assez nettes. Avec l'option *balayage* du microscope, nous pouvons programmer une liste de position  $(x, y)$  où les images vont être prises (avec un *autofocus* avant chaque image), et obtenir enfin de mesure une image entière de la zone balayée. Nous prenons des séries d'images toutes les 5 minutes.

Avec ces images, nous pouvons suivre le séchage dans nos capillaires en suivant l'avancée de l'interface eau/air. Connaissant la surface totale occupée par l'eau dans le capillaire au début de la mesure et la surface qu'elle occupe à chaque instant, nous pouvons calculer la saturation instantanée à partir de nos images (Eq. 2.19). On peut aussi suivre la croissance des cristaux à l'extrémité des capillaires lors du séchage de la solution d'eau gypsée. Ceci va nous permettre d'observer de très près les mécanismes physiques responsables du

---

6. [http://www.zeiss.com/microscopy/en\\_de/products/light-microscopes/axio-observer-for-materials.html](http://www.zeiss.com/microscopy/en_de/products/light-microscopes/axio-observer-for-materials.html)

ralentissement du séchage lors du séchage de solutions ioniques.

$$\phi(t) = \frac{S(t)}{S_0} \tag{2.19}$$



# Chapitre 3

## Séchage dans un pore modèle

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Séchage d'eau distillée</b>	<b>68</b>
3.1.1	Capillaire hydrophile	68
3.1.2	Capillaire hydrophobe	72
<b>3.2</b>	<b>Séchage d'une solution ionique</b>	<b>76</b>
3.2.1	Capillaire hydrophile	76
3.2.2	Capillaire hydrophobe	80
<b>3.3</b>	<b>Impact des additifs</b>	<b>83</b>
3.3.1	Acide citrique	83
3.3.2	Tensioactifs	83

---

La compréhension des mécanismes du séchage des milieux poreux reste assez équivoque. Même si l'utilisation de techniques d'observations non-destructives (IRM,  $\mu$ -CT, etc...) permet d'avancer de façon remarquable sur la compréhension du séchage (comme nous allons le voir dans le chapitre 5), une partie des mécanismes physiques en action reste inexplicable.

Pour pallier aux différentes contraintes expérimentales que nous allons rencontrer dans le courant de l'étude et pour mieux comprendre ce qui se passe à l'échelle des pores, nous allons utiliser dans ce chapitre des tubes capillaires, en tant que pores modèles. Comme nous l'avons déjà souligné dans la section 1.3 (page 25), ces tubes capillaires rectangulaires sont assez représentatifs des milieux poreux grâce aux films liquides piégés aux coins pendant le séchage. Ils constituent de ce fait un bon compromis du point de vue expérimental entre la représentativité des phénomènes physiques et leur observabilité.

Dans ce chapitre nous examinerons, en amont, l'impact de la nature de la solution saturante (eau pure et solution ionique (*eau gypsée*)) sur le mécanisme de séchage, en aval, l'impact des propriétés d'interface du capillaire. Les conclusions tirées de cette partie nous apporteront des éléments nouveaux sur la compréhension de certains phénomènes physiques observés lors du séchage des milieux poreux, notamment dans le cas du plâtre.

## 3.1 Séchage d'eau distillée

Nous utilisons de l'eau distillée comme solution saturante dans nos capillaires. Pour réaliser nos expériences, nous avons initialement rempli nos capillaires avec de l'eau distillée, par succion capillaire (§ 2.1.4.3, page 47). Ensuite pour s'affranchir des effets de la gravité (§ 1.3.1) nous avons disposé l'ensemble horizontalement. Enfin, l'une des extrémités est obturée à l'aide de la colle à prise rapide *Loctite*<sup>®</sup>. Le séchage ne se produit que sur l'une des extrémités. L'expérience de séchage se déroule sous conditions environnementales (25° C, et 50 % d'humidité relative) .

### 3.1.1 Capillaire hydrophile

A l'aide de notre microscope (voir section 2.2.2.4 page 64) en transmission (éclairage en transmission), nous suivons toutes les étapes du séchage. Les lignes de l'interface air/eau et de la géométrie sont identifiables par une différence de contraste (Figs. 3.1). Dans la figure 3.1 nous avons des images représentant les différentes étapes du séchage d'une solution d'eau pure dans un capillaire hydrophile.

Au début de la mesure, le capillaire est totalement rempli *i.e.* ce qui correspond à une saturation de  $\frac{S_{eau}}{S_{total}} = 100\%$ . Ensuite au cours du séchage on voit que l'interface air/eau, sous forme de ménisque, progresse vers l'intérieur de l'échantillon pendant que des films d'eau restent piégés aux quatre coins du capillaire (Figs. 3.1). La forme du ménisque reste inchangée durant toute la progression de l'interface.

La forme de l'interface semble être un état d'équilibre statique. Comme les forces capillaires jouent un rôle majeur dans le processus de désaturation des milieux poreux [40]), il serait intéressant de suivre l'évolution de celles-ci au cours du séchage.

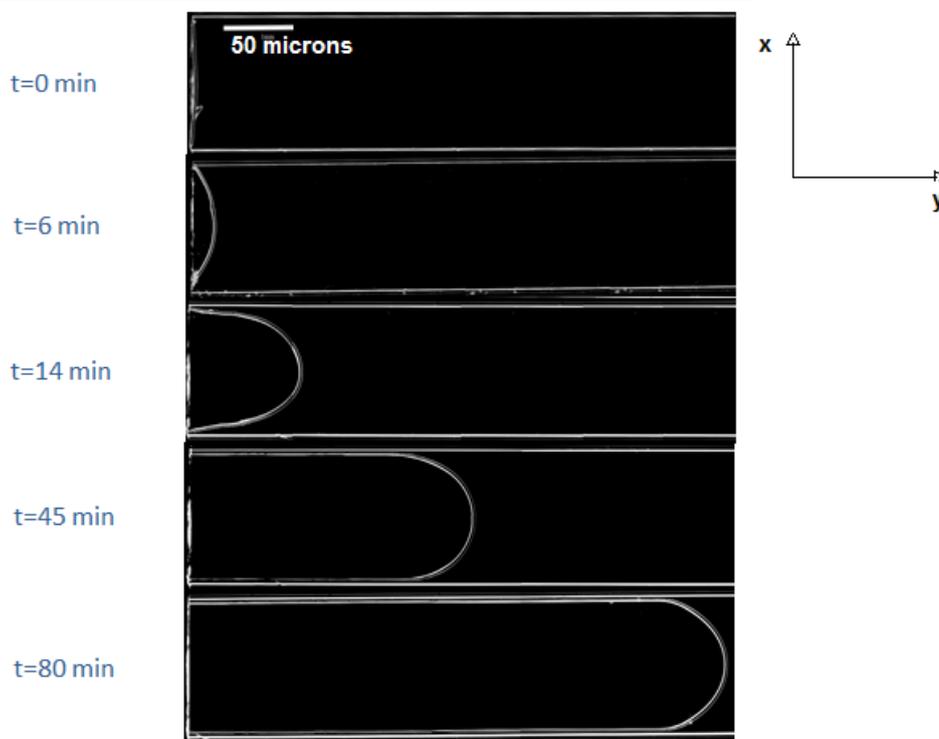


FIGURE 3.1 – Images successives du séchage d’eau pure dans un capillaire hydrophile.

La loi de Laplace lie la courbure de l’interface air/eau à la différence de pression entre l’eau et l’air, *i.e.* lie la pression capillaire à la courbure du ménisque (au niveau du ménisque principal et au niveau des films d’eau piégés dans les coins). Ainsi on peut suivre les variations de pression capillaire à travers celle de la courbure des différents ménisques.

La courbure ( $c$ ) se calcule avec la formule ([40]) :

$$c = \frac{1}{r_{xy}} + \frac{1}{r_{yz}} \quad (3.1)$$

$r_{xy}$  et  $r_{yz}$  étant, respectivement, les rayons de courbure du ménisque sur le plan  $(x,y)$  et  $(y,z)$  (Figs. 3.1).

– *Au niveau du ménisque principal (Fig. 3.2)* : le rayon de courbure sur le plan  $(x,y)$  est déterminé à partir des images de la figure 3.1. Il est égal à  $r_{xy} = 0,76mm$ .

La courbure sur le plan  $(y,z)$   $r_{yz}$  est déterminé à partir de nos images. En effet en faisant un zoom au niveau du ménisque principal, nous distinguons deux lignes (Fig. 3.2). Celles-ci représentent une projection de la courbure du ménisque principal sur le plan  $(y,z)$  sur le plan  $(x,y)$ . La distance entre les deux lignes représente donc le rayon de courbure sur le plan  $(y,z)$  du ménisque principal et est égale à  $r_{yz} = 0.028mm$ .

La courbure totale du ménisque principal est donc égale à :

$$c = \frac{1}{r_{xy}} + \frac{1}{r_{yz}} = \frac{1}{0,76} + \frac{1}{0,028} \cong 37 \text{ mm}^{-1} \quad (3.2)$$

- Au niveau des ménisques formés par les films d'eau piégés au niveau des coins : la courbure sur le plan (x,y) est nulle, comme les films d'eau piégés au niveau des coins sont droits, c-à-d :

$$\frac{1}{r_{xy}} = \frac{1}{\infty} = 0 \quad (3.3)$$

La détermination de la courbure sur le plan (y,z), se fait de la même manière que pour le ménisque principal. La figure 3.2 montre deux lignes pour les films piégés au niveau des coins, et la distance entre ces deux lignes est la projection orthogonale du rayon de courbure sur le plan (y,z). La courbure sur le plan (y,z) est déterminée en mesurant cette distance et est égale à :

$$c = \frac{1}{r_{yz}} = \frac{1}{0,027} \cong 37 \text{ mm}^{-1} \quad (3.4)$$

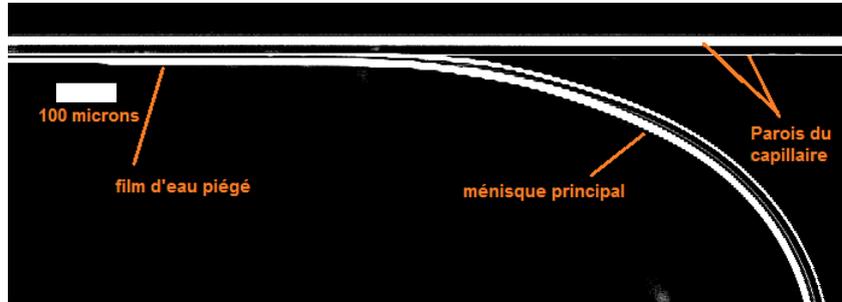


FIGURE 3.2 – Zoom d'une des images de la Figure. 3.1. On peut distinguer au niveau du ménisque principal deux lignes qui représentent les projections sur le plan (x,y) de la courbure du ménisque. Au niveau des films d'eau piégés aussi nous avons deux lignes représentant les projections de la courbure du ménisque sur le plan (y,z).

Les équations (3.3) et (3.3) montrent que la courbure au niveau du ménisque principal est égale à la courbure au niveau des films d'eau piégés dans les coins du capillaire. Ainsi la courbure reste constante sur tout le long de l'interface air/eau, et ce, pendant toute la durée du séchage. La pression de Laplace, qui est directement liée à la courbure, est donc uniforme le long de l'interface air/eau. En d'autres termes, la forme de l'interface air/eau est dictée par cet équilibre statique des forces capillaires. Cette situation est analogue à celle rencontrée lors du premier régime de séchage dans les milieux poreux modèles, où l'équilibre des forces capillaires assure en permanence l'écoulement de l'eau vers la surface [16].

Aussi à partir des images de la figure 3.1, nous avons suivi l'évolution de la saturation en fonction du temps, tel que déjà expliqué dans la section 2.2.2.4 (page 64), soit (eq. 2.19, page 65) :

$$\phi(t) = \frac{S(t)}{S_0} \quad (3.5)$$

La figure 3.3 représente l'évolution de la saturation en fonction du temps. Elle montre que la saturation décroît de façon linéaire au cours du temps, ce qui signifie que le taux de séchage est constant.

Le taux de séchage  $V_{sechage}$  est égal à :

$$V_{sechage} = \frac{V_0}{S} \frac{d\phi}{dt} \cong 3,067 * 10^{-5} \text{ m.s}^{-1} \quad (3.6)$$

Nous sommes dans une situation où la vitesse de séchage reste constante pendant toute la durée du séchage.

Lors du séchage, les films liquides constituent des voies d'acheminement de l'eau de l'intérieur du ménisque principal vers l'extrémité du tube, et ce, grâce aux forces capillaires. On est dans le cas où la vitesse de remontée capillaire est suffisamment rapide par rapport à la vitesse d'évaporation en surface *i.e.*  $V_{capillaire} \gg V_{evaporation}$  [16, 40] et où la vitesse de séchage est égale à la vitesse d'évaporation en surface.

La vitesse d'écoulement de l'eau dans les films d'eau, au niveau des quatre coins du capillaire peut être calculée avec la loi de Darcy, soit :

$$V_{capillaire} = -\frac{K}{\mu} \Delta P = \frac{S * \gamma * \Delta c_{max}}{\mu} \cong 10^{-2} \text{ m.s}^{-1} \quad \text{avec } \Delta c_{max} = c \quad (3.7)$$

$\Delta c_{max}$  est la différence de courbure, suite à une dépression maximale entre les films des coins et le ménisque principal. On voit que la vitesse de remontée capillaire est de trois ordres de grandeur plus élevée que la vitesse d'évaporation en surface.

Comme déjà mentionné dans la section 1.3 (page 25), le gradient de densité de vapeur est assez important au voisinage de l'ouverture du capillaire (au niveau des extrémités des films d'eau), et est négligeable à l'intérieur du capillaire (le long de l'interface du ménisque principal). Ce phénomène est décrit dans la littérature sous le nom de "*diffusional screening effect*" [27]. Par conséquent l'évaporation a essentiellement lieu au niveau des extrémités des films d'eau situées au niveau de la surface libre (Fig. 3.4).

À présent, le taux de séchage ( $J = \frac{V_{sechage}}{\rho}$ , où  $\rho$  est la densité de l'eau) peut être calculé à l'aide de la loi de Fick (eq. (3.12)) :

$$J = \frac{D n_{sat}}{\delta} \quad (3.8)$$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air ( $D = 2,7 * 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $n_{sat}$  la densité de vapeur saturante de l'eau ( $n_{sat} = 23,4 \text{ g.m}^{-3}$ ) et  $\delta$  la longueur de diffusion équivalente (épaisseur de la couche limite calibrée à partir des données expérimentales).

Étant donné que l'évaporation a lieu au niveau des extrémités des films d'eau, la surface d'évaporation est la somme des sections des films d'eau piégés au niveau des quatre coins du capillaire (Figure de gauche de la Fig. 3.4). Cette section ( $S$ ) est égale, dans le cas d'un liquide complètement mouillant (eau) [27], à :

$$S = A \frac{4\lambda}{3,77^2} \quad \text{avec } \lambda = 1 - \frac{\pi}{4} \quad (3.9)$$

$A$  est la section du capillaire.

Nous avons en définitive :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{S}{m_0} \frac{D n_{sat}}{\delta}, \quad \phi(t=0) = 1 \quad (3.10)$$

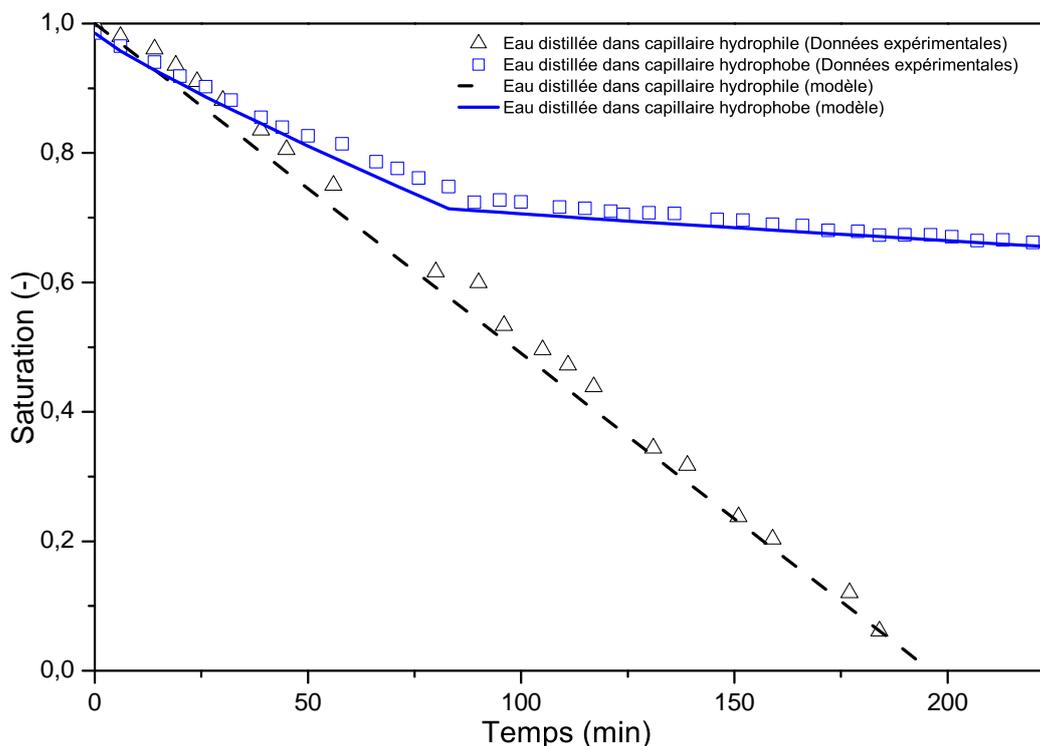


FIGURE 3.3 – Points ouverts triangulaires : courbe de séchage d’une solution d’eau distillée dans un tube capillaire rectangulaire hydrophile : comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales ( $\delta = 4,81\mu m$ ). Points ouverts rectangulaires : courbe de séchage d’une solution d’eau distillée dans un tube capillaire rectangulaire hydrophobe : comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales ( $\delta = 4,81\mu m$ ).

$m_0$  étant la masse d’eau initiale contenue dans le capillaire au début du séchage :  $m = A * L * \rho$ .

La seule inconnue de l’équation 3.12 est la longueur de diffusion équivalente  $\delta$ , qui est déterminée à partir du taux de séchage initial :

$$\delta = \frac{S}{m_0} \frac{Dn_{sat}}{\frac{d\phi(\phi=1)}{dt}} \quad (3.11)$$

Avec ce modèle, nous pouvons prédire la cinétique de séchage d’une solution d’eau pure dans un tube capillaire rectangulaire. Nous avons appliqué ce modèle au cas étudié ici, et nous observons qu’il y a un bon accord entre les résultats du modèle et les valeurs expérimentales (Fig. 3.3).

### 3.1.2 Capillaire hydrophobe

Dans cette partie nous allons utiliser des capillaires hydrophobes préparés selon le protocole décrit dans la section 2.1.4.3 (page 47). Comme le capillaire est hydrophobe, nous ne pouvons pas procéder à son remplissage par succion capillaire. Le remplissage



FIGURE 3.4 – Schéma de principe du séchage d’une solution d’eau distillée dans un capillaire rectangulaire hydrophile. Image de gauche : vue de dessus. Image de droite : vue de la section transversale.

se fait en aspirant l’eau par l’une des extrémités du capillaire à l’aide d’une seringue placée à l’autre bout, et avec laquelle on injecte l’eau. Une fois le remplissage complété, le capillaire est fermé à l’une de ses extrémités avec de la colle à prise rapide et le séchage peut commencer.

La figure 3.5 montre des images du capillaire lors du séchage et la figure 3.3 montre l’évolution de la saturation en fonction du temps.

On remarque ici que la forme de l’interface change au cours du séchage contrairement au cas des capillaires hydrophiles. Au début nous avons une forme similaire à celle obtenue dans le cas des capillaires hydrophiles, avec deux films d’eau continus jusqu’à l’extrémité du tube, et ceci, jusqu’aux trente-cinq premières minutes du séchage. Ensuite vient une seconde période, où nous avons un seul film d’eau qui reste continu jusqu’à l’ouverture du capillaire. Cette période s’étend de la 35<sup>e</sup> à la 78<sup>e</sup> minute. Enfin, vient une dernière période qui va jusqu’à la fin du séchage, et où nous assistons à une progression du ménisque principal sans aucune présence de films d’eau au niveau des coins du capillaire.

Pour juger de la reproductibilité de nos observations, nous avons répété nos expériences de séchage dans des capillaires hydrophobes (Figs. 3.6 et 3.7). Ces images montrent un caractère aléatoire de la forme de l’interface eau/air. En revanche les trois régimes que nous avons décrits précédemment restent toujours présents. De ce fait, nous allons dans la suite nous concentrer sur l’interprétation des observations de la figure 3.5, qui se trouvent être assez représentatives des mécanismes observés lors du séchage dans une telle géométrie.

Dans un premier temps, nous avons un premier régime avec une forme d’interface similaire à celle observée dans le cas de capillaires hydrophiles. Donc pendant ce régime la vitesse de séchage est égale à la vitesse de séchage dans un capillaire hydrophile (Fig. 3.3), et elle est dictée par l’évaporation à la surface des films d’eau. D’après nos images, ce régime commence au début du séchage et va jusqu’à la 35<sup>e</sup> minute. Ceci est en parfaite adéquation avec ce qu’on observe sur les graphes de taux de séchage (Fig. 3.3), où les courbes de séchage (cas hydrophile et cas hydrophobe) se superposent pendant les trente-cinq premières minutes.

Dans un second temps, nous avons un deuxième régime où nous avons qu’une seule extrémité arrive jusqu’à l’ouverture du capillaire. Pendant ce régime on s’attend toujours à avoir une vitesse de séchage dictée par l’évaporation au niveau de l’extrémité de ce

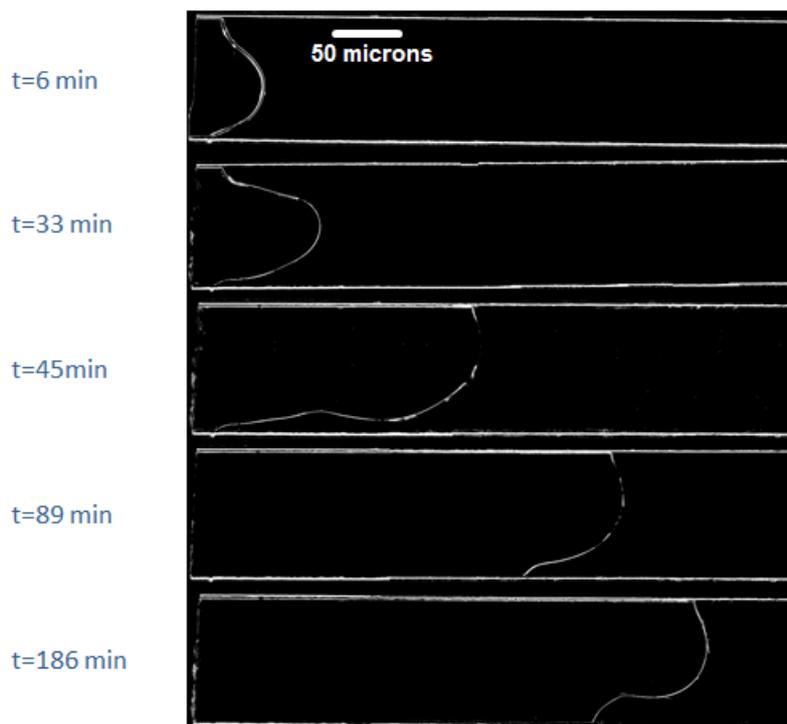


FIGURE 3.5 – Images successives du séchage d’une solution d’eau distillée dans un capillaire hydrophobe.

film. Cependant cette vitesse resterait plus faible que celle obtenue pour un capillaire hydrophile pendant cette période, comme montré dans la figure 3.3. On observe une baisse de la vitesse de séchage qui est de l’ordre de la moitié de celle d’un capillaire hydrophile entre 35 et 80 minutes.

Dans un troisième temps, nous avons un dernier régime, où l’interface du front eau/air progresse sans aucune présence de films liquides, et où le ménisque principal qui forme un angle de l’ordre de  $120^\circ$  avec les parois du capillaire. La valeur de cet angle est assez proche de l’angle de contact de l’eau pure sur nos plaques hydrophobes (cf. §2.1.4.3 page 47). Cela signifie que le démouillage observé est lié au caractère hydrophobe des parois du capillaire. Pendant ce régime, la vitesse de séchage est dictée par la diffusion de la vapeur d’eau depuis le ménisque principal jusqu’à l’ouverture du capillaire. Cette situation est similaire au cas du séchage d’eau distillée dans un capillaire circulaire [41]. On s’attendrait donc à observer une chute importante de la vitesse de séchage depuis la 85<sup>e</sup> minute qui marque le début de ce régime, et ceci correspond à nos observations de la figure 3.3.

Dans ce cas présent, en terme de séchage, la longueur de diffusion équivalente est égale à la position du ménisque principal ( $x$ , déterminée à partir des images) à laquelle on ajoute l’épaisseur de la couche limite de diffusion (déterminé expérimentalement avec la valeur initiale du taux de séchage). La surface d’évaporation, quant à elle, est égale à la section du capillaire ( $A$ ). Nous pouvons ainsi utiliser le modèle de diffusion présenté plus

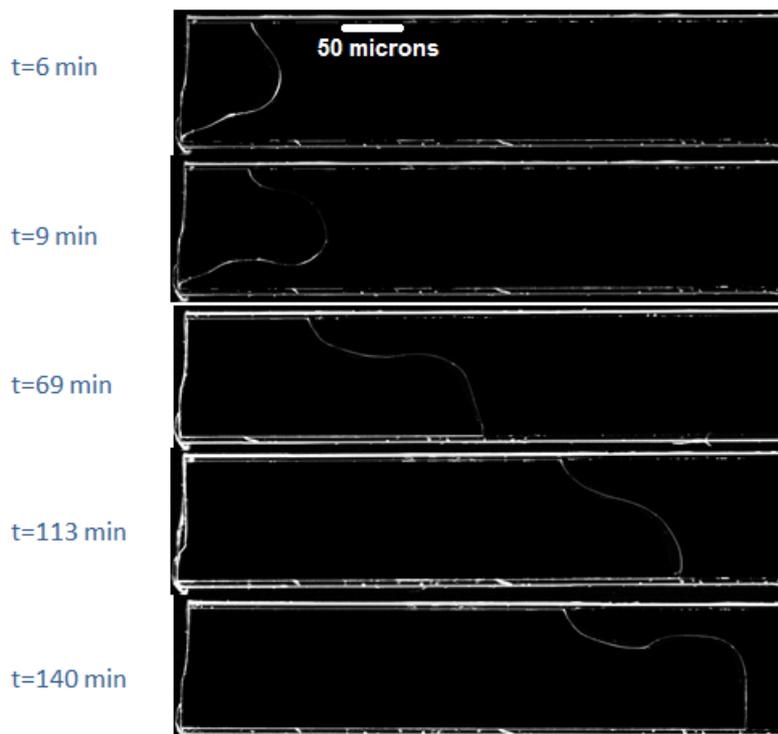


FIGURE 3.6 – Images successives du séchage d’une solution d’eau distillée dans un capillaire hydrophobe.

haut pour essayer de prédire le taux de séchage :

$$J = \frac{Dn_{sat}}{\delta + x} \quad \text{avec} \quad \frac{d\phi}{dt} = \frac{J}{m_0} \quad (3.12)$$

Signalons qu’avant d’adopter la configuration décrite avec l’équation 3.12, le système passe d’abord par une étape transitoire. Cette étape correspond au cas où nous avons une (0 à 35 minutes) ou deux extrémités (35 à 80 minutes) de films d’eau qui restent attachées à l’ouverture du capillaire. Dans ces cas de figure le calcul du taux de séchage se fait par une discrétisation de la surface d’évaporation ( $S$ ) et en faisant le calcul sur chaque unité de surface infinitésimale, soit :

$$J = \frac{1}{S} \int \frac{Dn_{sat}}{\delta + x_{ds}} ds \quad , \quad S = \int ds \quad (3.13)$$

La figure 3.3 compare nos données expérimentales avec les résultats du modèle. Encore une fois, il ressort que les résultats de notre modèle sont très proches des données expérimentales.

Les résultats de cette partie montrent le rôle important des films liquides sur la cinétique de séchage à l’échelle d’un pore modèle. Leur présence confère des propriétés qui rendent le séchage dans des capillaires assez représentatif des différents mécanismes physiques qui entrent en jeu lors du premier régime de séchage des milieux poreux tridimensionnels. Dans la suite, nous allons étudier l’impact de la présence des ions sur les dynamiques de séchage dans les capillaires.

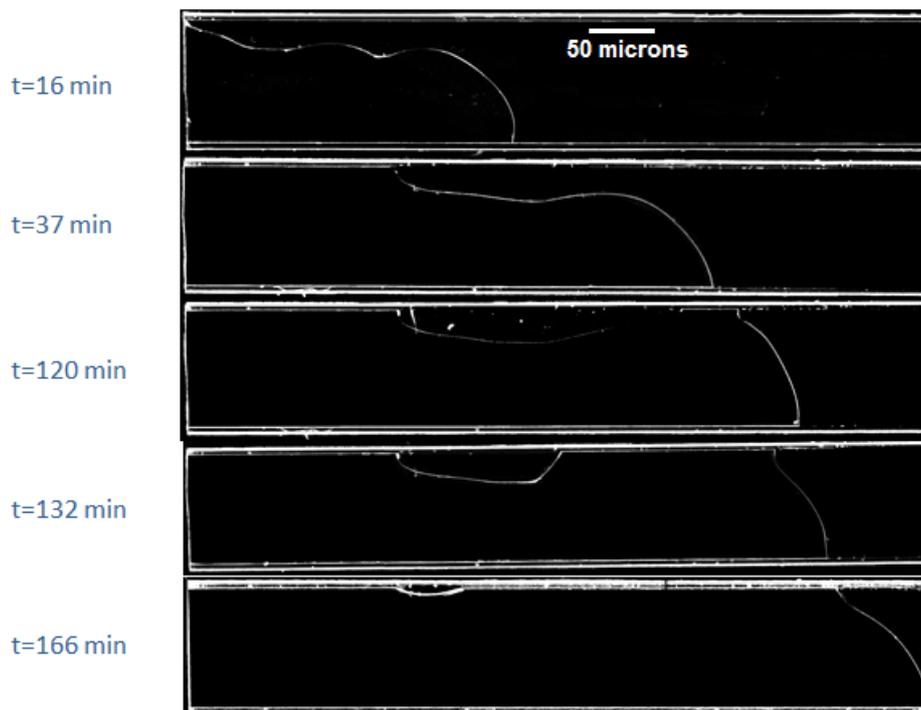


FIGURE 3.7 – Images successives de séchage d’une solution d’eau distillée dans un capillaire hydrophobe.

## 3.2 Séchage d’une solution ionique : eau "gypsée"

Dans cette partie nous allons utiliser de l’eau "gypsée" comme solution saturante. Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans la section 3.1. Avec notre microscope nous suivons le séchage dans le capillaire en fonction du temps, ainsi que le processus de cristallisation.

### 3.2.1 Capillaire hydrophile

Dans cette partie allons utiliser des capillaires hydrophiles, préparés selon le protocole décrit au paragraphe 2.1.4.3. La saturation complète des capillaires avec notre solution ionique (eau gypsée) se fait par succion capillaire.

Après cette étape de remplissage, on dispose horizontalement le capillaire, puis on ferme l’une des extrémités avec de la colle *Loctite*<sup>®</sup> à prise rapide, et le séchage se déroule sur l’extrémité ouverte du capillaire. On suit le séchage, l’évolution du ménisque principal et la cristallisation au niveau des films d’eau avec notre microscope. La figure 3.8 montre des images successives prises lors du séchage du capillaire.

On voit que la forme de l’interface air/eau reste inchangée tout au long du séchage, exactement comme dans le cas de l’eau distillée. Un zoom au niveau de la zone d’évaporation (figs. 3.8) nous permet de voir qu’il y a une zone de cristallisation à voisinage de l’extrémité ouverte du capillaire, plus précisément au niveau des films d’eau situés au ni-

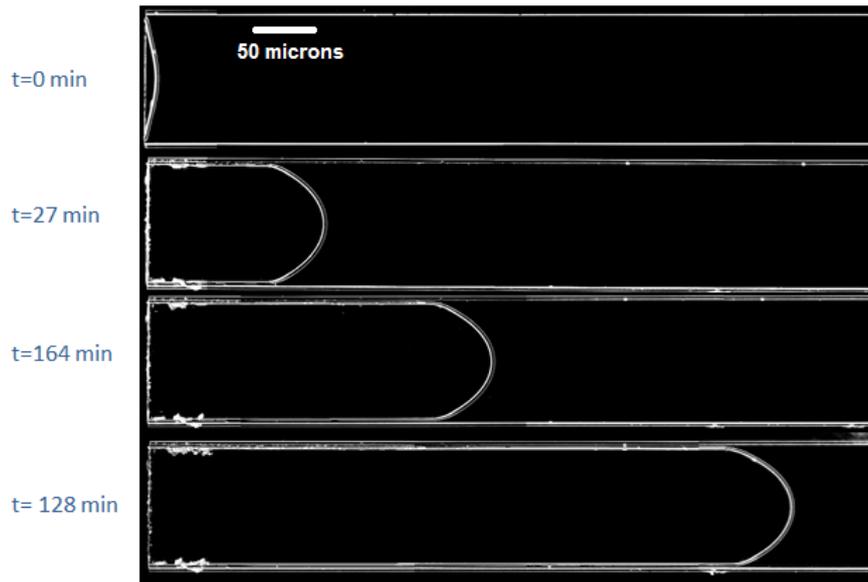


FIGURE 3.8 – Images successives lors du séchage dans un capillaire hydrophile initialement saturé avec de l’eau gypsée.

veau des quatre coins du capillaire. Une observation plus nette de la zone de cristallisation (Figs. 3.10) montre l’apparition d’une zone sèche au voisinage de la surface libre, situé juste après la zone de cristallisation.

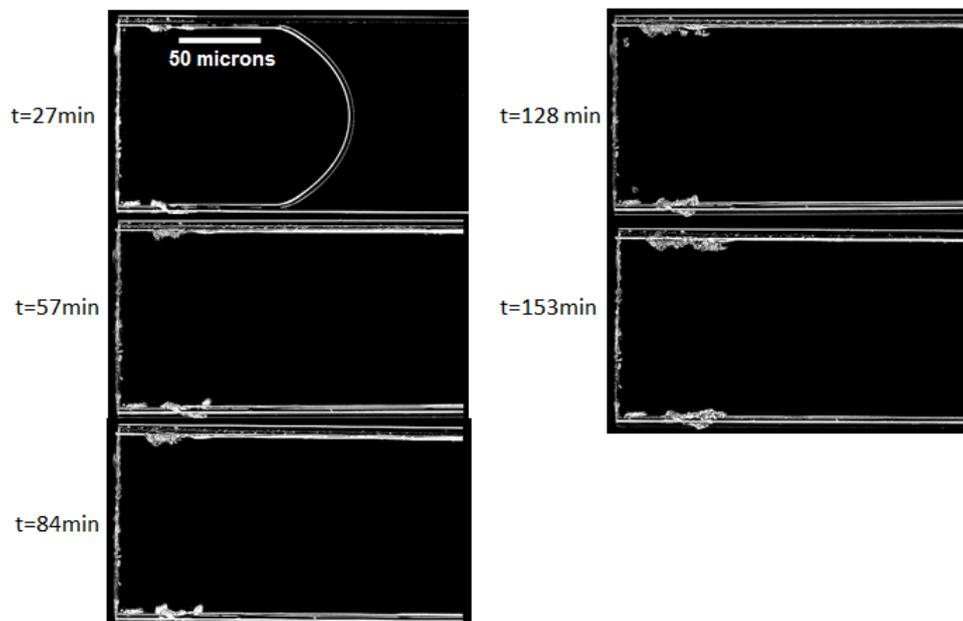
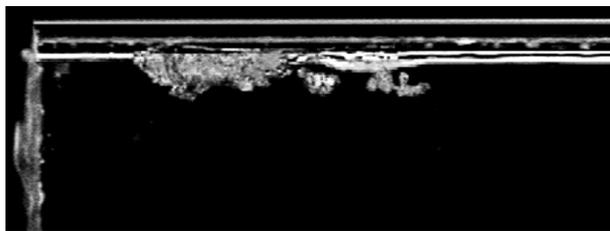


FIGURE 3.9 – Suivi du processus de cristallisation au cours du temps, au voisinage de la surface d’évaporation .



(a) Zoom au niveau du film d'eau près de la surface libre lors d'un séchage d'une solution d'eau gypsée.



(b) Zoom au niveau du film d'eau près de la surface libre lors d'un séchage d'une solution d'eau distillée.

FIGURE 3.10 – Zoom des films d'eau au voisinage de la surface libre, respectivement, pour de l'eau gypsée (a), et pour de l'eau distillée (b). Présence d'une zone sèche dans le cas de l'eau gypsée juste après les amas de cristaux issus de la cristallisation.

La courbure du ménisque principal reste inchangée au cours du séchage. Un raisonnement similaire à celui mené dans la section 3.1 nous conduit à la même conclusion *i.e.* l'invariabilité de la courbure le long de l'interface, ce qui traduit une pression capillaire uniforme le long de l'interface. Par conséquent, les mouvements de liquide sont dus aux forces capillaires, qui gouvernent la désaturation du milieu poreux. Cette situation est analogue à celle que nous avons pendant le premier régime de séchage des milieux poreux, premier régime caractérisé par une vitesse de séchage constante. Ainsi on s'attendrait à avoir un taux de séchage constant pendant toute la durée de séchage. La figure 3.11, montre l'évolution de la saturation en fonction du temps en cours de séchage, et un taux de séchage constant pendant toute la durée du séchage.

Comme nous l'avons signalé avant (cf. §1.3.1), l'évaporation a lieu au niveau des extrémités des films d'eau piégés dans les quatre coins du capillaire. L'eau est transportée depuis l'intérieur du capillaire vers la zone d'évaporation via ces films d'eau. Sachant que notre solution est saturée en ions, nous assistons à la compétition de deux mécanismes physiques : *diffusion et advection*, dont le rapport peut être quantifié à partir du nombre de Peclet.

$$P_e = \frac{V_{\text{evaporation}} * L}{D(\text{ions})} = \frac{4 * 10^{-6} * 5 * 10^{-2}}{10^{-9}} \approx 200 \gg 1 \quad (3.14)$$

L est la longueur de nos capillaires et D (ions) la vitesse de diffusion de nos ions.

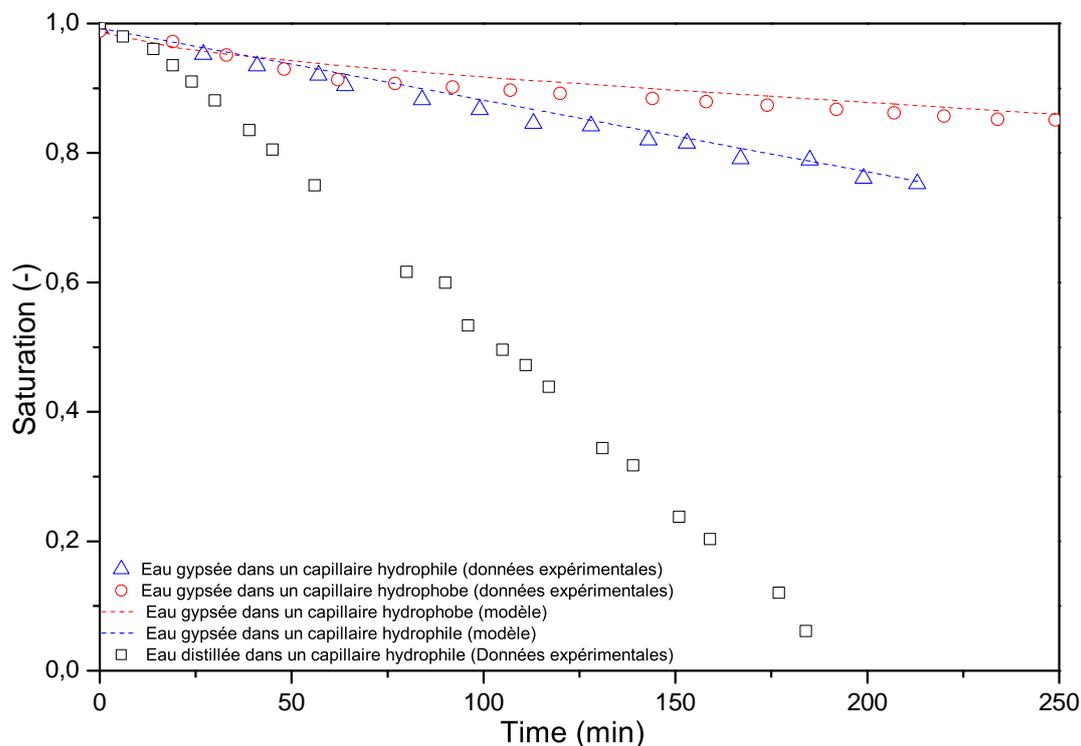


FIGURE 3.11 – Courbe de séchage d’une solution d’eau gypsée dans un tube capillaire rectangulaire hydrophile : comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales. Courbe de séchage d’une solution d’eau gypsée dans un tube capillaire rectangulaire hydrophobe : comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales.

$Pe \gg 1$ , donc les effets d’advection l’emportent très largement sur les effets de diffusion. Par conséquent les ions sont emportés par l’eau dans son mouvement vers la zone d’évaporation (extrémité ouverte du capillaire). Sachant que nous avons une solution saturée en gypse, une fois que sa concentration aura atteint le seuil de supersaturation du gypse ( $\approx 1.1 * 2,65 \text{ g.l}^{-1}$  [42]), nous allons assister à une cristallisation dans cette zone - cristallisation qui se situe à l’extrémité des films d’eau. Ceci correspond à nos observations (Fig. 3.8).

En revanche, une observation plus nette de la zone d’évaporation (Fig. 3.10) montre une rupture des films d’eau due à la présence des cristaux, et ceci au voisinage de la surface libre. Cette absence de films d’eau dans cette zone en fait une "zone sèche" (en rapport avec la terminologie utilisée dans les milieux poreux). Cette zone sèche constitue une longueur de diffusion supplémentaire  $\delta'$  pour les molécules d’eau en plus de l’épaisseur de la couche limite, donc on s’attendrait à avoir une baisse considérable de la vitesse de séchage par rapport au cas habituel (séchage d’une solution d’eau distillée). La figure 3.11 compare les courbes de séchage obtenues dans ces deux cas, et elle montre en effet une importante baisse de la vitesse de séchage pour le cas de l’eau gypsée. Au bout de 3 heures, la quantité d’eau évaporée dans le cas de l’eau gypsée est deux fois plus faible que

dans le cas de l'eau distillée.

La configuration résultante de la cristallisation des ions de gypse est illustrée sur la figure 3.12. Connaissant la section totale de la surface d'évaporation (eq. 3.9), avec la première loi de Fick nous pouvons déterminer la vitesse d'évaporation de la solution ionique dans le capillaire. Le taux de séchage  $J$  est donné par :

$$J = \frac{Dn_{sat}}{\delta + \delta'} = \frac{m_0}{S} \frac{d\phi}{dt} \quad (3.15)$$

Soit :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{S}{m_0} \frac{Dn_{sat}}{\delta + \delta'} \text{ avec } \phi(t=0) = 1 \quad (3.16)$$

La longueur de diffusion supplémentaire  $\delta'$  est déterminée à partir de nos images (Fig. 3.12).

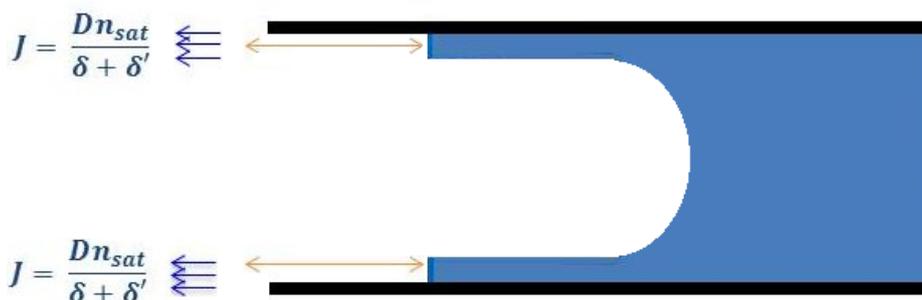


FIGURE 3.12 – Schéma de principe d'une vue de dessus d'un tube capillaire rectangulaire lors du séchage d'une solution d'eau gypsée.

L'application de notre modèle au cas étudié dans cette partie montre un bon accord avec nos résultats expérimentaux (Fig. 3.11).

### 3.2.2 Capillaire hydrophobe

Le protocole expérimental est identique à celui utilisé dans la partie 3.1.2, mais avec comme solution saturante, à la place de l'eau distillée, une solution ionique (eau gypsée). La figure 3.13 montre l'évolution du ménisque principal au cours du séchage. Elle montre une forme de ménisque identique à celle observée dans le cas du séchage d'une solution d'eau distillée dans un capillaire hydrophobe (§ 3.1.2). Nous avons un démouillage au niveau des parois du capillaire lors de la progression de l'interface eau/air *i.e.* des angles entre le ménisque principal et les parois du capillaires qui avoisinent les  $120^\circ$ . Un zoom au niveau des parois après le passage du front sec (Fig. 3.14) montre un dépôt uniforme de cristaux.

Le démouillage, dû au caractère hydrophobe du capillaire, empêche la formation de films d'eau au niveau des coins du capillaire. Ceci provoque une avancée du front sec semblable à celle observée dans les capillaires cylindriques. Ceci se traduit aussi par l'apparition d'une zone sèche qui avance vers le coeur du tube au fur et à mesure que le front

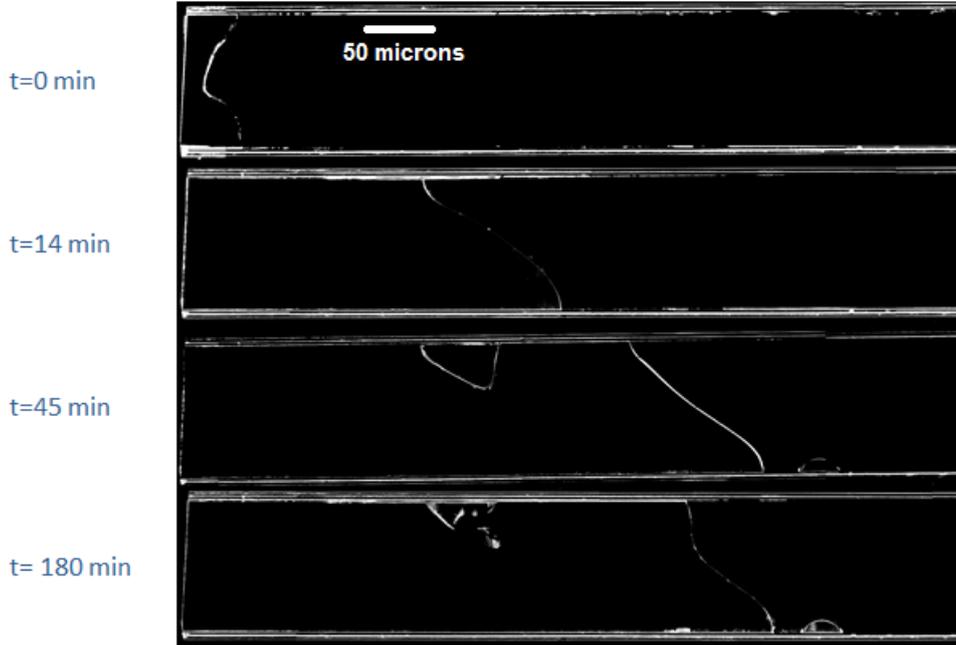


FIGURE 3.13 – Progression de l'interface air/eau au cours du séchage dans un capillaire hydrophobe initialement saturé avec de l'eau gypsée.

progresses. Ceci se traduit par l'apparition d'une longueur de diffusion supplémentaire, croissant avec le temps. La vitesse d'évaporation passe de ce fait, de  $V_{evaporation} = \frac{Dn_{sat}}{\delta}$  à  $V_{evaporation} = \frac{Dn_{sat}}{\delta+d(t)}$  (où  $d(t)$  est la position du front sec). On s'attendrait donc à une relative baisse de la vitesse de séchage en comparaison au cas du séchage dans un capillaire hydrophile, comme cela est montré par les résultats présentés dans la figure 3.11.

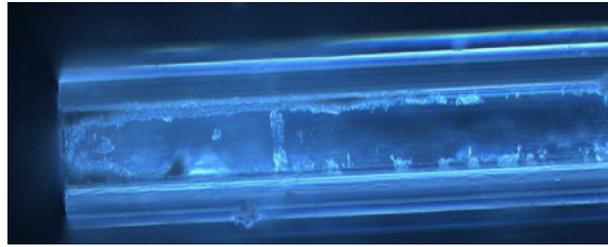
De ce fait, la zone d'évaporation, zone de forte concentration en ions, n'est plus située à l'extrémité du capillaire, mais à l'intérieur : au niveau de l'interface entre les parois du capillaire et le ménisque principal. Ainsi, la cristallisation des ions n'est plus localisée aux extrémités du capillaire, mais suit le ménisque principal dans sa progression, d'où le "lit" assez uniforme de cristaux de gypse observé avec la figure 3.14.

Aussi la cristallisation au niveau de l'interface entre les parois du capillaire et le ménisque principal a un impact direct sur la vitesse de progression de ce dernier vers l'intérieur de l'échantillon (un effet de ralentissement), même si la physique du séchage reste identique à celle de l'eau distillée. Ceci se traduit par une baisse de la vitesse de séchage en comparaison du cas de l'eau distillée. La figure 3.15 illustre le principe physique qui régit le séchage du système et le modèle mis en place pour la prédiction de sa cinétique :

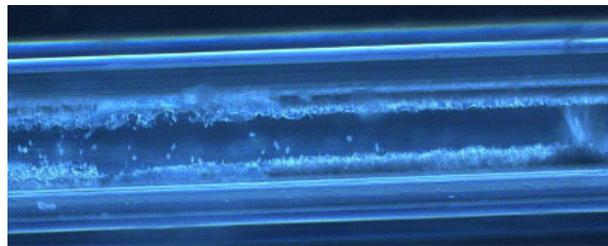
$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{S}{m_0} \frac{Dn_{sat}}{\delta + d(t)}, \quad \phi(t=0) = 1 \quad (3.17)$$

$d(t)$  est déterminé à partir de nos images.

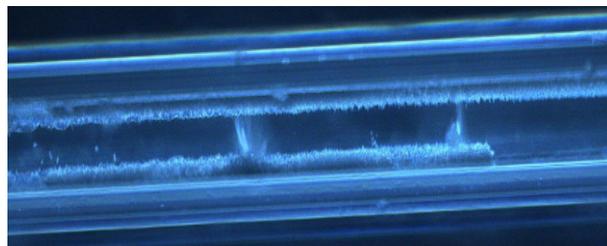
La figure 3.11 compare les résultats du modèle à nos valeurs expérimentales, elle montre une bonne conformité entre celles-ci.



(a) Zoom au niveau des parois du capillaire à la fin du séchage.



(b) Zoom au niveau des parois du capillaire à la fin du séchage.



(c) Zoom au niveau des parois du capillaire à la fin du séchage.

FIGURE 3.14 – *Vue de profil* d'un capillaire hydrophobe initialement saturé avec de l'eau gypsée à la fin du séchage.

Compte tenu des résultats obtenus à l'issue de cette partie montrant le lien entre les mécanismes de cristallisation et les propriétés de surface et le lien entre les propriétés de surface et la cinétique de séchage à l'échelle d'un pore modèle : nous allons utiliser dans la suite des additifs pour changer la mouillabilité de nos solutions saturantes (changement d'angles de contact). L'objectif est alors d'étudier les avantages que cela peut présenter pour une éventuelle amélioration de la cinétique de séchage.

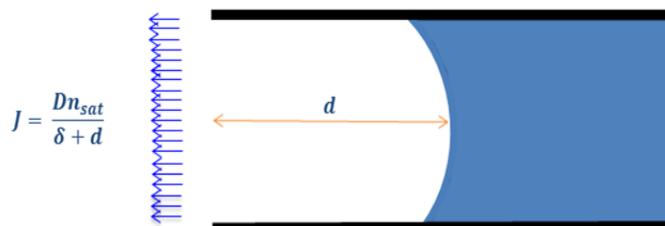


FIGURE 3.15 – Vue de dessus : principe physique du séchage d’une solution d’eau gypsée dans un capillaire hydrophobe.

### 3.3 Impact des additifs

#### 3.3.1 Acide citrique

Contrairement aux tensioactifs qui ont pour rôle de changer la mouillabilité du liquide, l’acide citrique agit quant à lui sur la cinétique d’hydratation du gypse (retardateur de prise). Dans cette partie, suite à ce qui est a été fait dans la section 5.1.1.2 (page 110) nous allons étudier l’impact des adjuvants sur la cinétique de séchage.

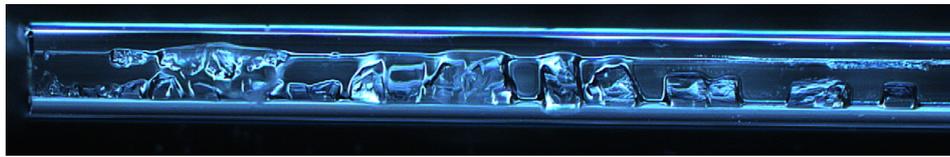
Pour ce faire, nous allons ajouter de l’acide citrique à notre solution d’eau gypsée ( $\approx 10g/L$ ). On sature ensuite nos capillaires hydrophiles avec ce mélange, selon le procédé cité plus haut (§ 3.1). L’évolution de l’interface air/liquide est similaire à celle obtenue lors du séchage d’une solution d’eau gypsée dans un capillaire hydrophile (Fig. 3.8), avec une cristallisation des ions près de l’ouverture (comme illustré dans la figure 3.9). En revanche la morphologie des cristaux est tout à fait différente (Figs. 3.16).

L’évolution de la saturation est quant à elle identique à celle obtenue lors du séchage d’une solution d’eau gypsée seule (Fig. 3.17).

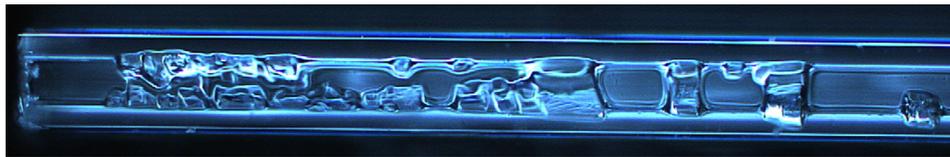
Comme déjà mentionné, l’acide citrique est un retardateur de prise. Afin de mieux comprendre l’origine de la morphologie de cristallisation qu’induit sa présence dans la solution ionique, nous allons nous pencher sur son mode d’action. En effet dans la littérature ([43]), il a été montré que l’acide citrique est l’un des meilleurs retardateurs utilisé dans le cas du gypse. Celui-ci rallonge le temps de prise en agissant comme inhibiteur dans le processus de cristallisation des cristaux, et ceci, en ralentissant la nucléation (lors de la germination). Par conséquent, comme l’a mentionné Singh [44] ceci va changer la morphologie de cristallisation, avec une structure de cristalline moins solidaire (Fig. 3.16) occasionnant ainsi une baisse considérable des propriétés mécaniques. La répartition spatiale des ions reste cependant inchangée, on se retrouve donc dans la même situation que sans acide citrique et la cinétique de séchage reste aussi identique au cas sans acide citrique (Fig. 3.17).

#### 3.3.2 Tensioactifs

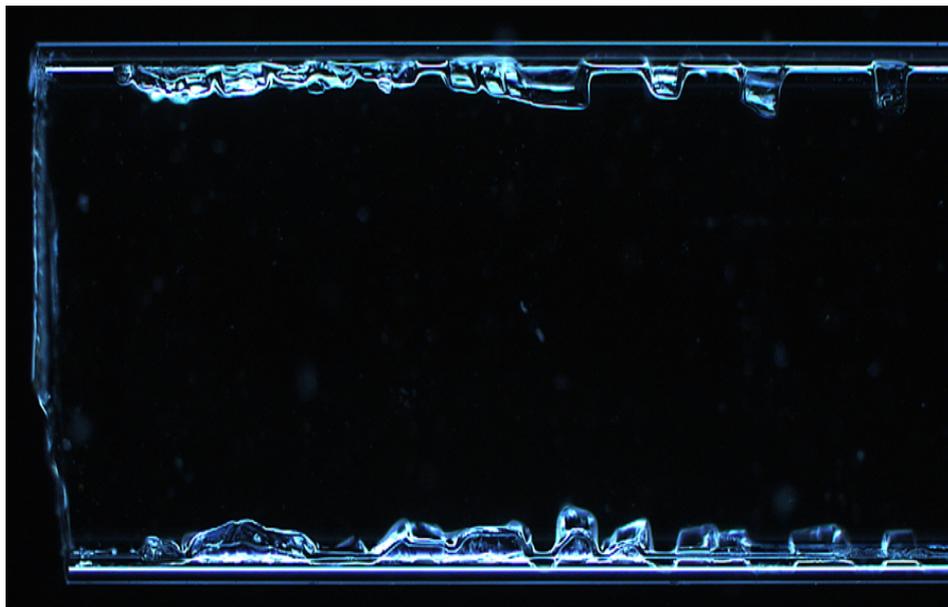
L’objectif de l’étude menée dans cette partie est d’utiliser des tensioactifs afin de changer la dynamique de cristallisation des ions à l’échelle du pore, et par extension



(a) Vue de profil (amont)



(b) Vue de profil (aval)



(c) Vue de dessus.

FIGURE 3.16 – Observation au microscope d’un capillaire (initialement rempli avec de l’eau gypsée (+  $\approx 10g/L$  d’acide citrique)) en fin de séchage.

dans un milieu poreux. En effet comme il a été montré dans la littérature [29, 45] et dans la figure 3.18, la mouillabilité occupe une place importante dans la dynamique de la cristallisation et sur la morphologie des cristaux.

Partant de cette constatation, nous avons réalisé des mesures d’angles de contact sur de l’eau distillée et de l’eau gypsée avec nos plaques de verre hydrophiles. Ces mesures révèlent une différence d’angle de contact de  $10^\circ$  environ entre l’eau distillée ( $0^\circ$ ) et l’eau gypsée ( $9^\circ$ ).

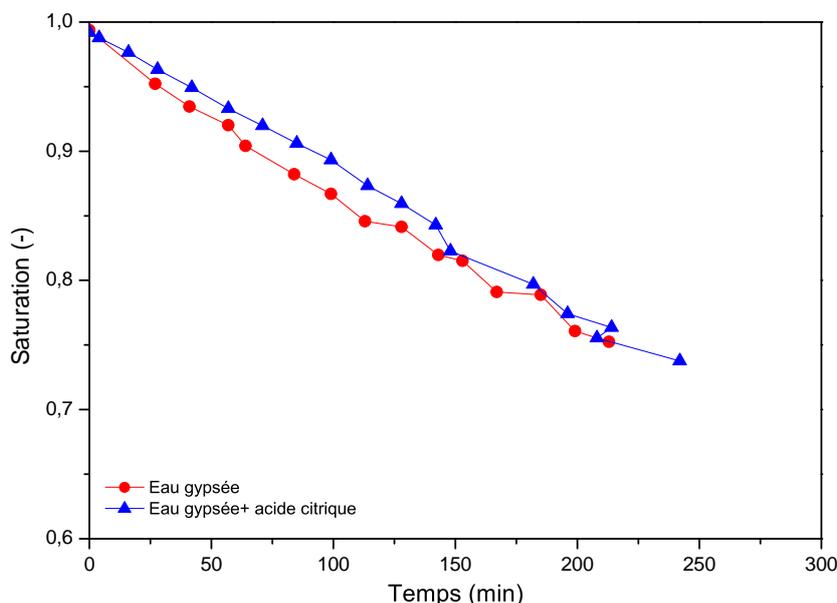


FIGURE 3.17 – Comparaison de l'évolution de la saturation lors du séchage d'une solution d'eau gypsée et d'eau gypsée avec  $\approx 10\text{g/L}$  d'acide citrique.

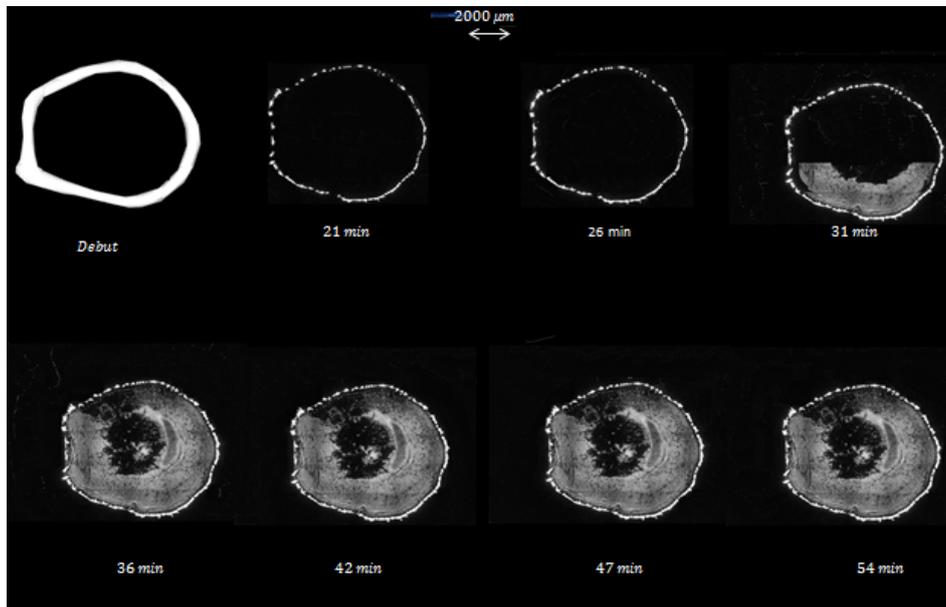
Dans la suite nous allons ainsi utiliser des tensioactifs. Ceci aura comme effet de diminuer la tension de surface de nos solutions ioniques ce qui aura pour effet de baisser leur angle de contact, et d'augmenter en conséquence leur mouillabilité.

Pour des raisons liées à la nature ionique de nos solutions et à une meilleure homogénéité de nos mélanges, comme expliqué dans la section 2.1.3, nous allons utiliser comme agent tensioactifs le polyéthylène glycol (PEG 4400) et l'ester de sorbitan (tween 20) à des concentrations de 3,3 g/L.

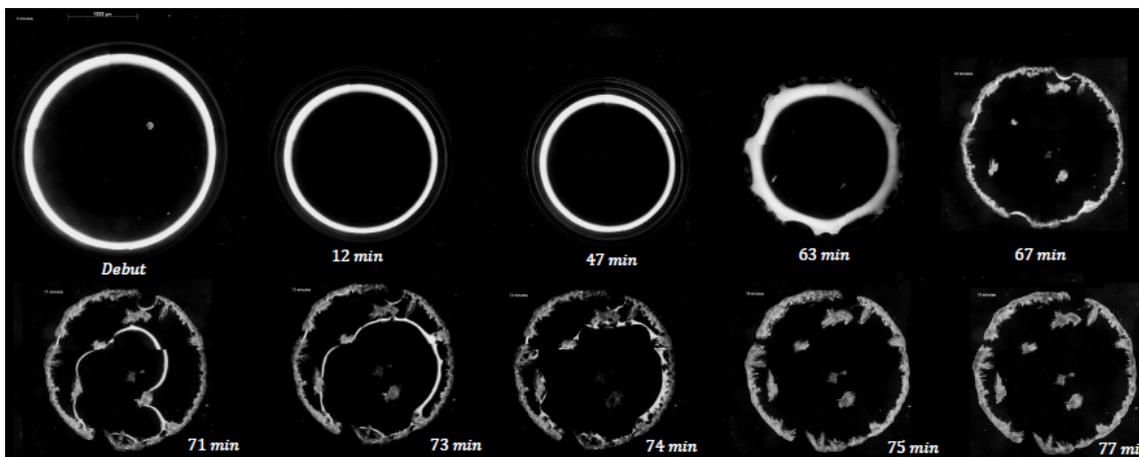
Ici nous allons utiliser des capillaires carrés de  $0,5 * 0,5\text{mm}^2$ , pour avoir une vue plus nette sur des dynamiques de cristallisation dans nos capillaires. Le protocole de remplissage est identique à celui décrit dans la section 3.1.1, dans le cas des capillaires hydrophiles avec l'eau distillée. La figure 3.19 récapitule les courbes de séchage obtenues. Elle montre une augmentation de la vitesse de séchage de l'eau gypsée dans les capillaires en présence des tensioactifs. Malgré cette légère augmentation de la cinétique de séchage, les taux de séchage restent plus faibles que celui obtenu avec de l'eau distillée. L'ajout du tween 20 se révèle être plus efficace en terme d'accélération de la cinétique de séchage pour les différents tensioactifs testés.

La figure 3.20 montre l'évolution de la cristallisation au voisinage des extrémités des films d'eau lors du séchage. Ces images nous montrent que, contrairement à ce qu'on obtenait lors du séchage de l'eau gypsée seule (Fig. 3.8), le séchage d'une solution d'eau gypsée préparée en ajoutant des tensioactifs occasionne une cristallisation à l'extérieur du capillaire. Cette situation est identique au phénomène d'*efflorescence* déjà décrite dans la littérature [29].

Les films d'eau restent continus jusqu'à l'ouverture du capillaire où l'évaporation a lieu tout au long du séchage. Ainsi nous n'avons plus de rupture des films d'eau censés



(a) Séchage d'une goutte d'eau gypsée sur une plaque hydrophile ( $\theta_{eau,plaque} = 0^\circ$ ).



(b) Séchage d'une goutte d'eau gypsée sur une plaque hydrophobe ( $\theta_{eau,plaque} = 120^\circ$ ).

FIGURE 3.18 – Séchage d'une goutte d'eau gypsée sur une interface (plaque de verre) hydrophile et hydrophobe montrant une dynamique et une morphologie de cristallisation différentes selon les propriétés de surface : sur une surface hydrophile la cristallisation a tendance à se faire de façon homogène sur toute la surface occupée par la goutte, tandis que sur une surface hydrophobe la cristallisation a essentiellement lieu au niveau des contours de la goutte.

approvisionner la surface en eau, comme c'est le cas pour l'eau gypsée seule. Par conséquent nous n'avons plus de front sec, responsable du ralentissement lors du séchage d'eau

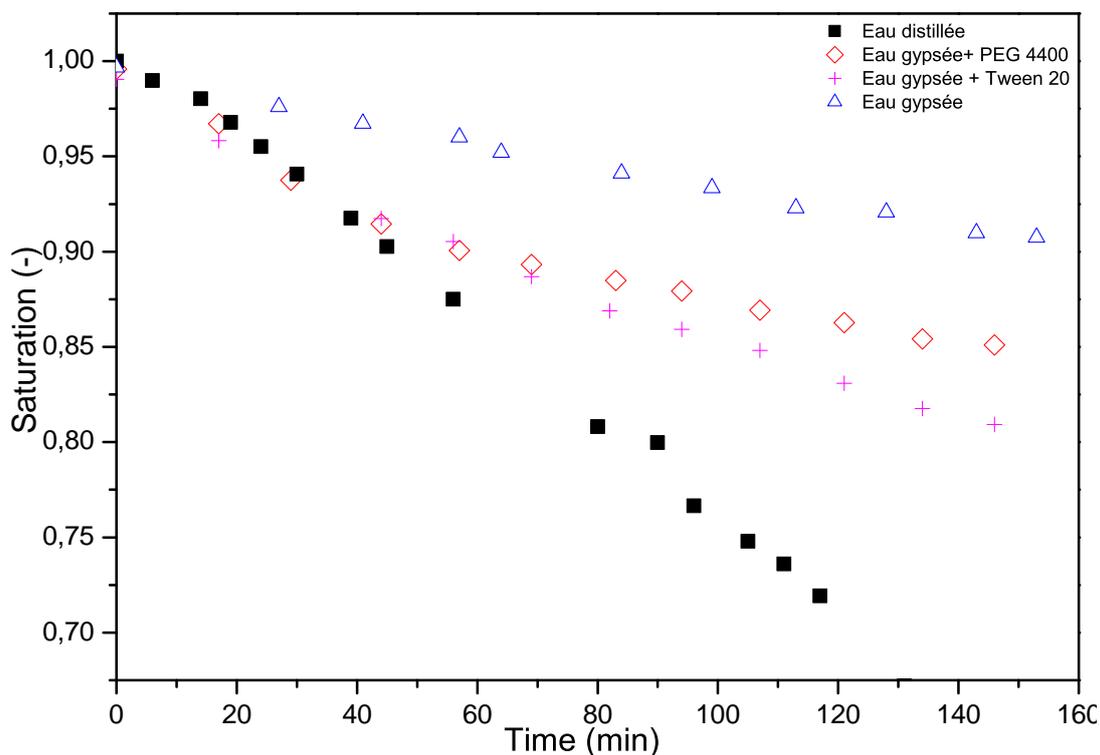
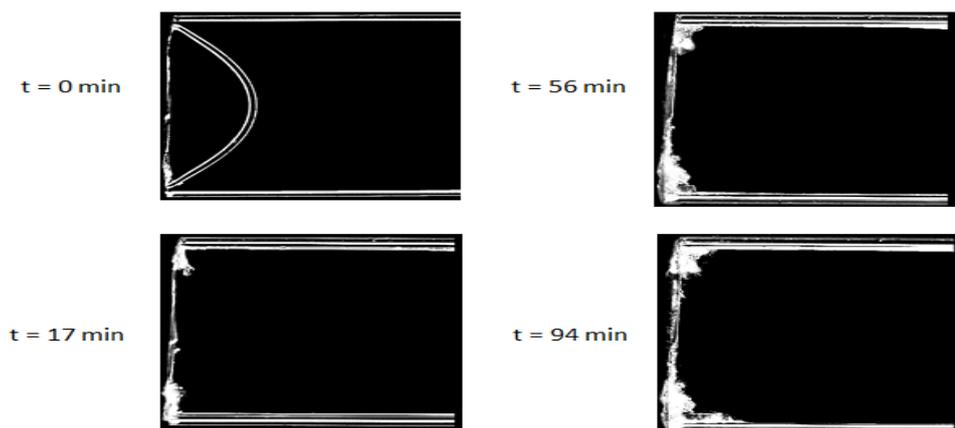


FIGURE 3.19 – Comparaison des courbes de séchage lors du séchage de capillaires initialement saturés, respectivement, avec de l’eau distillée, de l’eau gypsée, de l’eau gypse + 3,3 g/L de tween 20 et de l’eau gypsée + 3,3 g/L de PEG 4400.

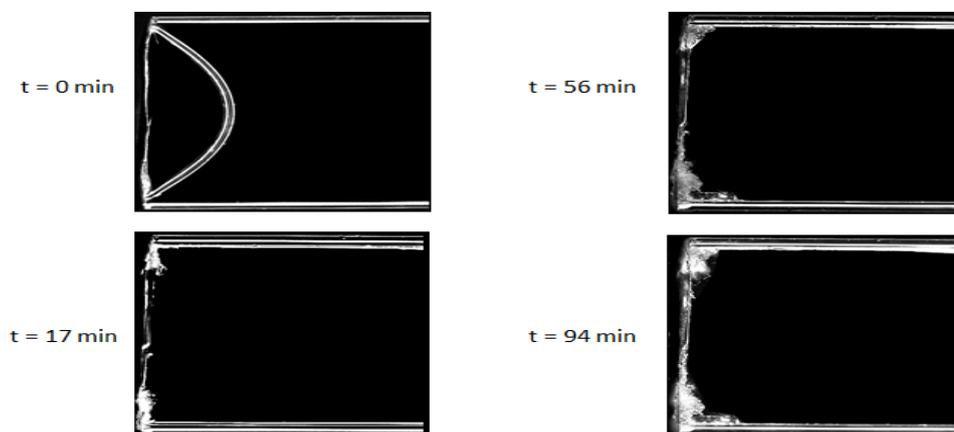
gypsée seule.

Une observation plus nette de la morphologie des amas de cristaux issus de la cristallisation pour le tween 20 et le PEG 4400, montre que la cristallisation a lieu exactement au niveau de l’interface, et si pour le PEG 4400 nous avons une petite zone de cristallisation à l’intérieur du capillaire-même, nous n’avons pas de rupture des films d’eau. Cependant les cristaux présents dans le capillaire constituent une zone de diffusion supplémentaire même si leurs épaisseurs restent faibles. Ceci peut expliquer les différences de cinétique de séchage observées entre les différentes solution (eau gypsée + tween 20, eau gypsée + PEG 4400 et eau distillée).

Les résultats obtenus dans cette partie nous montrent qu’on peut changer la dynamique de la cristallisation des ions dans les capillaires, et ceci grâce à l’ajout de tensioactifs. Ce résultat représente une avancée potentielle pour résoudre le phénomène du séchage dans le cas du plâtre. Des expériences sur du plâtre restent à réaliser pour déterminer les concentrations et les modes opératoires optimaux pour accélérer le séchage par ce biais.



(a) Images successives du séchage d'un capillaire initialement saturé avec de l'eau gypsée + 3,3g/L de tween 20.



(b) Images successives du séchage d'un capillaire initialement avec de l'eau gypsée + 3,3g/L de PEG 4400 , lors du séchage.

FIGURE 3.20 – Suivi de la morphologie des amas de cristaux issus de la cristallisation.

### **Conclusion du chapitre**

Dans cette partie nous avons adopté une approche modèle du séchage dans les milieux poreux, en optant pour une géométrie assez simple : un tube capillaire rectangulaire. Les expériences menées avec cette géométrie nous ont permis de comprendre les origines physiques de certaines observations rencontrées en milieu poreux tridimensionnel.

Dans un premier temps, le séchage d'une solution d'eau distillée dans ce type de géométrie, nous a permis de comprendre le rôle important que joue le réseau de films liquides lors du séchage de milieux poreux. La présence des films d'eau assure l'écoulement de l'eau vers la surface, et dicte la vitesse de séchage (lors des deux premiers régimes de séchage). La distribution spatiale du réseau de films liquides est fortement lié aux propriétés de surface du capillaire, et par extension aux propriétés de surface du milieu poreux : dans un milieu poreux hydrophobe, le front sec apparaît dès le début du séchage, et va énormément ralentir la vitesse de séchage d'un milieu poreux hydrophile.

D'autre part l'utilisation d'une solution d'eau gypsée comme solution saturante a permis de mieux comprendre la cristallisation des ions en milieux poreux. Les expériences menées dans cette partie nous ont permis de voir que la cristallisation des ions dans les capillaires provoque la rupture des films d'eau responsables du transport de l'eau vers la surface où l'évaporation a lieu. La transposition de ce résultat en milieu poreux, se traduit par une rupture du réseau de films liquides au voisinage de la surface libre, et donc par une chute de la vitesse de séchage qui serait résultante de la cristallisation des ions de gypse au voisinage de la surface libre.

Notre compréhension du rôle des propriétés d'interface sur la dynamique de cristallisation, nous a conduit à l'étude de l'impact d'ajout de tensio-actifs. En augmentant la mouillabilité de nos solutions d'eau gypsée, avec l'ajout de tensio-actifs, nous avons pu déplacer la zone de cristallisation vers l'extérieur du milieu poreux : passer d'état subflorescence à un état d'efflorescence, et éviter ainsi l'apparition prématurée d'une zone sèche responsable du ralentissement. Cependant une étude sur la transposabilité de cette découverte au cas du plâtre reste à être menée.

Partant de notre compréhension des différentes phénoménologies qui entrent en jeu lors du séchage d'un milieu poreux bidimensionnel, nous allons dans la partie suivante élargir cette démarche aux cas des milieux poreux modèles tridimensionnel.



# Chapitre 4

## Séchage de milieux poreux modèles : cas d'un empilement de billes de verre

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Étude macroscopique</b>	<b>92</b>
4.1.1	Séchage d'un empilement de billes de verre polydisperses	92
4.1.2	Impact de la vitesse du flux d'air	95
4.1.3	Impact de la granulométrie	98
<b>4.2</b>	<b>Étude microscopique</b>	<b>100</b>

---

Dans cette partie nous allons réaliser des expériences de séchage dans des empilements de billes de verre, pris en tant que milieux poreux modèles. Ces expériences nous permettront de vérifier les hypothèses émises dans la littérature sur les différentes phénomologies des régimes du séchage des poreux. Elles nous permettront aussi d'établir une référence pour nos expériences de séchage dans les milieux poreux plus complexes, notamment le plâtre (chapitre suivant).

## 4.1 Etude macroscopique

Nous allons réaliser une série d'expériences macroscopiques avec notre dispositif de séchage (Fig. 2.6, page 49) sur des empilements de billes de verre initialement saturés avec de l'eau gypsée. Ensuite nous appliquerons le modèle de Coussot (section 1.2, page 14), afin de comparer les prédictions dudit modèle avec nos résultats expérimentaux.

Grandeur	Valeur
Coefficient de diffusion $D$	$2,56 * 10^{-6} m^2 . s^{-1}$
Température	$25^{\circ}C$
Viscosité dynamique $\mu_l$	$10^{-3} N . m^{-2} . s$
Coefficient géométrique $\beta$	5
Tension superficielle $\gamma_{lv}$	$71,97 * 10^{-3} N . m^{-1}$
Densité de vapeur de l'air ambiant $n_{\infty}$	0
Saturation critique $\phi_c$	0,1
Densité de vapeur saturante $n_{sat}$	$23,4g . m^{-3}$
Porosité $\epsilon$	0,35
Hauteur de l'échantillon $H_0$	4 cm
Section de l'échantillon $S$	$9,61 * 10^{-4} m^2$
$M_0$	Masse d'eau initiale de l'échantillon

TABLE 4.1 – Paramètres par défaut du modèle utilisé dans cette section.

### 4.1.1 Séchage d'un empilement de billes de verre polydisperses

Pour réaliser nos expériences, on part d'un empilement de billes de verre ( $45\mu m - 90\mu m$ ) initialement saturé avec de l'eau distillée (cf. § 2.1.4.1, page 46) qu'on soumet au séchage, grâce au dispositif décrit dans la section 2.2.1 (page 49). La figure 4.1 montre les courbes de séchage et de taux de séchage obtenues.

L'analyse de la courbe de taux de séchage 4.1.(b), nous permet de distinguer deux régimes :

- un premier régime avec une vitesse d'évaporation constante, qui commence au début du séchage et s'étend jusqu'à une gamme de saturation de l'ordre de 31%,
- un second régime avec une vitesse de séchage décroissante, qui prend effet à la fin du premier régime et s'étend jusqu'à des valeurs de saturations de l'ordre de 10%.

Ici, nos mesures ne vont pas jusqu'à la fin du séchage, mais s'arrêtent à la fin du second régime de séchage. On n'arrive donc pas à voir le troisième régime (régime diffusif) décrit plus haut sur la courbe 4.1.(b). En effet, comme nous l'avons déjà signalé, la vitesse de séchage lors du troisième régime de séchage est très faible et les variations de masse pendant ce régime restent quasi-imperceptibles pour notre balance. Dans le soucis de garder un meilleur rapport signal sur bruit, nous avons jugé nécessaire de stopper nos mesures dès la fin du second régime.

Lors du premier régime, l'évaporation a lieu principalement sur une épaisseur de couche limite  $\delta$  (eq. 4.2) qui est du même ordre de grandeur que l'ouverture de la conduite d'air sec (3 mm (Fig. 2.6)).

$$\delta \approx 1,5mm \quad (\text{eq. 1.22}) \quad (4.1)$$

$$V_e \approx \frac{1}{\rho_0 S_0} \frac{dm}{dt} = D \frac{n_{sat}}{\rho_0 \delta} = 4,22 * 10^{-7} m.s^{-1} \quad (4.2)$$

Théoriquement, on arrive à la fin du premier régime quand la vitesse de remontée capillaire est inférieure à la vitesse d'évaporation en surface. Ce faisant, nous assistons à une petite pénétration de l'interface air/liquide dans l'échantillon et à une diminution de la surface d'évaporation ( $S_0 \rightarrow \phi S_0$ ). La vitesse de séchage pendant cette phase est censée dépendre de la vitesse de remontée capillaire [16]. Sur la figure 4.1.(b) nous voyons que la transition entre les deux régimes se situe à une saturation de 31%, et nous pouvons vérifier qu'à cette valeur de saturation nous avons  $V_e \geq V_{cap}$  :

$$V_e(\phi = 0,32) = \frac{1}{S_0 \rho_0 \phi} \frac{dm}{dt} = 1,36 * 10^{-6} m.s^{-1} \quad (4.3)$$

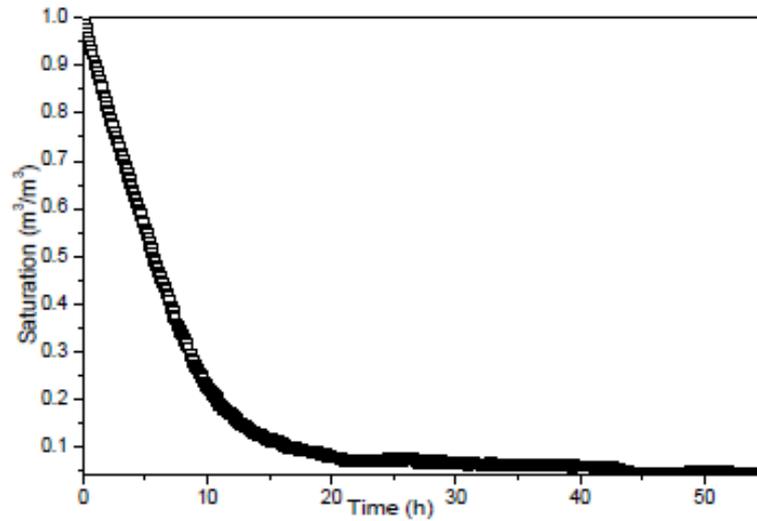
La vitesse de remontée capillaire lors du second régime est donnée par (eq. 1.28) :

$$V_{cap}(\phi = 0,31) = -\left(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c}\right)^3 \frac{(1 - \epsilon)^3 \beta \gamma_{lv} R}{45 \epsilon^2 \mu_l H_0} = 0,4 * 10^{-6} m.s^{-1} \quad (4.4)$$

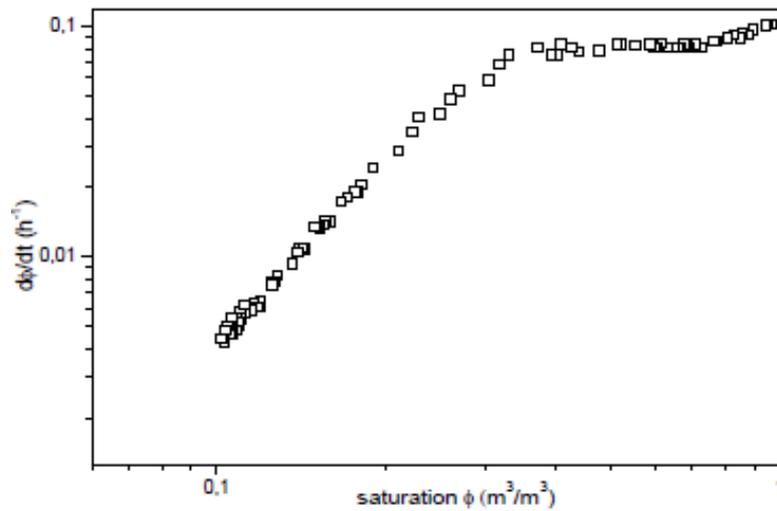
On voit ainsi que  $V_e \geq V_{cap}$  pour des valeurs de saturation inférieures à 31 %. Cela signifie que la vitesse de remontée capillaire n'est pas suffisante pour rééquilibrer l'évaporation en surface (à une vitesse égale à celle du premier régime) *i.e.* pendant ce régime c'est la vitesse de remontée capillaire qui est la vitesse limitante, et elle impose en conséquence la vitesse de séchage de l'ensemble du système.

Ce régime est censé se maintenir jusqu'à des valeurs de saturation assez faibles ( $\phi \approx \phi_c \approx 0,1$ ). En dessous de cette valeur de saturation critique ( $\phi_c$ ) qui est le seuil de percolation, le réseau de films d'eau est déconnecté, et ceci marque la fin du transport des molécules d'eau en surface par capillarité et la fin du régime capillaire.

Après l'approche semi-quantitative du paragraphe précédent pour expliquer certaines de nos observations, nous allons maintenant appliquer le modèle décrit dans la section 1.12 (page 23) pour essayer de prédire la vitesse de séchage dans toutes les phases du séchage. Les expressions de la vitesse de séchage lors des différents régimes du séchage ont été présentées dans la section 1.12 (page 23) :



(a) Courbe de séchage



(b) Courbe de taux de séchage

FIGURE 4.1 – Séchage d'un empilement de billes de verre polydisperses  $45\mu m \leq \phi \leq 90\mu m$ , sous une vitesse de flux d'air de 9,7 m/s.

- la vitesse de séchage lors du premier régime est égale à (eq. (1.23), page 19) :

$$V_{de} \cong -Dv_a \frac{n_v - n_\infty}{\delta} = \frac{M_0}{\rho S} \frac{d\phi}{dt} \quad (4.5)$$

$\delta$ , la couche limite, déterminée à partir de l'expression présentée dans la section 1.2.3.1 (18), soit :

$$\delta \approx 1,5mm \quad (4.6)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{SDn_{sat}}{M_0\delta} = 0,093 \text{ h}^{-1} \quad (4.7)$$

Cette valeur du taux de séchage se maintient jusqu'au début du régime capillaire *i.e.* à une valeur de saturation  $\phi_t$  tel que  $V_e(\phi_t) \geq V_{cap}(\phi_t)$ . Cette valeur de saturation est égale à  $\phi_t = 0,33$ , comme déjà évoqué dans la section 4.1.1.

- la vitesse de séchage lors du second régime est égale à (eq. (1.28), page 21) :

$$V_d \approx -\left(\frac{\bar{\phi} - \phi_c}{1 - \phi_c}\right)^3 \frac{(1 - \epsilon)^3 \beta \gamma_{lv} R}{45\epsilon^2 \mu_l H_0} = -0,98 * 10^{-4} * (\bar{\phi} - 0,1)^3 \quad (4.8)$$

Soit

$$\frac{d\phi}{dt} = 6,3 * 10^{-3} (\bar{\phi} - 0,1)^3 \quad (4.9)$$

Ce régime s'étend jusqu'au début du régime diffusif, *i.e.* jusqu'à une valeur de saturation de l'ordre du seuil de percolation  $\phi_c = 0,1$ ,

- la vitesse de séchage du régime diffusif est donnée, quant à elle, par (eq. (1.29), page 22) :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\rho S}{M_0} f D \frac{n_{sat}}{H} = \frac{S}{M_0} f D \frac{n_{sat}}{H_0} \frac{\phi_0}{\phi_0 - \bar{\phi}} = \frac{1,44 * 10^{-4}}{0,12 - \bar{\phi}} \quad (4.10)$$

La figure 4.2 fait une comparaison de la courbe issue du modèle avec les observations expérimentales. Elle montre une bonne cohérence entre les prédictions de notre modèle et les valeurs expérimentales.

### 4.1.2 Impact de la vitesse du flux d'air

Dans cette partie nous allons étudier l'impact de la vitesse du flux d'air imposé en surface sur la cinétique de séchage. Pour ce faire, nous avons travaillé avec un empilement de billes de verre ( $250\mu m \leq D \leq 425\mu m$ ) initialement saturé avec de l'eau distillée, placé dans notre dispositif de séchage (Fig. 2.6, page 49) sous une vitesse de flux d'air contrôlée.

La figure 4.3 montre les courbes de séchage et de taux de séchage pour les deux échantillons. L'analyse de la courbe de taux de séchage (Fig. 4.3.b) permet de distinguer dans un premier temps un premier régime à taux constant, durant lequel la vitesse de séchage croît avec la vitesse du flux d'air convectif imposé en surface. L'échantillon soumis à la vitesse de flux d'air de 2 m/s a une vitesse de séchage plus importante que l'échantillon soumis à une vitesse de flux d'air de 0,5 m/s, soit un rapport de vitesse de 1,3. Ce régime touche à sa fin à des valeurs de saturation de l'ordre de 20% - saturation à partir de laquelle nous assistons une superposition des courbes de séchage pour les deux échantillons, et ceci jusqu'à la fin du séchage ( $\phi \approx 1\%$ ).

Nous allons appliquer le modèle présenté dans la section 1.12 à nos observations expérimentales.

Avec notre modèle, nous allons calculer les vitesses de séchage lors des différentes phases de séchage, pour enfin établir la courbe de séchage globale.

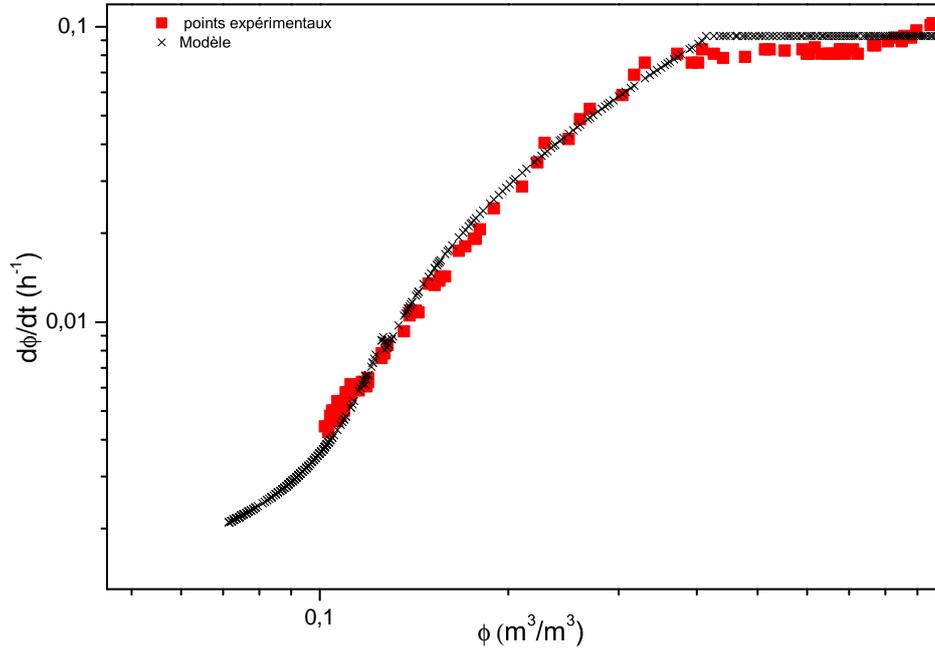


FIGURE 4.2 – Courbe de séchage d’un empilement de billes de verre polydisperses ( $45 \mu\text{m} < \phi < 90 \mu\text{m}$ ) : comparaison entre courbe expérimentale et les prédictions issues du modèle de Coussot [16].

- la vitesse de séchage lors du premier régime est donnée par :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{SDn_{sat}}{M_0\delta} \quad (4.11)$$

En utilisant l’expression de la couche limite présentée dans la section 1.2.3.1 (page 18) nous avons déterminé les épaisseurs de couche limite pour les deux vitesses de flux d’air imposées, soit :

$$\delta(2\text{m/s}) = 3\text{mm} \text{ et } \delta(0,5\text{m/s}) = 4\text{mm} \quad (4.12)$$

Donc

$$\frac{d\phi}{dt}(2\text{m/s}) = \frac{SDn_{sat}}{M_0\delta(2\text{m/s})} = 0,0276\text{h}^{-1} \quad (4.13)$$

et

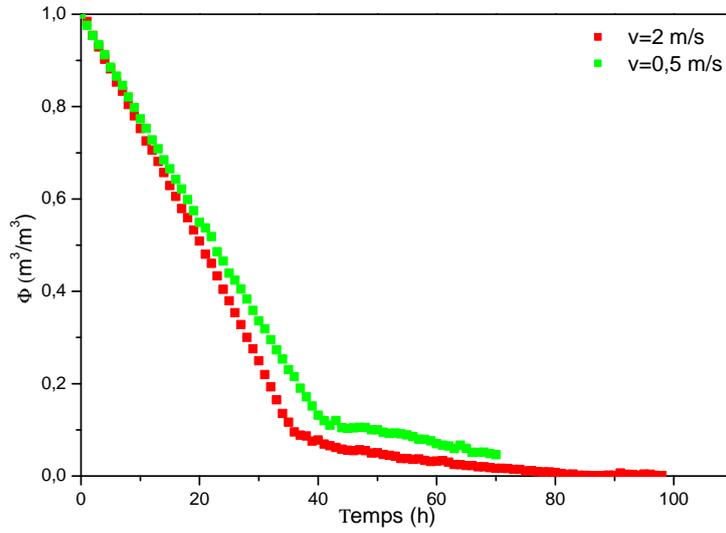
$$\frac{d\phi}{dt}(0,5\text{m/s}) = \frac{SDn_{sat}}{M_0\delta(0,5\text{m/s})} = 0,0207\text{h}^{-1} \quad (4.14)$$

- la vitesse de séchage lors du second régime, identique pour les deux cas, est égale à :

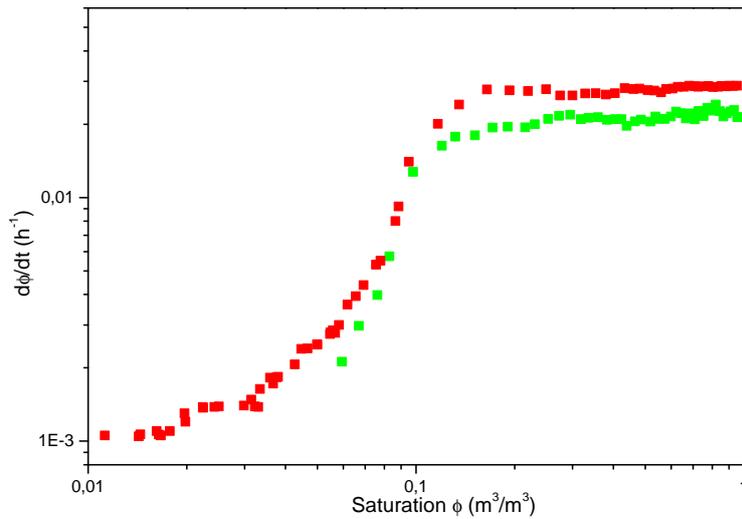
$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{S}{M} \left( \frac{\bar{\phi} - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^3 \frac{(1 - \epsilon)^3 \beta \gamma_{lv} R}{45\epsilon^2 \mu_l H_0} = 51,64(\bar{\phi} - 1)^3 \quad (4.15)$$

La saturation à laquelle nous avons la transition entre les deux premiers régimes est égale à :

$$51,64(\bar{\phi} - 1)^3 = 0.0276 \rightarrow \bar{\phi} = 0.18 \quad (2\text{m/s}) \quad (4.16)$$



(a) Courbes de séchage



(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 4.3 – Séchage d’empilements de billes de verre ( $250\mu m \leq \phi \leq 425\mu m$ ) soumis à des vitesses de flux d’air de 2 m/s (rouge) et de 0.5 m/s (vert) respectivement.

$$51,64(\bar{\phi} - 1)^3 = 0.0207 \rightarrow \bar{\phi} = 0.173 \quad (0.5m/s) \quad (4.17)$$

- la vitesse de séchage lors du troisième régime, identique pour les deux cas, est donnée par :

$$V_d = \frac{d\phi}{dt} = \frac{S}{M_0} f D \frac{n_{sat}}{H_0} \frac{\phi_0}{\phi_0 - \bar{\phi}} = \frac{1,3 * 10^{-4}}{0,1 - \bar{\phi}} \quad (4.18)$$

La saturation qui définit la transition entre le deuxième et le troisième régime est la saturation critique  $\phi_c = 0,1$ .

La figure 4.4 fait une comparaison des courbes expérimentales et des courbes issues des prédictions de notre modèle. Elle montre une bonne conformité entre le modèle et les observations expérimentales. Elle montre aussi que le modèle prend bien en compte l'impact de la vitesse du flux d'air imposée en surface.

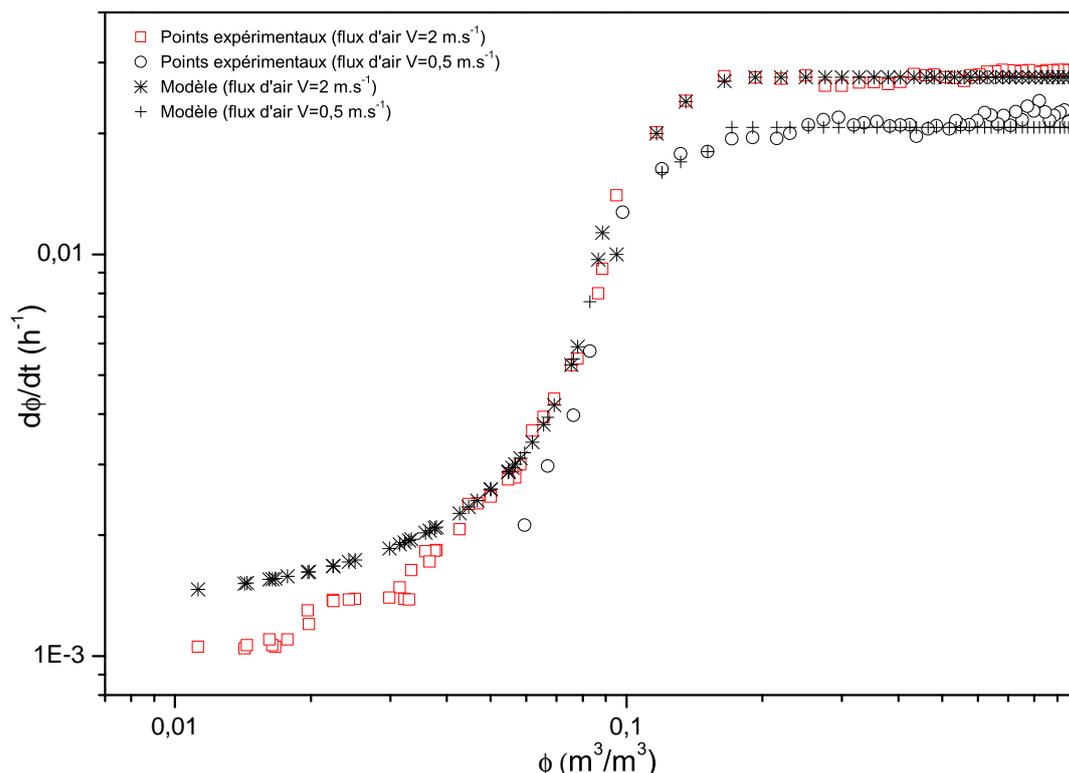


FIGURE 4.4 – Courbe de séchage d'empilements de billes de verre polydisperses ( $45 \mu\text{m} < \phi < 90 \mu\text{m}$ ) et ( $250 \mu\text{m} < \phi < 425 \mu\text{m}$ ) sous différents flux d'air (2 m/s et 0,5 m/s) : comparaison entre courbes expérimentales et courbes issues des prédictions du modèle de Coussot [27].

D'un point de vue pratique, ces résultats confirment que le premier régime de séchage est directement lié à l'environnement de séchage et plus particulièrement à la vitesse du flux d'air imposé. On constate qu'une variation de cette dernière a un impact direct sur la vitesse d'évaporation en surface et par conséquent sur le taux de séchage lors du premier régime.

### 4.1.3 Impact de la granulométrie

Pour étudier l'impact de la granulométrie sur la cinétique de séchage, nous avons soumis deux échantillons d'empilements de billes de verre, de granulométrie respective [ $250 \mu\text{m} < \phi < 425 \mu\text{m}$ ] et [ $45 \mu\text{m} < \phi < 90 \mu\text{m}$ ], à un séchage convectif

sous des conditions identiques (à température ambiante, sous les mêmes vitesses de flux d'air). La figure 4.5 montre l'évolution du taux de séchage pour les deux échantillons.

On voit que les vitesses de séchage pour les deux échantillons sont égales pendant toute la durée du premier régime. Puis l'échantillon avec la plus petite granulométrie rejoint en premier sa courbe capillaire, donc l'échantillon avec de plus grosses tailles de pores a son régime à taux d'évaporation constant qui dure plus longtemps. En d'autres termes, l'échantillon avec des plus petites tailles de pores ( $\approx \frac{R}{5}$ ) a une cinétique de séchage plus faible lors du second régime.

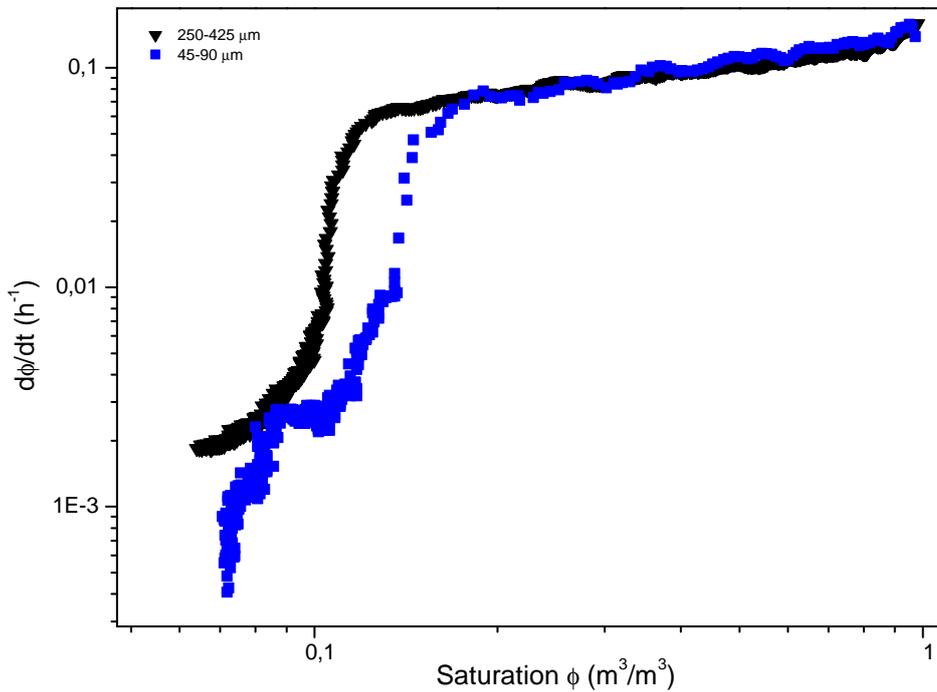


FIGURE 4.5 – Évolution du taux de séchage lors d'un séchage convectif sous un flux d'air de 7,28 m/s. Échantillons avec des granulométries respectives de  $250 \mu m < \phi < 425 \mu m$  et le  $45 \mu m < \phi < 90 \mu m$ .

Pendant le premier régime de séchage, la vitesse dépend des conditions environnementales, et dans ce cas présente principalement de la vitesse du flux d'air imposée en surface. Sachant que les deux échantillons sont soumis aux mêmes conditions de séchage, il est tout à fait attendu que leurs vitesses de séchage soient égales lors du premier régime de séchage. En revanche, le second régime de séchage dépend des propriétés intrinsèques du matériau, qui sont directement liées à la perméabilité et à la taille des pores du milieu (1.28), et par conséquent à la granulométrie (4.19) :

$$V_d \approx - \left( \frac{\bar{\phi} - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^3 \frac{(1 - \epsilon)^3 \beta \gamma_{lv} R}{45 \epsilon^2 \mu_l H_0} \quad (4.19)$$

R est le diamètre caractéristique des billes.

Dans notre cas nous avons :

$$\frac{V_{cap,theorique250\mu m-425\mu m}}{V_{cap,theorique45\mu m-90\mu m}} = R_{250-425\mu m}/R_{45-90\mu m} = 5 \text{ et } \frac{V_{cap,experimentale250\mu m-425\mu m}}{V_{cap,experimentale45\mu m-90\mu m}} = 7,54 \quad (4.20)$$

Le rapport entre les vitesses capillaires est ainsi de l'ordre du rapport des tailles de billes. Ceci confirme que le second régime de séchage est dicté par les propriétés intrinsèques du matériau, et dans ce cas présent par les tailles de pores caractéristiques.

## 4.2 Étude microscopique

Dans cette partie nous allons utiliser instrument de mesure l'IRM (fig. 2.18), présenté dans la section 2.2.2.1 (page 60). Son utilisation nous permettra d'étudier le rééquilibrage capillaire lors des deux premiers régimes du séchage. Elle nous permettra aussi de suivre la progression du front sec lors du troisième régime lors du séchage de nos empilements de billes de verre. Au début de la mesure l'échantillon est complètement saturé en eau et le séchage se déroule dans la bobine de l'IRM, ce qui nous permet de prendre des profils de saturation toutes les heures pendant le déroulement l'expérience de séchage. La précision de notre système de mesure IRM et le choix de la séquence Double-Echos nous permettent d'avoir des profils avec un bon signal sur bruit jusqu'à des valeurs de saturation assez faibles ( $\phi = 0,05$ ). La figure 4.6 montre les résultats expérimentaux obtenus avec l'IRM lors du séchage d'un empilement de billes de verre ( $45 \mu m < \phi < 90 \mu m$ ) sous un flux d'air de 0.27 m/s.

- Au niveau microscopique (fig. 4.6.(a)) : on observe que la répartition de l'eau sur la hauteur de l'échantillon est assez homogène jusqu'à des valeurs de saturation assez faibles ( $\phi = 0,1 \approx \phi_c$ ). Ensuite à partir des valeurs de saturation de l'ordre de 10%, on assiste à l'apparition d'un front sec qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon pour la suite du séchage. Dans la zone où les profils sont homogènes, ils sont également équidistants (ce qui correspond à une vitesse de séchage constante) jusqu'à une saturation de l'ordre de 20 %, ensuite ils se rapprochent (chute de la vitesse de séchage) de plus en plus, et ceci jusqu'à l'apparition du front sec. Les inhomogénéités observées au niveau des profils de saturation au début du séchage sont certainement dues à une hétérogénéité de l'échantillon - hétérogénéité liée à la différence de niveau de compaction des billes de verre sur la hauteur.
- Au niveau macroscopique (fig. 4.6.(b)) : nous pouvons distinguer trois régimes de séchage. Un premier régime qui s'étend depuis le début du séchage jusqu'à des valeurs de saturation de l'ordre de 20 %, ce régime est caractérisé par une vitesse de séchage constante (pente constante). Ensuite vient un second régime qui commence à des valeurs de saturation de l'ordre de 20% et va jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10%. Ce régime est marqué par une baisse continue de la vitesse de séchage (baisse progressive de la pente). Enfin, nous avons un troisième régime qui commence à des valeurs de saturation de l'ordre de 10 % et va jusqu'à

la fin du séchage, il est aussi caractérisé par une baisse progressive de la vitesse de séchage, mais dans une gamme de vitesse largement plus faible que celle du second régime.

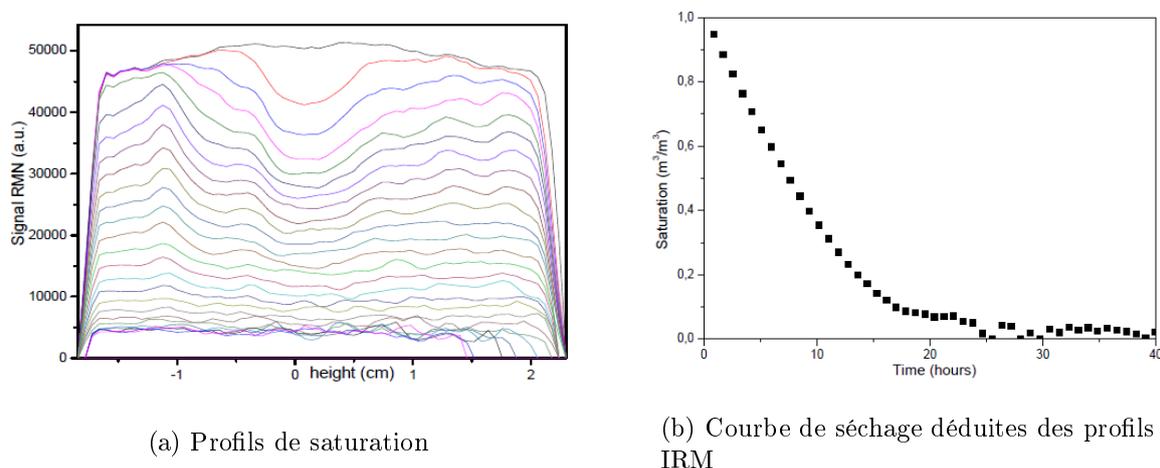


FIGURE 4.6 – Séchage convectif d’empilement de billes de verre polydisperses  $45\mu m \leq \phi \leq 90\mu m$ , sous une vitesse de flux d’air de  $0.27 \text{ m/s}$ .

Pendant les deux premiers régimes du séchage ( $0,1 \leq \phi \leq 1$ ) la distribution de l’eau le long de l’échantillon est homogène. Ce qui traduit une continuité des films d’eau du bas de l’échantillon jusqu’à la surface libre. Pendant cette période, le rééquilibrage capillaire est omniprésent et assure l’approvisionnement en continu de la surface libre en eau. Ainsi les observations par IRM montrent, et conformément aux prévisions théoriques, que la remontée capillaire est responsable du transport de l’eau dans l’échantillon lors des deux premiers régimes de séchage (*régime évaporatif* ( $V_e \leq V_{cap}$ ) et *régime capillaire* ( $V_{cap} \leq V_e$ )).

Pendant le troisième régime ( $\phi < 10\%$ ), nous observons l’apparition d’un front sec qui progresse vers l’intérieur de l’échantillon au moment où nous avons sur la courbe macroscopique (Fig. 4.6.(b)) une chute brutale de la vitesse de séchage. En réalité les molécules d’eau se voient, dans ce cas de figure, obligées de traverser cette zone sèche par diffusion pour rejoindre la surface libre de l’échantillon. D’où une baisse considérable de la vitesse de séchage (eq. 1.29, Fig. 1.11).

Les observations de cette partie nous ont permis de montrer à l’échelle microscopiques les mécanismes physiques qui entrent en jeu lors des trois phases du séchage : le rééquilibrage capillaire dans les deux premiers régimes et la diffusion lors du troisième régime. Elles consolident les hypothèses sur la base desquelles ont été établi le modèle en loi d’échelle (de Coussot) qui sera utilisé dans la suite pour expliquer les phénoménologies du séchage des milieux poreux plus complexes.

### **Conclusion du chapitre**

Dans cette partie nous avons réalisé des expériences sur des empilements de billes de verre, qui font office de milieux poreux modèle. Les résultats de cette partie montrent que le séchage de l'eau pure dans un milieu poreux modèle se compose de trois étapes : un premier régime à taux de séchage constant, un second régime à taux de séchage décroissant, et enfin un troisième régime à taux de séchage décroissant aussi.

La vitesse de séchage lors du premier régime dépend des conditions environnementales, notamment de la vitesse du flux d'air imposée en surface. En calculant l'épaisseur de la couche limite à la surface de l'échantillon on a pu prévoir les variations de la cinétique de séchage consécutivement aux variations de la vitesse du flux d'air imposé en surface.

La vitesse de séchage lors du second régime dépend des propriétés intrinsèques du matériau. Ceci a été vérifié en faisant varier la granulométrie de nos billes, et donc en changeant la taille des pores. Dans cette situation on observe que la vitesse de séchage croît avec la taille des pores.

La vitesse de séchage lors du troisième régime dépend, quant à elle, de la valeur de la saturation critique (seuil de percolation), qui se trouve avoir une valeur autour de 10%, pour tous les échantillons présentés dans cette partie.

Nous avons aussi montré la validité du modèle physique en lois d'échelle de Coussot [16] établis pour les milieux poreux modèles, qui paraît être assez conforme pour la prédiction des cinétiques de séchage, au vue des résultats obtenus dans cette partie. Nos mesures IRM montrent une présence de films d'eau sur toutes la hauteur de l'échantillon pendant les deux premiers régimes du séchage, traduisant ainsi un acheminement en continu de l'eau vers la surface par capillarité. Elles confirment aussi l'existence d'une zone sèche arquant le début du troisième régime, qui croît avec le temps. Sa présence occasionne une chute importante de la vitesse de séchage.

# Chapitre 5

## Séchage des matériaux de construction : cas du plâtre

### Sommaire

---

<b>5.1 Étude macroscopique</b>	<b>104</b>
5.1.1 Impact des réactions chimiques	108
5.1.1.1 Par mesures RMN :	108
5.1.1.2 Par ajout d'accélérateurs :	110
5.1.2 Impact du rapport de gâchage	110
5.1.3 Impact de la hauteur de l'échantillon	113
5.1.4 Impact de la vitesse du flux d'air	113
<b>5.2 Compréhension de l'effet de ralentissement</b>	<b>116</b>
5.2.1 Nature de la solution interstitielle	116
5.2.2 Cycles d'imbibition-séchage	117
5.2.3 Observations à l'échelle microscopique	120
<b>5.3 Modélisation</b>	<b>135</b>
5.3.1 Présentation du modèle	135
5.3.2 Résultats	138
5.3.2.1 Impact du taux de gâchage	138
5.3.2.2 Cycles d'imbibition-séchage	140
5.3.2.3 Impact de la vitesse	140

---

La quasi-totalité des matériaux de construction sont préparés à partir d'un mélange composé d'un liant hydraulique (ciment Portland, plâtre (semihydrate), argile, chaux, etc.) et d'eau, qui donne, suite à quelques transformations physico-chimiques, une structure rigide avec de très bonnes performances mécaniques. En revanche, pour des raisons d'ouvrabilité, une quantité d'eau supérieure à celle que nécessitent les réactions chimiques est ajoutée lors du gâchage. Par conséquent, au cours du processus de solidification de la pâte, il est impératif d'évacuer cette quantité d'eau excédentaire. Ceci s'effectue grâce à une procédure de *séchage*.

En outre, pour la plupart des liants, les réactions d'hydratation donnent naissance à plusieurs hydrates et font l'objet à elles seules de nombreuses recherches scientifiques. Par exemple dans le cas du ciment nous avons les hydrates suivants [46] : C-S-H, alite, belite, portlandite, AFt, monocarboaluminium, etc...et le déroulement de sa réaction d'hydratation a fait l'objet de beaucoup d'hypothèses : dissolution-cristallisation [46], germination hétérogène [47].

Dans cette partie nous allons utiliser le matériaux plâtre, qui est un matériau de construction issu de réactions chimiques d'hydratation, tout comme le ciment, la chaux, le béton armé, etc. Mais il a la particularité de ne donner qu'un seul hydrate au cours de sa réaction d'hydratation (eq.1.6) - réaction qui est aussi de très courte durée (moins d'une heure (sous-section 1.1.2.3)). Le plâtre est, de par ces considérations, un milieu poreux quasi-modèle idéal pour étudier le séchage des milieux poreux issus de réactions chimiques d'hydratation.

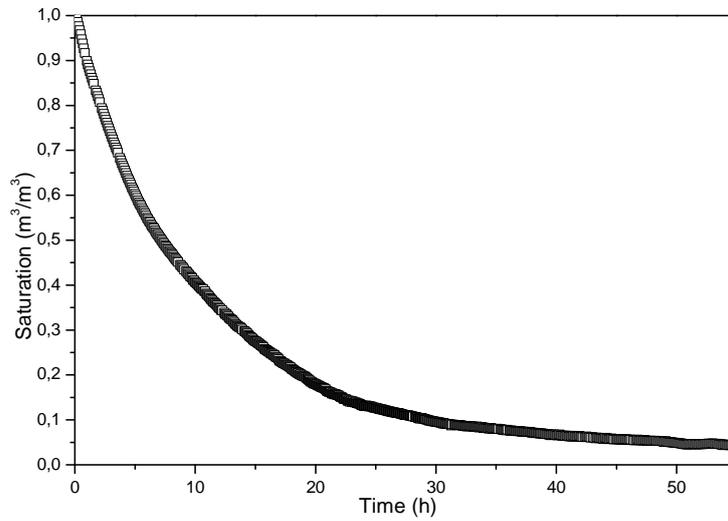
Dans cette partie nous allons étudier son séchage, en vue de comprendre les principaux mécanismes physiques qui interviennent lors du séchage des matériaux de construction.

## 5.1 Étude macroscopique

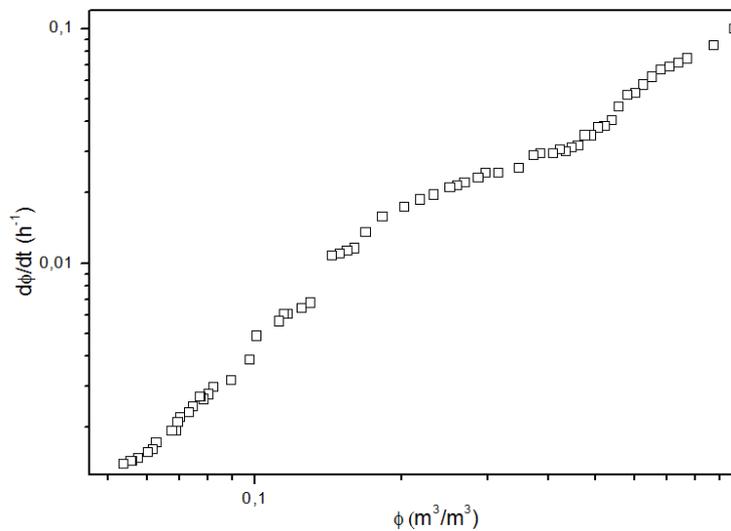
Nous avons effectué une série d'expériences de séchage dans des conditions identiques à celles des expériences de la section 4.1.1 (séchage d'empilements de billes de verre). Ces expériences ont été réalisées sur des pâtes de plâtre préparées selon la procédure présentée dans la section 2.1.1.1 (page 42) selon un rapport de gâchage de  $E/P = 0,8$ .

Dans la section 2.1.1.2 (page 49), nous avons montré que la taille de pores caractéristique pour ce rapport de gâchage était de l'ordre de 5 microns. Donc un empilement de billes de verre ayant une granulométrie autour de  $50 \mu m$  aurait des tailles de pores caractéristiques proches de celles d'un plâtre préparé avec ce rapport de gâchage - ce qui est le cas de l'empilement de billes de verre ( $45 \mu m < D < 90 \mu m$ ) utilisé dans la section 4.1.1, qui nous servira de référence dans cette partie en tant que milieu poreux modèle.

La figure 5.1 regroupe les courbes de séchage obtenues pour une pâte de plâtre. Nous tenons à signaler que dans cette partie, toutes les courbes de séchage présentées ne montrent que les deux premiers régimes, dans la mesure où, dans nos mesures nous allons très rarement jusqu'à la fin du troisième régime car les faibles variations de la saturation nous donne un très mauvais rapport signal sur bruit. La courbe de taux



(a) Courbe de séchage



(b) Courbe de taux de séchage

FIGURE 5.1 – Séchage convectif d'une pâte de plâtre ( $e/p=0.8$ ) sous une vitesse de flux d'air de 9,7 m/s.

de séchage (Fig. 5.1.(b)) montre une baisse continue de la vitesse de séchage lors des deux premiers régimes.

Pour avoir une base de comparaison, nous avons superposé les courbes de séchage de notre plâtre et de son milieu poreux modèle équivalent (initialement saturé avec de l'eau distillée)(Fig. 5.2), séché dans les mêmes conditions (même température, et même vitesse de flux d'air imposé en surface).

La figure 5.2.(b) montre que les taux de séchage démarrent à une même valeur de saturation ( $\phi = 100\%$ ). Ensuite lors du premier régime de séchage, où la vitesse de séchage est censée être constante (en rapport à ce qui a été déjà fait dans les milieux poreux modèles), nous assistons à sa baisse progressive dans le cas du plâtre. Par contre nous observons que les courbes de séchage des nos deux matériaux, pendant le second régime, se superposent.

Comme nous l'avions déjà énoncé (section 1.12, page 23), la vitesse de séchage lors du premier régime dépend des conditions extérieures. Dans notre cas, elles s'avèrent être les mêmes pour les deux échantillons, comme les vitesses de flux d'air imposés en surface et la température ambiante sont égales. Il est donc justifié que les taux de séchage de nos échantillons soient égaux au début du séchage (saturation = 100%). En outre cette vitesse est censée se maintenir sur toute la durée du premier régime, localisé dans une gamme de saturation entre 100% et 37%; ce qui est différent de nos observations. Celles-ci nous montrent au contraire une baisse continue de la vitesse de séchage avec le temps, soit :

$$V_d = \frac{Dn_{sat}}{\delta} = f(t) \quad (5.1)$$

Nous allons analyser les différents paramètres intervenant dans l'équation 5.1 pour établir leur éventuelle dépendance temporelle.

- LA DENSITÉ DE VAPEUR SATURANTE ( $n_{sat}$ ) : comme déjà évoqué dans la section 2.1.2 (page 44), la solution interstitielle du plâtre est une solution saturée en ions de gypse (solubilité du gypse = 2,65 g/L). Une baisse de la pression saturante de la vapeur d'eau peut découler de la présence des ions en solution. Cette baisse  $\Delta n_{sat}$  peut être calculée grâce à la loi de Raoult [48] :

$$\Delta n_{sat} = 3n_{sat,eau}x_{CaSO_4} \quad (5.2)$$

$x_{CaSO_4}$  est la fraction molaire du gypse ( $CaSO_4$ ) qui est égale à  $2,05 * 10^{-4}$ , et  $n_{sat,eau}$  est la pression de saturante de la vapeur d'eau ( $n_{sat,eau} = 23,4g.m^{-3}$ ).

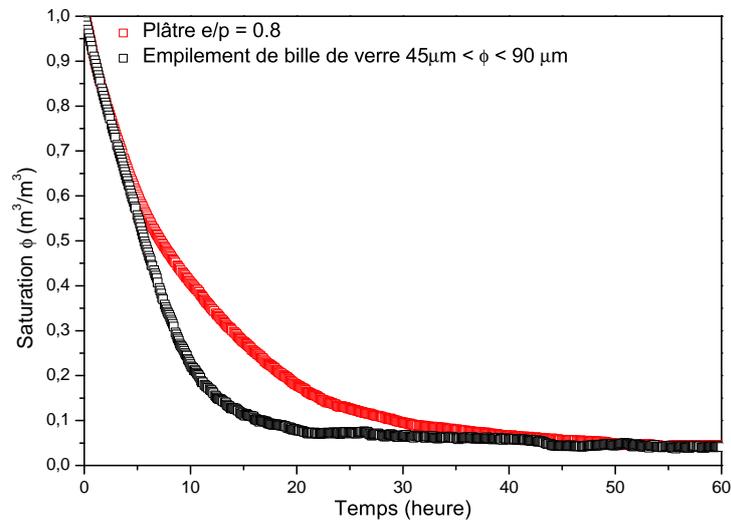
$$\Delta n_{sat} = 3n_{sat,eau}x_{CaSO_4} \cong 0,0048g.m^{-3} \Rightarrow \Delta n_{sat} \ll n_{sat,eau} \quad (5.3)$$

La baisse de la pression saturante de vapeur d'eau due à la présence des ions de gypse en solution est négligeable.

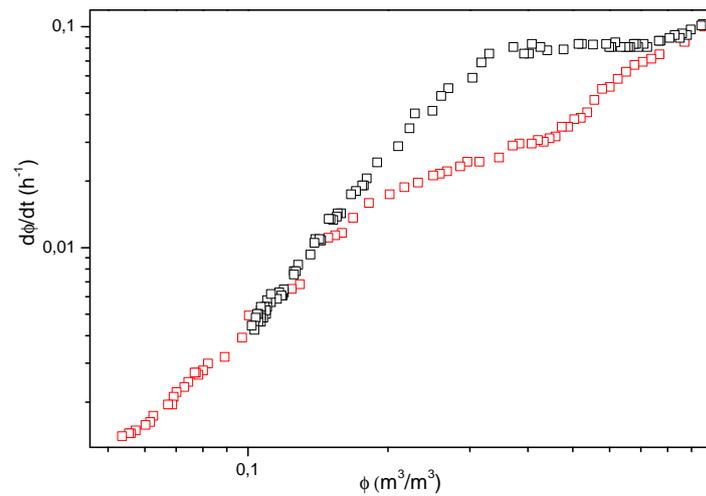
- LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF  $D_{eff}$  : le coefficient de diffusion peut changer suite à la présence d'une longueur de diffusion supplémentaire - cette longueur peut faire partie de la matrice poreuse, dans ce cas nous passons d'un coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à un coefficient de diffusion dans une matrice poreuse. Nous parlons maintenant d'un *coefficient de diffusion effectif*, qui tient compte des propriétés intrinsèques de la matrice poreuse et qui est donné par :

$$D_{eff} = \frac{D\epsilon}{\tau^2} \quad (5.4)$$

$\epsilon$  et  $\tau$  sont, respectivement, la porosité et la tortuosité du milieu poreux. Un changement de la porosité et/ou de la tortuosité dans la zone de diffusion dans la



(a) Courbes de séchage



(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 5.2 – Séchage convectif d’une pâte de plâtre ( $e/p=0.8$ ) (en rouge) et d’un empilement de billes de verre (en noir) sous une vitesse de flux d’air de  $9,7\text{ m/s}$ .

matrice poreuse au cours du premier régime peut donc causer un changement du coefficient de diffusion et en conséquence une baisse du taux de séchage.

- L’ÉPAISSEUR DE LA COUCHE LIMITE  $\delta$  : tout comme le coefficient de diffusion, la présence d’une zone sèche ( $\delta'$ ) au voisinage de la surface d’évaporation entraînerait une augmentation de l’épaisseur de la couche limite, donc une baisse de la vitesse

de séchage :

$$V_d = \frac{Dn_{sat}}{\delta} \rightarrow V_d = \frac{Dn_{sat}}{\delta + \delta'} \quad (5.5)$$

Au stade où nous sommes, cette baisse observée ne peut être expliquée que par un changement du coefficient de diffusion  $D$ , ou de la longueur de diffusion  $\delta$ .

D'autre part nous observons que les courbes capillaires (second régime) se superposent. En effet, le second régime du séchage dépend des propriétés intrinsèques du matériau, nous avons choisi un empilement de billes de verre qui a les mêmes propriétés intrinsèques que le plâtre, il est tout à fait logique d'avoir les mêmes courbes capillaires, conformément à ce qui est connu dans les milieux poreux modèles. Ceci montre aussi que le ralentissement de la vitesse de séchage du plâtre ne concerne que le premier régime.

Dans la suite du travail nous allons nous focaliser sur la compréhension des origines physiques de cet effet de ralentissement.

### 5.1.1 Impact des réactions chimiques

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact des réactions chimiques d'hydratation sur la cinétique de séchage du plâtre.

#### 5.1.1.1 Par mesures RMN :

Nous utiliserons la RMN pour suivre les réactions d'hydratation. Pour ce faire, nous avons d'abord préparé notre échantillon selon le protocole décrit dans la section 2.1.1.1 (page 42). A la fin de la préparation, nous versons la pâte de plâtre dans l'enceinte de mesure (décrite dans le § 2.2.2.1 page 56), qui est immédiatement fermée (pas de séchage) et placée dans la bobine du Minispec. Aussitôt les mesures de signal RMN sont lancées. Cette technique de mesure nous permet de suivre l'évolution de la quantité d'eau mobile et des tailles de pores caractéristiques dans l'échantillon (voir section 2.2.2.1 page 56). La figure 5.3 récapitule nos résultats de mesure.

On voit que le signal RMN normalisé passe de sa valeur maximale ( $= 1$ ) à une valeur de 0.8 en à peine 50 minutes, puis stagne à cette valeur jusqu'à la fin de la mesure. Le temps de relaxation (longitudinal) passe quant à lui d'une valeur de 60 ms à une valeur de 85 ms pendant ce temps ; puis reste constant jusqu'à la fin de la mesure. Nous tenons à préciser qu'il s'agit ici du temps de relaxation longitudinal long, car le temps de relaxation court ne varie quasiment pas au cours de la mesure (Fig. 5.4). Comme le signal RMN est directement lié à la quantité d'eau mobile dans l'échantillon, quand il passe de 1 à 0.8, cela signifie que 20 % de la quantité d'eau mobile est consommée sur une durée de 50 minutes ; et qu'ensuite il n'y a plus de consommation d'eau. Comme ici nous n'avons pas de séchage, le seul mécanisme pouvant être responsable de cette consommation d'eau est la réaction d'hydratation.

Ces mesures montrent que l'hydratation chimique du plâtre consomme 20 % de l'eau de gâchage et dure à peu près 50 minutes. La quantité d'eau consommée par les réactions chimiques déterminée par RMN est en très bon accord avec celle

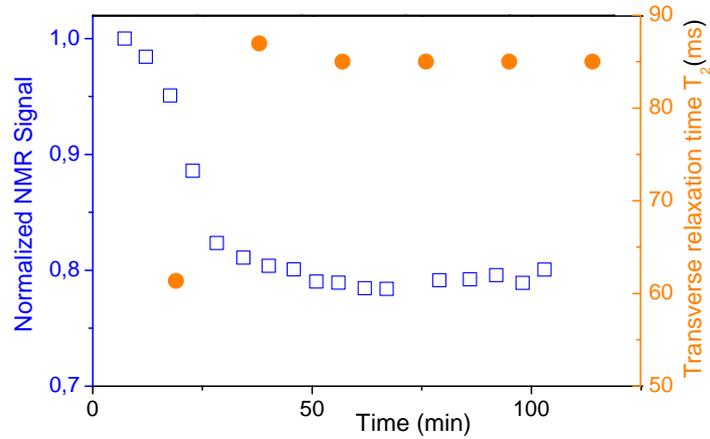


FIGURE 5.3 – Suivi par RMN de la réaction d’hydratation du plâtre. Points ouverts bleus : évolution du signal RMN. Points clos orange : évolution du temps de relaxation.

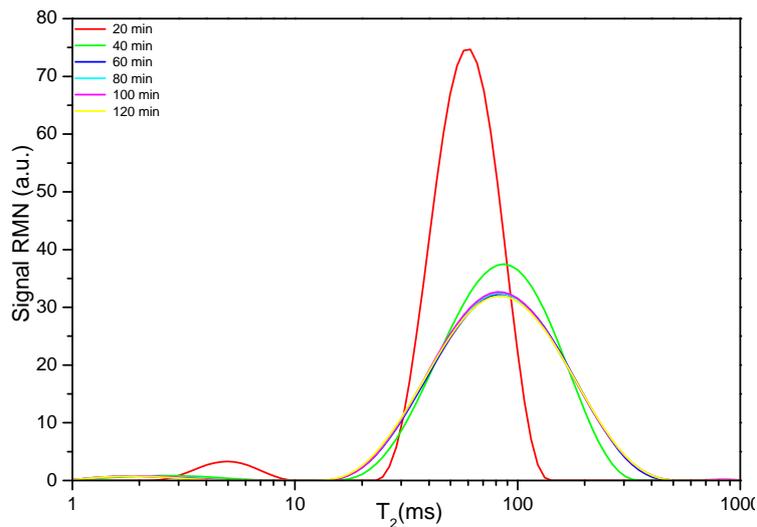


FIGURE 5.4 – Suivi de la distribution du temps de relaxation transversal  $T_2$  au cours de l’hydratation du plâtre.

déterminée à partir d’une analyse chimique de la réaction d’hydratation (eq. (1.6)), qui donne un rapport stoechiométrique de  $(e/p)_{stoe} = 18\%$ .

Ces mesures montrent que l’hydratation du plâtre est complète en moins d’une heure. Nos expériences de séchage, quant à elles, s’étendant sur deux à trois jours (Fig. 5.1), nous avons alors une décorrélation temporelle entre le séchage du plâtre et les réactions chimiques d’hydratation.

Le temps de relaxation est quant à lui lié aux tailles de pores caractéristiques ( $T_2 \propto \frac{V}{S} = \frac{R}{3}$ , pour des pores sphériques). Au début des mesures, comme nous avons une pâte, il est tout à fait attendu d’avoir des valeurs de temps de relaxation

assez faibles (comme nous n'avons pas encore de structure poreuse et que les pores ne sont pas encore entièrement formés, nous mesurons les temps de relaxation d'une suspension colloïdale). Par contre en fin d'hydratation, tous les hydrates sont déjà formés, la matrice poreuse est figée, et nous assistons à une augmentation des valeurs de  $T_2$ . Ensuite celles-ci ne varient plus, signature d'une structure poreuse figée. Les résultats de cette partie montrent qu'en moins d'une heure la structure poreuse du plâtre est formée et que tout se passe comme si on avait un milieu poreux avec une structure inerte soumis au séchage.

### 5.1.1.2 Par ajout d'accélérateurs :

Nous avons réaliser une série d'expériences dans l'optique d'appréhender l'impact des réactions chimiques sur la cinétique de séchage du plâtre comme dans le paragraphe précédent, mais par le biais de modificateurs de temps (accélérateurs). Pour ce faire, nous avons utilisé les accélérateurs les plus utilisés dans l'industrie du plâtre : *gypse broyé et sulfate de potassium*. On ajoute d'abord ces adjuvants dans de l'eau distillée à des concentrations de 17.4 g/L et 15.15 g/L, respectivement, pour le sulfate de potassium et le gypse broyé. Ces solutions seront utilisées comme solvants pour le gâchage de la pâte de plâtre à la place de l'eau distillée, en gardant toujours le protocole de préparation cité plus haut (section 2.1.1.1, page 42). A la fin de cette étape de préparation, l'échantillon est soumis au séchage grâce à notre dispositif (Fig. 2.6 page 49), sous les mêmes conditions de séchage qu'un plâtre sans adjuvant. La figure 5.5 montre nos résultats de mesure. Elle montre une superposition des courbes de séchage des plâtres préparés avec ou sans accélérateur. L'écart maximal entre ces différentes courbes est inférieur à 10 %. Ces résultats confirment que les accélérateurs n'ont pas d'impact sur la cinétique de séchage du plâtre. Ceux-ci ayant pour effet de jouer sur l'étendue temporelle des réactions chimiques, on peut donc en conclure que les réactions chimiques n'ont pas d'impact sur la cinétique de séchage du plâtre. Par conséquent, tout se déroule comme si nous avions un milieu poreux, avec une matrice poreuse figée, saturé et soumis au séchage.

## 5.1.2 Impact du rapport de gâchage

Nos échantillons ont été préparés selon le protocole de mélange énoncé au paragraphe 2.1.1.1 (page 42). Nous avons utilisés les rapports de gâchage respectifs de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 et 0.9. Nous avons soumis ces échantillons aux mêmes conditions de séchage. La figure 5.6 regroupe les courbes de séchage et de taux de séchage des échantillons. Dans la figure 5.6.(a), nous avons normalisé le temps par la masse d'eau initiale de chaque échantillon pour tenir compte de la différence de quantité d'eau évaporable contenue dans chaque échantillon, et résultant des rapports de gâchage différents. Cette normalisation permet d'avoir des vitesses de séchage égales pour des échantillons soumis aux mêmes conditions de séchage, ce qui en parfaite conformité avec ce qui est évoqué est plus haut avec notre modèle en loi d'échelle.

La figure 5.6 montre que le taux de séchage pour tous les plâtres (de différents rapports de gâchage) est le même, et ceci depuis le début du séchage (saturation =

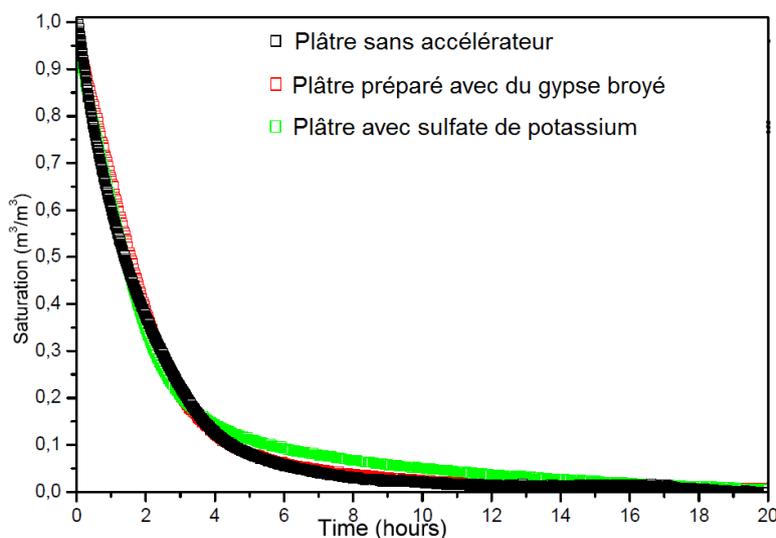


FIGURE 5.5 – Séchage convectif de pâtes de plâtre ( $e/p=0.8$ ) sous une vitesse de flux d'air de 9,7 m/s.

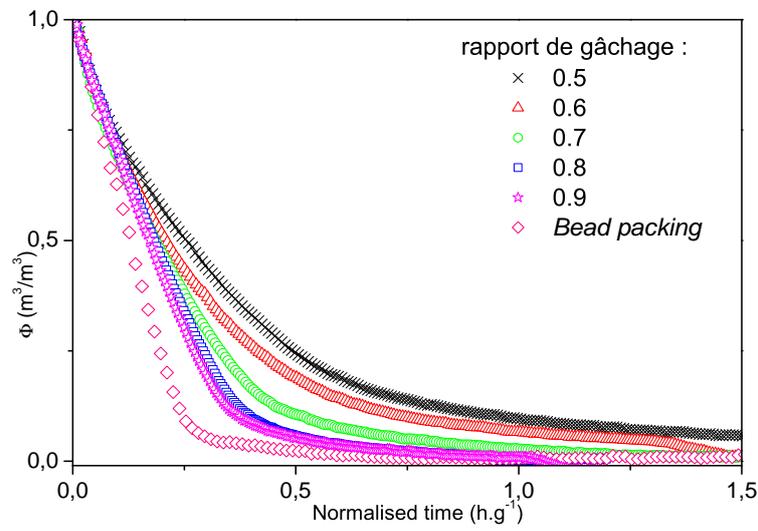
100 %) jusqu'à des saturations de 80 %.

On observe ensuite que la vitesse de séchage chute quand le rapport de gâchage décroît. Cette baisse de la vitesse de séchage s'accroît pour les faibles rapports de gâchage. Pour les forts rapports de gâchage ( $e/p = 0,8, 0,9$ ), les courbes de séchage se superposent et sont assez proches de celle de l'empilement de billes de verre ( $45 - 90\mu m$ ).

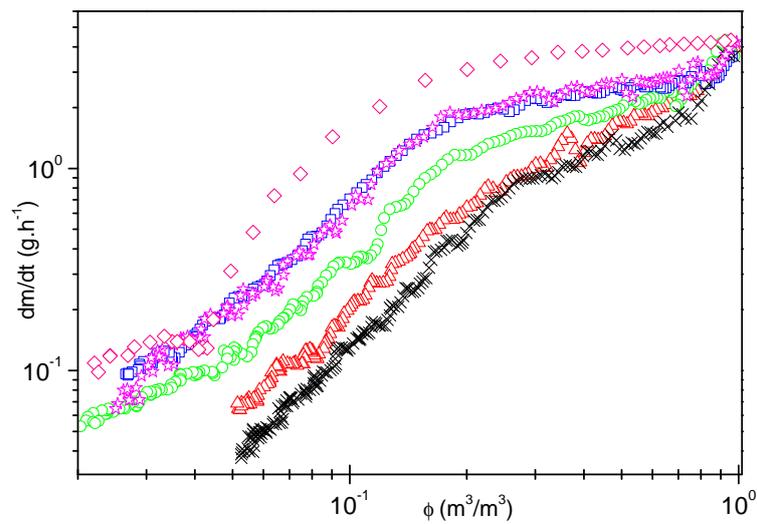
Ces courbes (Figs. 5.6) montrent une différence entre les courbes de séchage de nos échantillons de plâtre (pour tous les rapports de gâchage) et celui d'un empilement de billes de verre ayant des tailles de pores comparables. Pour les échantillons de plâtre, nous avons une chute de la vitesse de séchage dès une saturation de 80 %. Alors que pour l'empilement de billes de verre la chute du taux de séchage a lieu beaucoup plus tard, pour des valeurs de saturation plus faibles, de l'ordre de 20 %. Sur les courbes de séchage du plâtre, nous pouvons distinguer deux régimes :

- un premier régime, qui commence depuis une valeur de saturation de 100 % et qui va jusqu'à une saturation de 15 %. Ce régime est caractérisé par une décroissance importante de la vitesse de séchage - décroissance plus marquée pour les rapports de gâchage plus faibles ( $e/p = 0,5 ; 0,6$ ).
- un second régime, où on assiste aussi à une décroissance de la vitesse de séchage. Pendant ce régime nous assistons à une accélération de la baisse du taux de séchage. Les vitesses lors de la phase capillaire augmentent avec le rapport de gâchage *i.e.* comme dans le cas des milieux poreux modèles (empilements de billes de verre (chapitre (4))) où la vitesse de séchage pendant le régime capillaire augmente avec la porosité.

Ces résultats montrent que l'effet de ralentissement lors du séchage du plâtre n'est présent que lors du premier régime de séchage, il croît quand la porosité et la perméabilité de l'échantillon (tableau 2.1) baissent. Ceci laisse entrevoir que cet effet



(a) Courbes de séchage



(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 5.6 – Étude de l'impact du rapport de gâchage : séchage convectif de pâtes de plâtre ( $e/p = 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$  et  $0,9$ ) sous une vitesse de flux d'air de  $6,1$  m/s.

résulte d'un bouchage [49] aux abords de la surface libre de l'échantillon. Dans la suite de ce travail nous apporterons des éléments validant cette hypothèse.

### 5.1.3 Impact de la hauteur de l'échantillon

Nous avons réalisé des expériences de séchage sur trois échantillons de plâtre ayant le même rapport de gâchage ( $e/p = 0.6$ ) mais de différentes hauteurs, sous les mêmes conditions de séchage. Un rapport de gâchage faible ( $e/p = 0,6$ ) a été choisi afin d'accentuer l'effet de ralentissement, comme déjà montré (§ 5.1.2). La figure 5.7 récapitule nos résultats.

La figure 5.7.(b) représente l'évolution du taux de séchage en fonction de la saturation pour les différentes hauteurs d'échantillons. D'abord, nous observons que les taux de séchage sont identiques au début de l'expérience (saturation = 100 %) pour les trois échantillons. Ensuite ces taux divergent au cours du séchage. On note que plus la hauteur de l'échantillon est grande, plus sa vitesse de séchage lors du premier régime est petite : une chute du taux de séchage lors du premier régime qui s'accroît avec la hauteur de l'échantillon.

Étant donné que tous nos échantillons sont soumis au même flux d'air, il est tout à fait attendu que leur taux de séchage soit égal au tout début du séchage. En revanche, la chute du taux qui vient après reste un phénomène nouveau (par rapport à ce qui a déjà été fait dans les milieux poreux modèles) et laisserait entrevoir que l'effet de ralentissement lors du premier régime s'accroît avec la quantité d'eau évaporable initialement présente dans l'échantillon.

### 5.1.4 Impact de la vitesse du flux d'air

Dans cette partie nous avons fait varier les conditions de séchage, en changeant les vitesses de flux d'air imposés à la surface de nos échantillons. La figure 5.8.(a) montre les courbes de séchage obtenues.

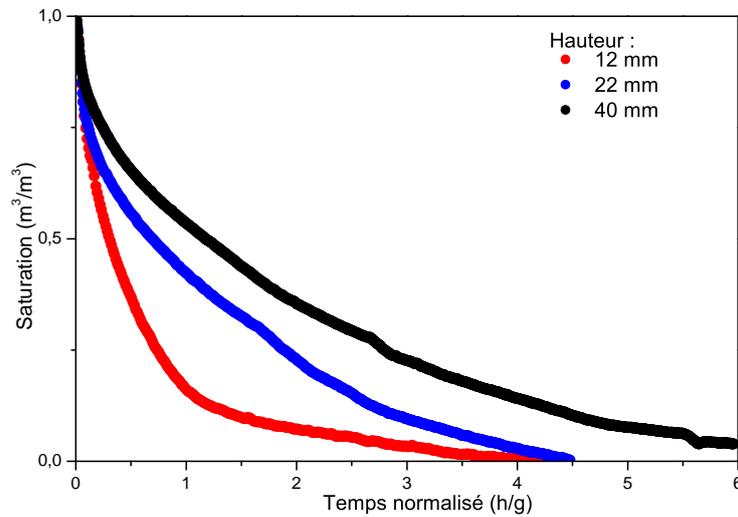
La figure 5.8.(b) montre que le taux de séchage lors du premier régime augmente avec la vitesse imposée en surface. Mais à force d'augmenter la vitesse du flux d'air, on tend vers une vitesse limite, et au delà de laquelle les courbes de séchage se superposent.

En revanche, l'effet de ralentissement lors du premier régime a tendance à s'atténuer, jusqu'à disparaître, pour les faibles vitesses de flux d'air.

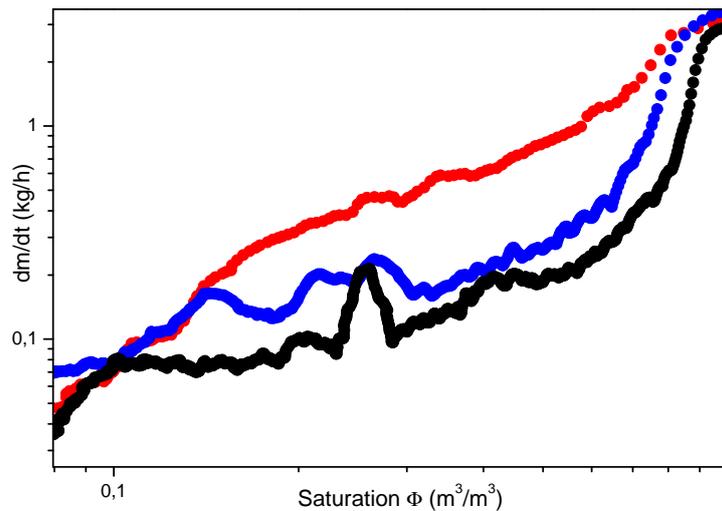
Les courbes de séchage se superposent lors du second régime de séchage. En fin de séchage, nous avons une remontée du taux de séchage. Cette augmentation brutale du taux de séchage en fin de séchage est un phénomène nouveau et assez aléatoire. L'hypothèse d'une fracturation de la surface en fin de séchage est l'hypothèse la plus plausible pour expliquer son apparition.

Comme il a déjà été évoqué dans la section 1.2 (page 14), le taux de séchage lors du premier régime de séchage est lié à la vitesse du flux d'air imposé, et ce, par l'intermédiaire de la couche limite. Qualitativement on s'attendrait donc à avoir une augmentation du taux de séchage avec la vitesse du flux d'air imposé, donc une accentuation du ralentissement de la cinétique de séchage au premier régime est un phénomène nouveau et inattendu.

A ce stade de l'analyse, une hypothèse cohérente est que l'augmentation de la vitesse de flux d'air donnerait naissance à d'énormes effets d'advection, qui l'emporteraient



(a) Courbes de séchage

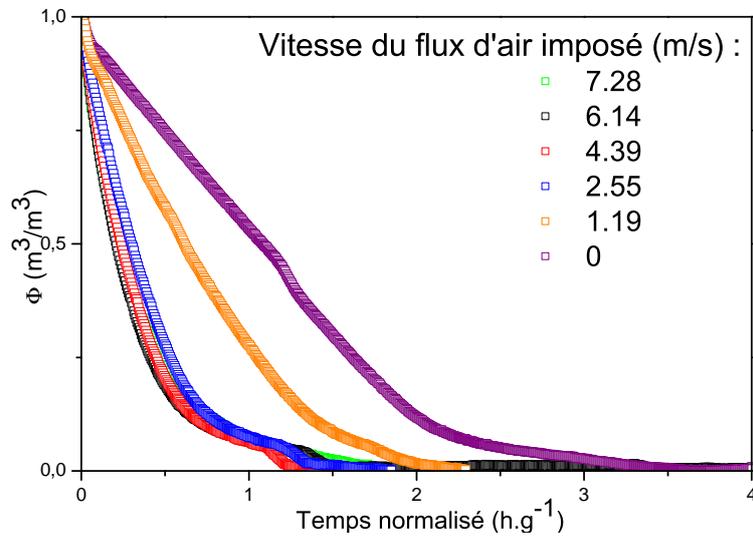


(b) Courbes de taux de séchage

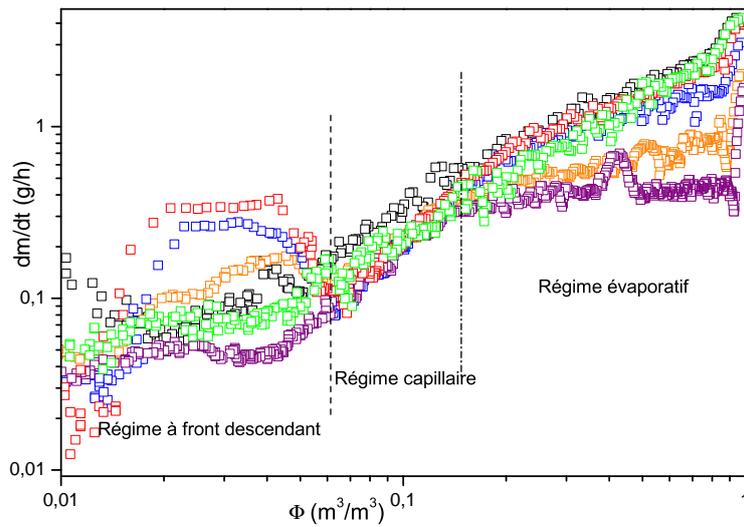
FIGURE 5.7 – Étude de l’impact de la hauteur de l’échantillon : séchage convectif d’échantillons de plâtre ( $e/p = 0,6$ ) sous un flux d’air de  $6,1 \text{ m/s}$ .

sur la diffusion, et qui entraîneraient une accumulation de particules [30] ou d’ions [50] au voisinage de la surface libre, d’où un effet de bouchage et en conséquence une baisse de la vitesse de séchage.

D’un autre côté, comme tous nos échantillons ont le même rapport de gâchage et ont été préparés sous les mêmes conditions, il est normal que leur courbe capillaire se superpose. Cela suggère aussi que l’effet responsable du ralentissement ne



(a) Courbes de séchage



(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 5.8 – Étude de l'impact de la vitesse du flux d'air imposé : séchage convectif de pâtes de plâtre ( $e/p = 0,6$ ) sous des flux d'air de vitesses différentes.

change pas les propriétés intrinsèque macroscopique du matériau d'un point de vue macroscopique, et serait à priori un effet localisé.

## 5.2 Compréhension de l'effet de ralentissement

Les résultats des paragraphes précédents montrent un ralentissement du séchage du plâtre localisé au niveau du premier régime.

D'un autre côté il a déjà été montré que le premier régime de séchage dépend de ce qui se passe en surface. Ceci laisserait supposer que l'effet de ralentissement serait un *effet de surface*. Dans cette partie nous allons mener des investigations à l'échelle microscopique dans le but d'élucider les origines physiques de ce ralentissement.

### 5.2.1 Nature de la solution interstitielle

Comme déjà mentionné dans la section 1.1.2.3 (page 8), la prise du plâtre est une succession de deux mécanismes chimiques réactionnels : *dissolution et cristallisation*. La cristallisation touche à sa fin quand la concentration de la solution ionique (obtenue après la dissolution de la phase hémihydrate) est inférieure au seuil de solubilité du gypse (Fig. 5.9). Par conséquent, à la fin de la réaction d'hydratation la phase liquide restante est saturée en ions de gypse :  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ . Nous nous retrouvons donc avec une solution interstitielle saturée en ions de gypse. Ce nouvel élément, ajouté à la rapidité des réactions chimiques (Fig. 5.1.1 (page 108)), nous poussent à assimiler le séchage du plâtre au séchage d'un milieu poreux saturé par une solution ionique ( $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

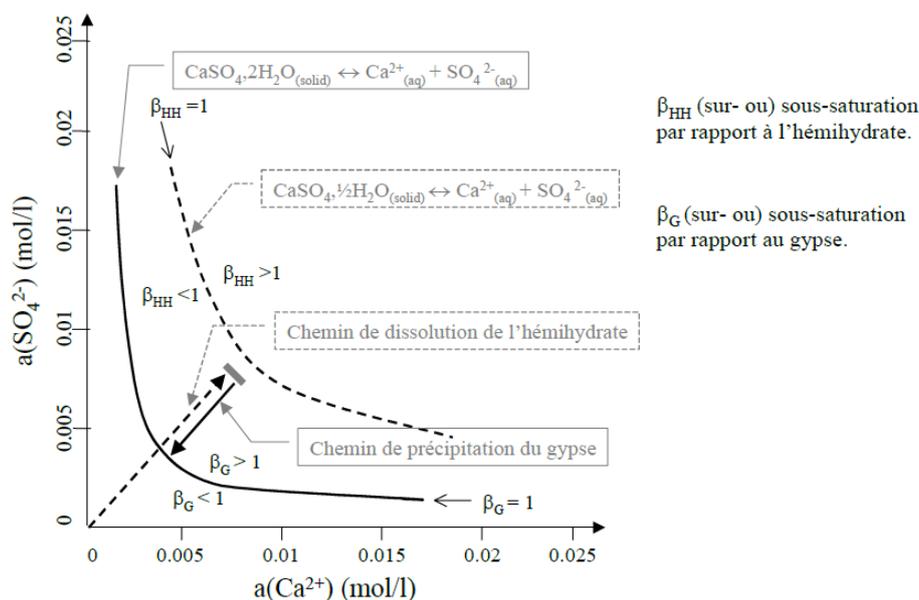


FIGURE 5.9 – Équilibre entre dissolution de l'hémihydrate et précipitation du gypse [18].

Il apparaît que la seule différence entre un milieu poreux modèle et un échantillon de plâtre se situe dans la nature de la solution interstitielle. Celle-ci passe d'une solution d'eau pure à une solution ionique. Nous allons étudier par la suite l'impact de la nature ionique de la solution interstitielle sur la cinétique de séchage.

Pour ce faire, nous avons utilisé deux échantillons de billes de verres frittées. Nous les avons respectivement saturés avec de l'eau saturée en ions de gypse et avec de l'eau distillée. Les billes de verre utilisées sont mono-disperses (100 microns), ce qui donne des tailles de pores d'une dizaine de microns ; proches de celles du plâtre (Fig. 2.2). Nous avons soumis ces deux échantillons à des conditions de séchage identiques. La figure 5.10 récapitule nos résultats de mesures de séchage.

La figure 5.10 montre que pour un empilement de billes de verre initialement saturé avec de l'eau distillée, nous avons une courbe de séchage conforme à ce qui est attendu pour les milieux poreux modèles (cf. §1.2, page 14), avec une vitesse de séchage quasi-constante lors du premier régime de séchage. Par contre, pour l'échantillon initialement saturé avec de l'eau gypsée, on décèle une décroissance de la vitesse de séchage lors du premier régime - décroissance analogue à celle obtenue dans le cas du plâtre. Les courbes de séchage lors du second régime de séchage, quant à elles, se superposent, montrant ainsi que l'effet de ralentissement n'est localisé qu'au niveau du premier régime de séchage conformément à ce qui a été déjà vu dans le cas du plâtre.

Ces observations confirment bien que c'est la nature ionique de la solution interstitielle qui est responsable du ralentissement observé lors du premier régime de séchage de nos billes de verre frittées, et par extension au ralentissement observé dans le cas du plâtre (Fig. 5.10). Pour vérifier le bien-fondé de cette assertion, nous allons essayer de reproduire et d'amplifier ce phénomène dans des échantillons de plâtre, en procédant des cycles d'imbibition-séchage.

## 5.2.2 Cycles d'imbibition-séchage

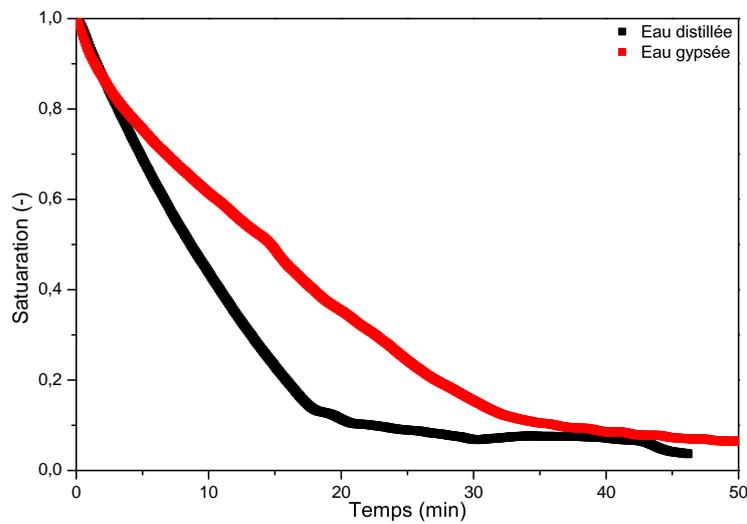
Ces cycles nous permettront d'amplifier les répercussions de l'effet de ralentissement sur la microstructure. Ceci nous facilitera le suivi des évolutions de la microstructure avec nos techniques d'observations microscopiques (§ 2.2.2, page 52).

Concrètement ces expériences se déroulent comme suit : d'abord nous commençons par le séchage d'une pâte de plâtre qui vient d'être gâchée (cycle 0) ; ensuite à la fin du séchage, cet échantillon est complètement resaturé avec de l'eau gypsée et est à nouveau soumis au séchage (cycle 1). Cette procédure est répétée sur le même échantillon quatre fois de suite (4 cycles).

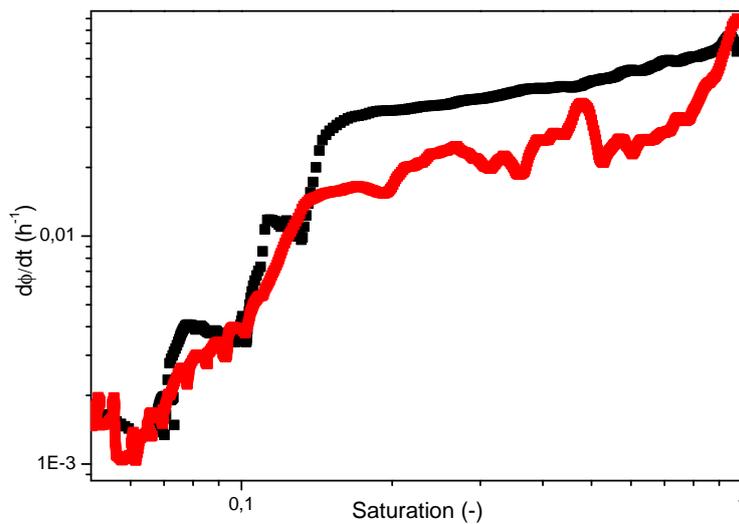
La saturation de l'échantillon se fait chronologiquement comme suit :

- immersion sous vide dans une solution d'eau gypsée pendant 30 minutes,
- retour à la pression atmosphérique pendant 1 minute,
- immersion à nouveau dans la solution d'eau gypsée pendant 30 minutes sous vide,
- retour à la pression atmosphérique pendant 1 minute,
- immersion à nouveau dans une solution d'eau gypsée pendant 30 minutes sous vide,
- retour à la pression atmosphérique.

A la fin une pesée est effectuée pour vérifier la saturation complète de l'échantillon, et ceci en s'assurant que la masse finale est égale à la masse initiale (pâte de plâtre juste avant séchage).



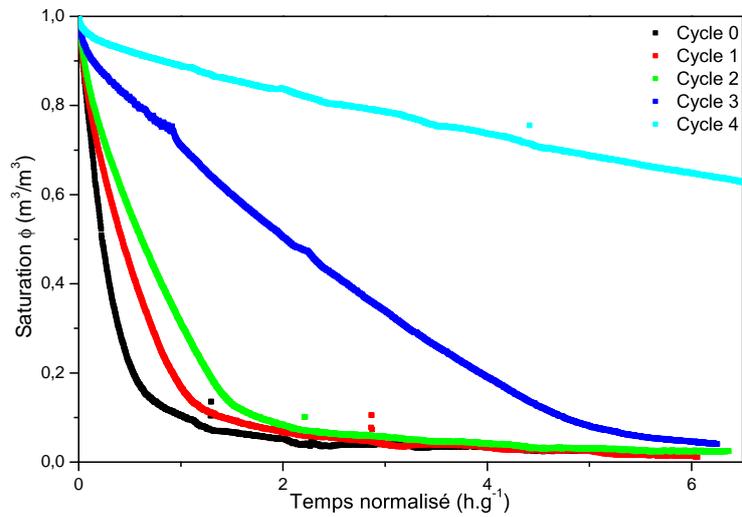
(a) Courbes de séchage



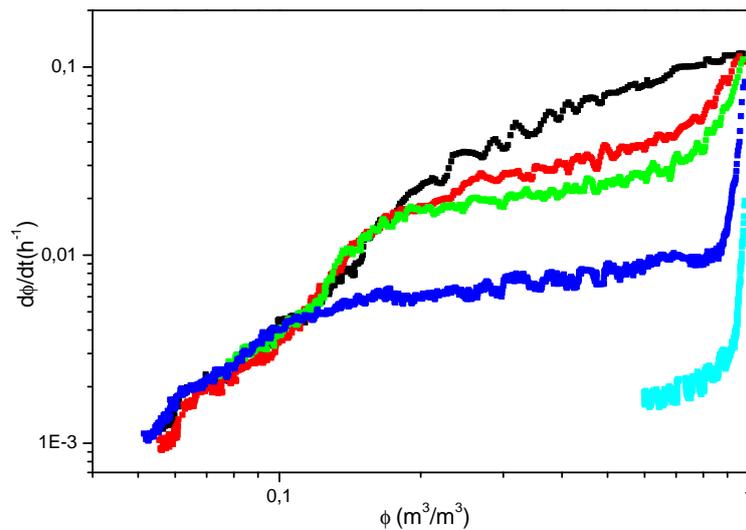
(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 5.10 – Séchage convectif d’empilements de billes de verre frittées initialement saturés avec de l’eau distillée (noir) et avec de l’eau gypsée (rouge), sous un flux d’air de vitesse 7,28 m/s.

La figure 5.11 regroupe les courbes de séchage obtenues. Elle montre que l’effet de ralentissement, localisé au niveau du premier régime, s’accroît avec les cycles. Ceci nous conduit à stipuler que, ce serait la nature ionique de la solution interstitielle qui est la cause de ce ralentissement. Les courbes capillaires se superposent quant à elles, preuve que les propriétés intrinsèques macroscopiques des nos échantillons ne



(a) Courbes de séchage



(b) Courbes de taux de séchage

FIGURE 5.11 – Séchage convectif d'échantillons de plâtre lors de cycle d'imbibition-séchage avec de l'eau gypsée, sous un flux d'air sec de  $7,28 \text{ m/s}$ .

changent pas avec les cycles.

Maintenant que l'effet de ralentissement a été amplifié avec les cycles, il est plus aisé d'investiguer sur ses origines physiques, et ce, à travers l'évolution de la microstructure. Dans la suite nous allons utiliser des techniques d'observations à l'échelle microscopique afin de mieux percevoir la signature de cet effet de ralentissement sur la microstructure.

### 5.2.3 Observations à l'échelle microscopique

**Imagerie MEB :** les cycles d'imbibition-séchage nous permettent d'amplifier l'effet de ralentissement, et par la même occasion de mieux discerner ses répercussion sur la microstructure. Classiquement, pour avoir des informations locales sur la microstructure, il faudrait faire des images suivant la profondeur de l'échantillon, ce qui reviendrait à faire des tranches sur toute la hauteur de l'échantillon. Cette opération présente de forts risques d'altérer de la microstructure de nos échantillons. Pour éviter cela nous avons choisi de faire nos mesures d'imagerie à la surface de nos échantillons. Ces images sont réalisées à la fin du premier (cycle 0) et du quatrième cycles (cycle 3) (Fig. 5.12).

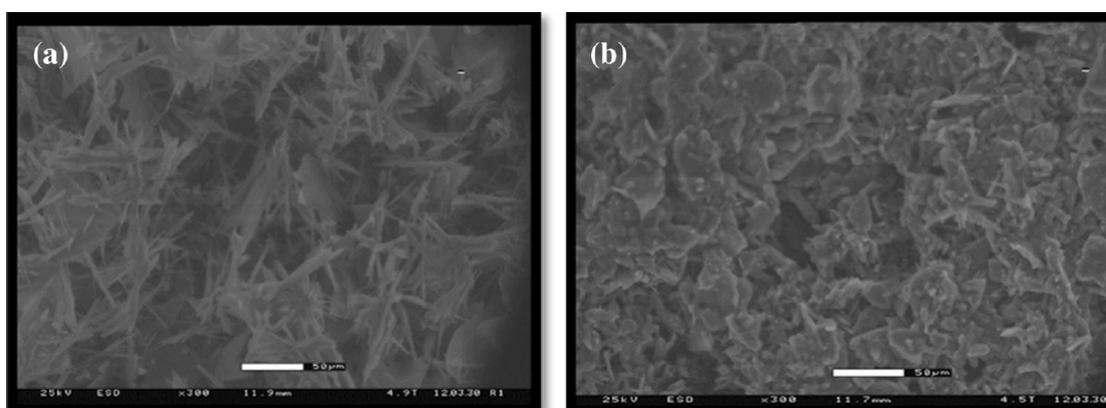


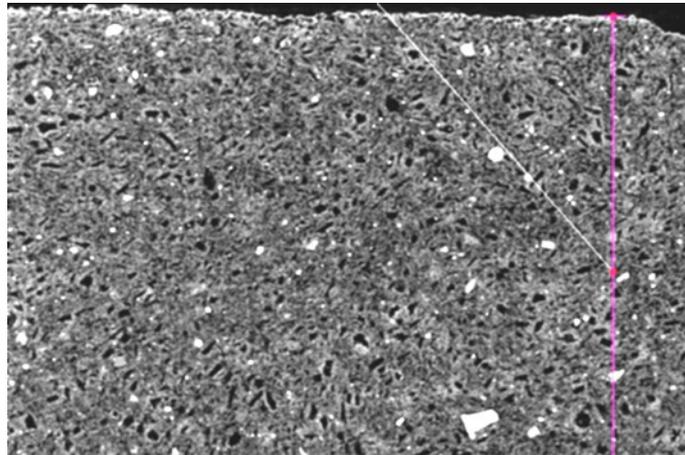
FIGURE 5.12 – Image MEB à la surface d'un échantillon de plâtre ( $e/p = 0.8$ ) sec : (a) à la fin du premier séchage, (b) à la fin du quatrième cycle.

Ces images montrent une évolution de la microstructure au niveau de la surface de l'échantillon. A la fin du premier séchage, nous avons une structure en forme d'aiguilles enchevêtrées similaire à celle décrite au paragraphe 2.1.1.2 (page 43). Par contre à la fin du quatrième cycle d'imbibition-séchage, la microstructure à la surface surface est complètement différente et est moins poreuse (une structure sous forme de voiles). Ainsi se dégage l'hypothèse d'une transformation progressive de la surface de l'échantillon avec les cycles, entraînant ainsi une baisse de la porosité dans cette zone. Ceci serait éventuellement responsable de la baisse de la vitesse de séchage. Pour avoir une idée de l'étendue en profondeur de ce changement de microstructure, nous allons réaliser des mesures en 3D avec la micro-tomographie aux rayons X.

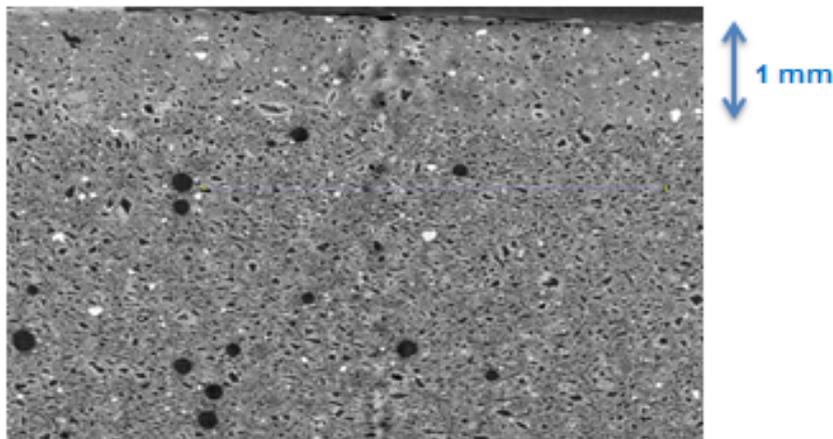
**Micro-tomographie aux rayons X :** Le principe de fonctionnement et le protocole expérimental sont rappelés dans la section 2.2.2.3 (page 63).

Des coupes verticales obtenues après reconstruction sont présentées sur la figure 5.13. Elle représente respectivement une coupe verticale à la fin du premier 5.13.(a) et du troisième cycles 5.13.(b). Au niveau de la figure 5.13.(a) aucune zone de forte densité n'est décelable au voisinage de la surface libre à notre échelle d'observation. Par ailleurs au niveau de la figure 5.13.(b) on détecte une zone de forte densité,

correspondant à une région moins poreuse au voisinage de la surface libre, et ce, sur une épaisseur d'environ 1 mm.



(a) Coupe verticale à la fin du premier séchage.



(b) Coupe verticale à la fin du troisième cycle.

FIGURE 5.13 – Images obtenues par Microtomographie aux rayons X sur des échantillons de plâtre ( $e/p = 0.8$ ) secs.

Une analyse quantitative de la figure 5.13.(b) a été faite et les résultats sont récapitulés dans la figure 5.14. La figure 5.14.(a) nous permet de distinguer deux zones à l'intérieur de la matrice poreuse :

- une zone où nous avons moins de pores, que nous qualifions de *croûte*,
- une zone sous la croûte, qui représente la profondeur de l'échantillon et qui ne paraît pas avoir subi de changements.

La figure 5.14.(b) représente le nombre de pores dans la croûte et dans la base de l'échantillon pour chaque taille de pore caractéristique. On remarque que le rapport

entre le nombre de pores dans la croûte et dans la base de l'échantillon reste constant pour des tailles de pores caractéristiques allant de 30 à 110 microns. Par contre pour des tailles de pores caractéristiques plus faibles *i.e.* entre 10 et 30 microns, le rapport augmente : moins de petits pores dans la croûte, ceci traduit donc un phénomène de bouchage suite à la cristallisation des ions.

D'un point de vue quantitative les résultats de la figure 5.14.(a), nous montrent que nous avons moins de pores dans la croûte qu'en profondeur de l'échantillon. Ces résultats énoncent la conjoncture d'un phénomène physique qui a déjà fait l'objet de certaines études dans la littérature et qui est communément désigné sous le nom de "*clogging effect*"<sup>1</sup>. Ce phénomène est généralement rencontré lors du séchage de solutions salines ou de suspensions colloïdales dans des milieux poreux (sections 1.2.4, 1.3, et [30]).

Pour ces mesures, nous avons utilisé l'échantillon qui a servi pour les mesures de la figure 5.11. Les différentes étapes du traitement de nos données de microtomographie sont les suivantes :

- pour chaque série d'images obtenues à la fin de chaque cycle, regrouper toutes les coupes suivant z espacées de 5,8  $\mu$  m dans un seul fichier (*une séquence d'images*) (Fig. 5.15),
- pour chaque séquence d'image, choisir une *zone d'intérêt* (Fig. 5.16), qui soit assez représentatif de l'échantillon et où on est certain de s'affranchir des effets de bord,
- calcul du niveau de gris pour chaque coupe dans la zone d'intérêt avec ImageJ,
- tracer les courbes de niveaux de gris obtenues pour chaque échantillon (Fig 5.18),
- les mesures microtomographiques ont été réalisées en optimisant le rapport signal sur bruit pour chaque échantillon, ceci explique les différences de niveaux de gris au niveau des plateaux observées sur la figure 5.18. Une normalisation s'impose donc - cette normalisation s'est faite comme suit, en définissant une fonction affine de normalisation :

$$f(x) = ax + b \quad (5.6)$$

Les paramètre a et b sont déterminés pour chaque cycle selon les conditions limites suivantes :

- d'une part, à l'extérieur de l'échantillon la porosité est nulle
- d'autre part, au fond de l'échantillon la porosité ne change pas et est égale, pour ce rapport de gâchage, à 58 % (Tableau 2.1)

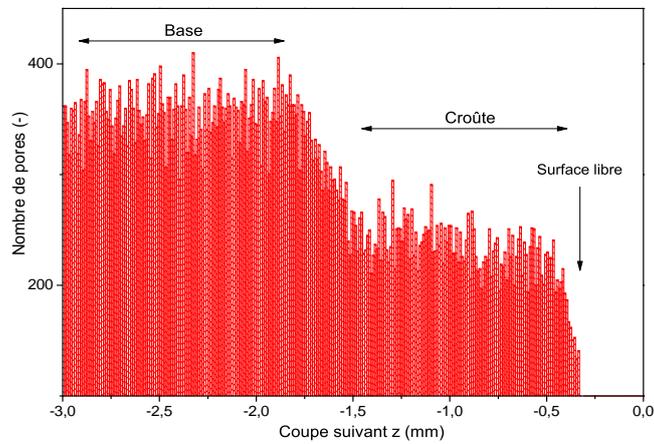
Avec cette fonction nous avons normalisé, puis tracé les courbes de porosités pour tous les cycles (Fig. 5.19).

- la position du pic correspond à la limite entre l'échantillon et les aspérités de surface (Fig. 5.22). L'espacement entre chaque coupe est de 5,8  $\mu$  m. Nous pouvons dans ce cas tracer l'évolution de la porosité en fonction de la profondeur (fig. 5.20). La figure 5.20 montre une baisse de la porosité qui s'accroît avec les cycles.

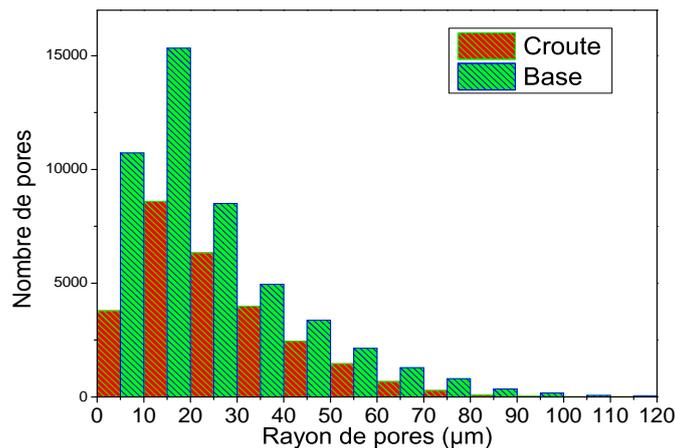
Les profils de porosité montrent que la porosité en profondeur de nos échantillons n'est pas modifiée avec les cycles d'imbibition-séchage. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle le phénomène responsable du ralentissement est un effet de surface.

---

1. un effet de bouchage de la porosité près de la surface libre suite à la cristallisation des ions dans le cas d'une solution ionique, ou à l'accumulation des particules dans le cas d'une suspension colloïdale.



(a) Distribution des pores suivant la hauteur de l'échantillon.



(b) Comparaison des proportions de pores entre la croûte et la base de l'échantillon.

FIGURE 5.14 – Analyse des images de micro-tomographie de l'échantillon de la figure 5.14.(b)

En outre on voit, au voisinage de la surface, une zone de faible porosité pour tous les échantillons. La porosité baisse de manière progressive dans cette zone au cours de cycles.

Au delà du pic ( $z < 0$ ), nous assistons à une croissance de la courbe de porosité pour tous les échantillons. Ceci s'explique par le fait que les surfaces de nos échantillons ne sont pas exactement planes. En effet au-dessus de la surface libre nous avons des aspérités de surface, qui par définition sont des zones de grandes porosités. Une image illustrative des aspérités de surface est fournie avec la figure 5.22.

Les résultats de nos mesures nous montrent que le bouchage de la porosité au voisinage de la surface libre de l'échantillon est consécutif à la cristallisation des ions

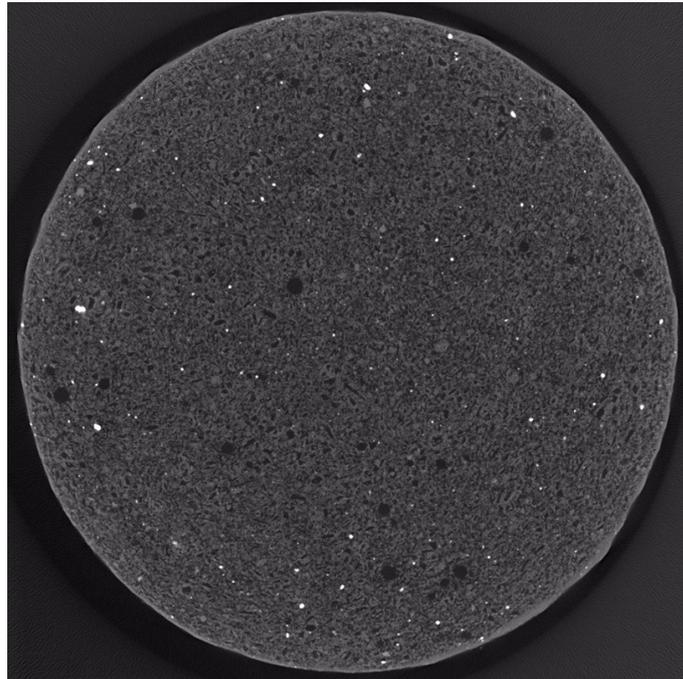


FIGURE 5.15 – Image d’une coupe suivant z (150<sup>e</sup> coupe à partir de la surface de l’échantillon).

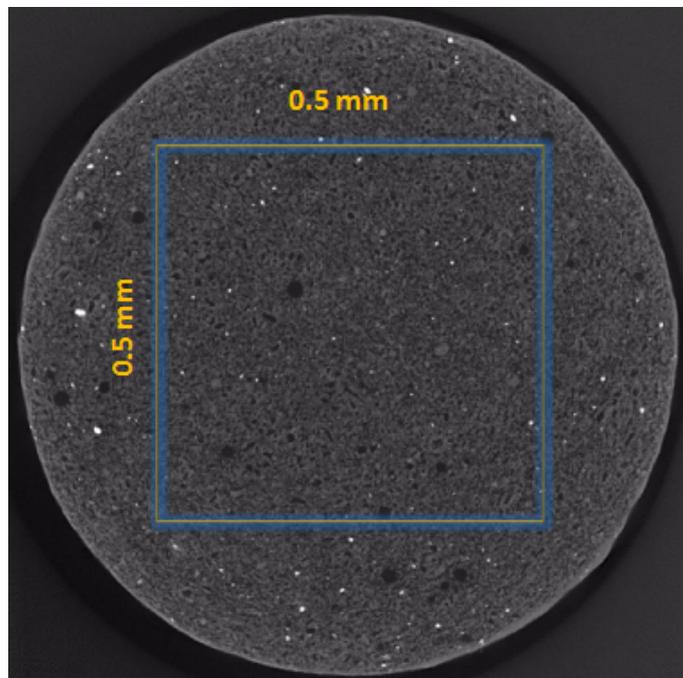


FIGURE 5.16 – Choix de la zone d’intérêt, où le traitement d’image sera effectué (150<sup>e</sup> coupe à partir de la surface de l’échantillon).

Results			
File	Edit	Font	Results
	Area	Mean	
1	1024596	16036.362	
2	1024596	16009.948	
3	1024596	16216.266	
4	1024596	16315.683	
5	1024596	16381.738	
6	1024596	16382.183	
7	1024596	16471.075	
8	1024596	16479.157	
9	1024596	16590.279	
10	1024596	16542.904	
11	1024596	16501.477	
12	1024596	17003.813	

FIGURE 5.17 – Tableau de niveaux de gris des coupes suivant z, obtenu à partir de ImageJ.

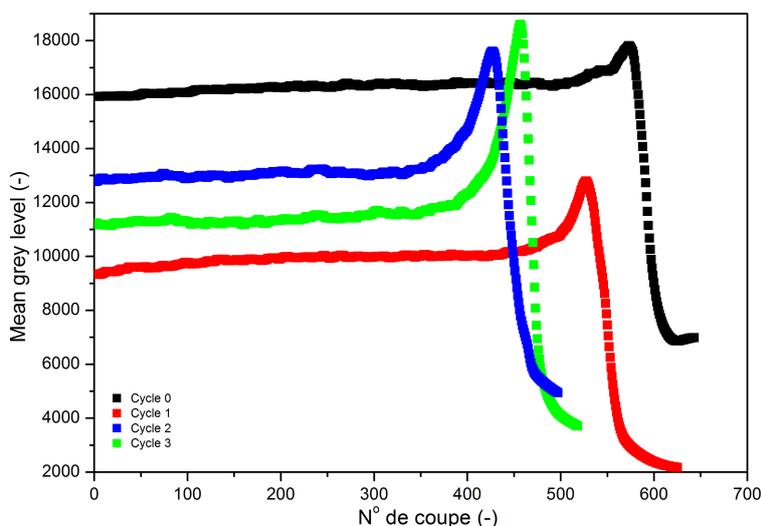


FIGURE 5.18 – Profils de niveaux de gris à la fin de chaque cycle.

lors du séchage. Ceci provoque une baisse de la porosité au voisinage de la surface libre. A l'aide de nos données microtomographiques on peut calculer la quantité de gypse ( $M_{ions,gypse}$ ) qui s'est cristallisée dans la matrice poreuse :

$$M_{ions,gypse} = S \rho \int_{z=0}^{z=\infty} [\phi(\infty) - \phi(z)] dz \quad (5.7)$$

$S$ ,  $\rho$  et  $\phi(z)$  étant, respectivement, la surface de la section horizontale de l'échantillon, la densité du plâtre et la valeur de la porosité de l'échantillon à la position  $z$ . La quantité  $\int_{z=0}^{z=\infty} [\phi(\infty) - \phi(z)] dz$  représente la perte en porosité consécutive à la cristallisation des ions (figure 5.21, page 127).

D'un autre côté, connaissant la masse totale de solution d'eau gypsée initiale dans

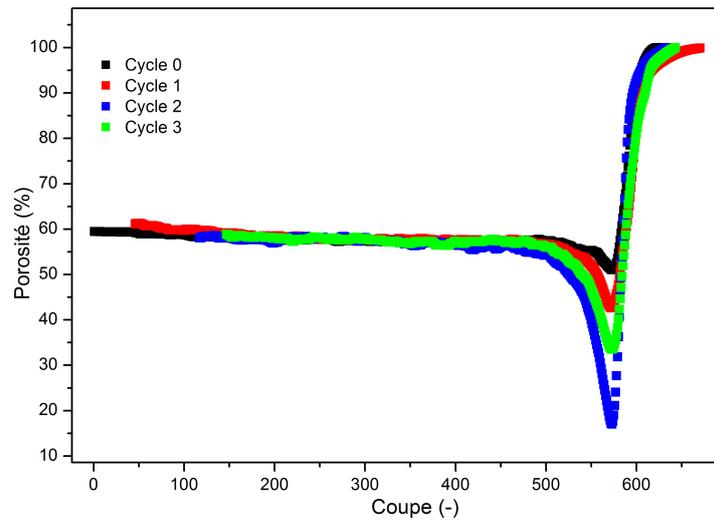


FIGURE 5.19 – Profils de porosités obtenus à partir des niveaux de gris à la fin de chaque cycle.

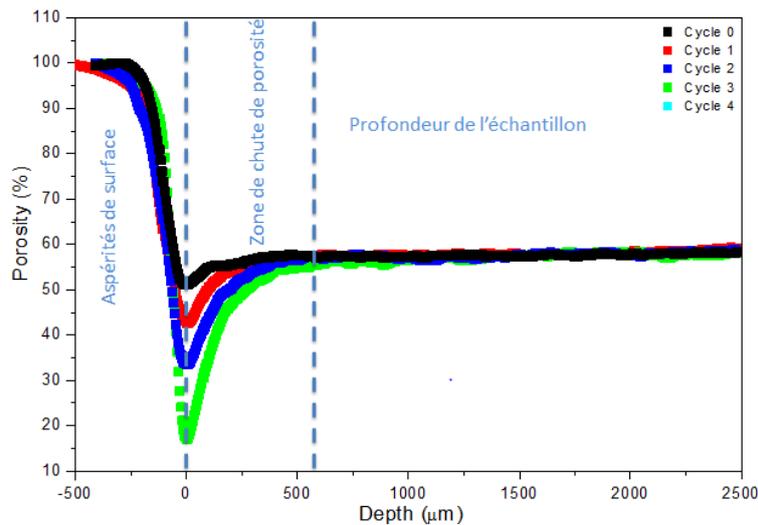


FIGURE 5.20 – Profils de porosités en fonction de la profondeur.

chaque échantillon :  $\delta m = m_{\text{apres,saturation}} - m_{\text{avant,saturation}}$ . On peut calculer la masse totale d'ions de gypse introduite dans l'échantillon à la suite de chaque cycle d'imbibition-séchage, soit :

$$M_{\text{ions,gypse}} = c \delta m / \rho_{\text{gypse}} \quad (5.8)$$

$c$  est la solubilité du gypse dans l'eau.

Le tableau 5.1 récapitule nos résultats de calcul basés sur les considérations précédentes.

La quantité d'ions de gypse cristallisée dans la croûte augmente avec les cycles en passant de 0,0159 g à 0,121 g entre le premier et le quatrième cycle. La quantité

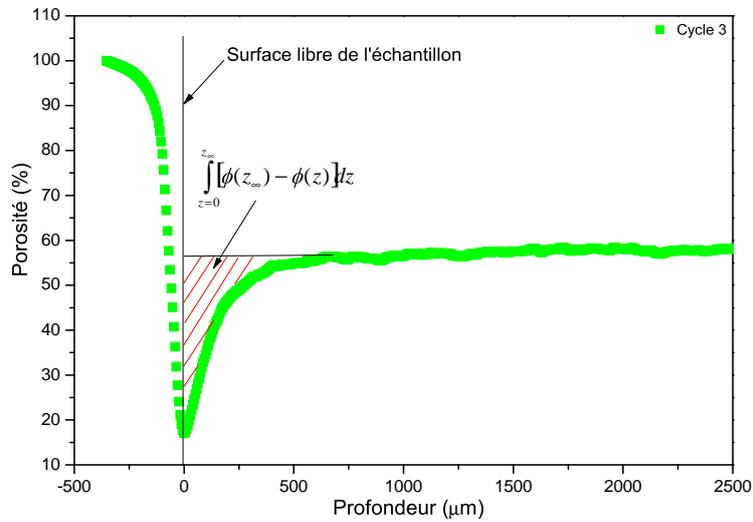


FIGURE 5.21 – Méthode de calcul du volume de cristaux de gypse cristallisé dans la croûte.

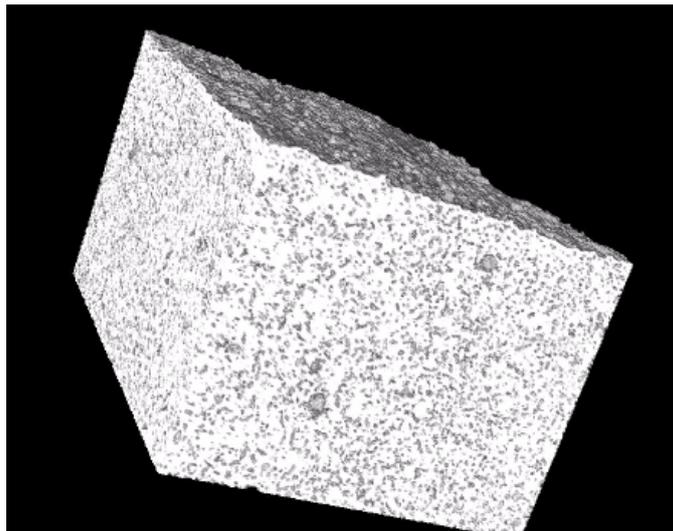


FIGURE 5.22 – Aspérités au niveau de la surface libre (face supérieure) d'un échantillon de plâtre sec ( $e/p=0,8$ ), cycle 3.

d'ions de gypse introduite dans la matrice poreuse, par le processus de saturation avec de l'eau gypsée, passe quant à elle de 0,055 g à 0,22 g entre le premier et le dernier cycle. Dans les deux cas, nous assistons à une croissance linéaire de la quantité de gypse avec les cycles *i.e.* c'est la même quantité d'ions de gypse qui cristallise lors de chaque cycle.

Les résultats de la figure 5.20 montrent que le phénomène de cristallisation ne se produit que sur une faible épaisseur au voisinage de la surface de nos échantillons. Ces épaisseurs sont de l'ordre 500 microns, soit 1/80 ième de la hauteur de l'échantillon. La comparaison de la quantité de gypse cristallisée dans la croûte avec celle introduite dans le milieu poreux par le biais de la solution ionique montre une évolution

Cycle	Masse d'ions de gypse cristallisée dans la croûte (g)	Masse d'ions de gypse contenue dans la solution d'eau gypsée à saturation complète (g)
0	0,0159	0,055
1	0,0365	0,11
2	0,0846	0,17
3	0,121	0,22

TABLE 5.1 – Données quantitatives déduites des profils de porosité par microtomographie

quasi-similaire, même si la quantité de gypse introduite par le biais de la solution ionique est nettement plus élevée (le double). Cet écart peut être expliqué par :

- la résolution de notre microtomographe, qui ne permet pas de distinguer les pores de diamètre inférieur à 5,8 microns. Donc une absence de lien direct en les niveaux de gris et la masse de gypse,
- une éventuelle cristallisation en profondeur de l'échantillon. En effet même si on a une forte concentration en ions au voisinage de la surface, une partie peut quand même être piégée en profondeur et peut donc s'y cristalliser. A cela s'ajoute le fait que lors du dernier régime de séchage (*régime à front sec descendant*) il y a une discontinuité des films d'eau, donc la surface libre de l'échantillon n'est plus alimentée en ions. Les ions cristallisent par conséquent en profondeur de l'échantillon en suivant la progression du front. Sachant qu'on entre dans le troisième régime de séchage, la quantité d'ions pouvant cristalliser en profondeur par ce biais peut aller jusqu'à 10% des ions contenus dans la solution ionique initiale.

Comme nous venons de le voir, la microtomographie aux rayons X nous permet d'avoir des informations tant qualitatives que quantitatives sur l'action sur la microstructure des ions présents en solution. Cette analyse nous a permis de repérer une zone de faible porosité au voisinage de la surface, qui se densifie (réduction des tailles et baisse du nombre de pores) avec l'apport d'ions lors des cycles d'imbibition-séchage. Dans la suite nous allons suivre la répartition de l'eau dans cette région au cours du séchage pour mieux comprendre le ralentissement de la vitesse de séchage liée à la présence des ions.

**Mesures IRM :** La première mesure est réalisée sur une pâte de plâtre d'un rapport de gâchage de 0.8 ( $e/p = 0.8$ ). Cette pâte a été préparée d'après le protocole présenté dans le paragraphe 2.1.1.1. Pour les mesures suivantes nous avons pris l'échantillon complètement sec du premier cycle auquel nous avons fait subir des cycles d'imbibition-séchage et suivi les profils en eau au cours du séchage.

Au début de la mesure, l'échantillon est immédiatement placé dans notre dispositif de séchage in-situ (Fig. 2.18) et l'ensemble est placé à l'intérieur de la bobine de l'IRM à l'aide d'un système motorisé. Ensuite un flux d'air sec est imposé à travers la surface libre de l'échantillon et les mesures de profils IRM sont immédiatement

lancées. Le temps entre la préparation de l'échantillon et le début des mesures IRM est de 5 minutes. Les mesures de profils durent 6698 s soit à peu près 1 heure 51 minutes, l'intervalle entre deux séries de mesures est de 2 heures. Le profil obtenu tous les 2 heures est en fait la moyenne des 256 profils effectués sur la période de mesures, soit sur 6698 s. De ce fait, les résultats macroscopiques déduits de ces profils restent moins précis que ceux obtenus avec la technique utilisée en § 5.1 (page 104) où nous avons des enregistrements toutes les 5 minutes.

Cependant, les profils IRM donnent des informations pertinentes quant à la répartition de l'eau dans le milieu poreux. Nous avons suivi avec cette technique la distribution de l'eau dans le plâtre au cours du séchage pour nos différents échantillons, et ceci, pour chaque cycle d'imbibition-séchage (voir figure 5.23).

Le milieu poreux est initialement saturé et nous mesurons les profils toutes les 2 heures avec une résolution de 97,6  $\mu\text{m}$  (section 2.2.2.1, page 58). Au début les profils sont assez plats sur toute la hauteur de l'échantillon, jusqu'à des valeurs de fractions volumiques en eau assez faibles de l'ordre de 10 % en saturation; ensuite nous assistons à l'apparition d'un front sec qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon (Figs. 5.23.(a), 5.23.(b)).

On note une certaine hétérogénéité au niveau des profils en eau (un petit creux au voisinage de la surface libre) en début de séchage (les trois premiers profils) qui finit par disparaître. Celle-ci s'étend sur 1,5 cm au voisinage de la surface et est éventuellement due à une hétérogénéité dans l'échantillon et ne peut être lié à un phénomène physique quelconque, puisqu'elle disparaît assez rapidement. Avec les cycles, on voit que les profils se rapprochent de plus en plus même si l'intervalle entre leur temps d'acquisition reste toujours le même.

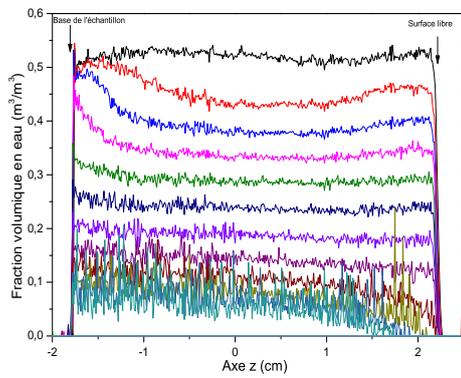
Pour tous les cycles nous avons une première partie du séchage où les profils en eau sont homogènes sur toute la hauteur de l'échantillon. Ceci est la signature d'un rééquilibrage capillaire permanent qui assure le transport de l'eau vers la surface de manière continue. Ce régime reste présent jusqu'à des saturations de l'ordre de 18 % (voir figure 5.23.(a)). Ensuite vient une étape du séchage, où nous avons l'apparition d'un front sec qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon. Pendant cette période, nous avons une baisse considérable de la vitesse de séchage.

Avec les cycles d'imbibition-séchage les profils en eau se rapprochent de plus en plus. Ce qui veut dire que la variation de la quantité d'eau sur 2 heures dans l'échantillon devient de plus en plus faible; en d'autres termes que le séchage devient de plus en plus lent au cours des cycles. Pour mieux visualiser ce ralentissement, nous avons tracé les courbes de séchage (Fig. 5.24) déduites des profils en eau de la figure 5.23. Pour ce faire, nous avons établi pour chaque profil la somme des fractions volumiques d'eau en chaque position  $z$  sur toute la hauteur de l'échantillon que nous avons normalisé par la valeur de cette somme en début de séchage (eq. (5.9)) :

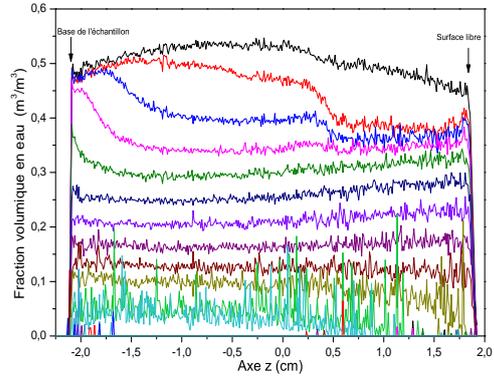
$$\phi(t) = \frac{\int_0^h V_{i,t}(z) dz}{\int_0^h V_{i,0}(z) dz} \quad (5.9)$$

$V_{i,t}(z)$  est la valeur de la fraction volumique à la position  $z$  du profil mesuré à l'instant  $t$ .

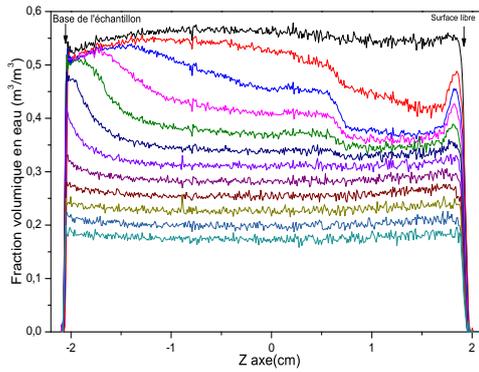
## CHAPITRE 5. SÉCHAGE DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION



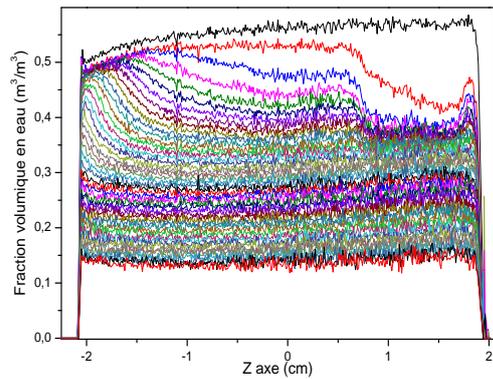
(a) Profils en eau au cours du séchage (cycle 0).



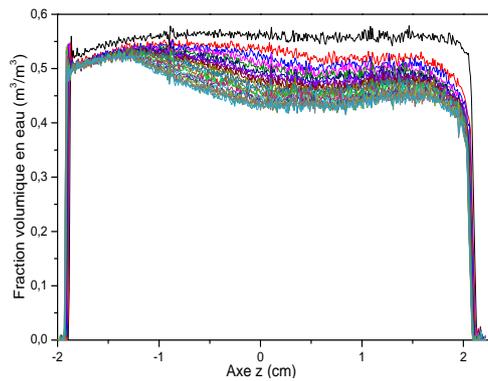
(b) Profils en eau au cours du séchage (cycle 1).



(c) Profils en eau au cours du séchage (cycle 2).

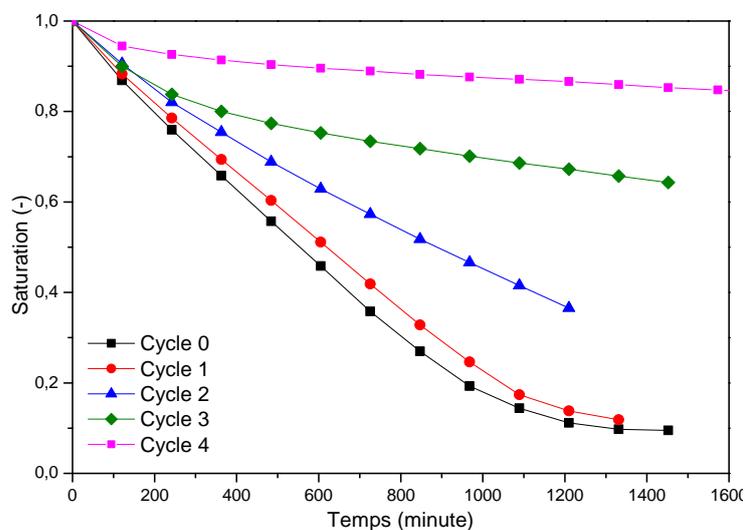


(d) Profils en eau au cours du séchage (cycle 3).

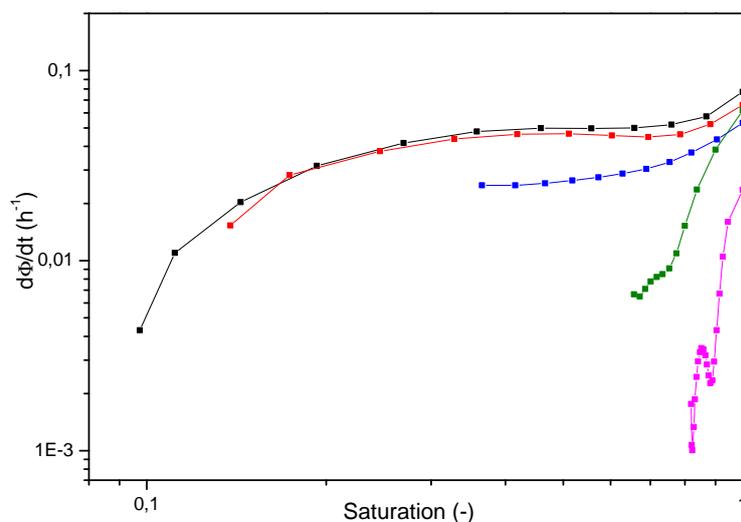


(e) Profils en eau au cours du séchage (cycle 4).

FIGURE 5.23 – Profils (fractions volumiques) en eau en fonction de la profondeur de l'échantillon. L'intervalle de temps entre deux profils successifs est de 2 heures.



(a) Courbes de séchage.



(b) Taux de séchage.

FIGURE 5.24 – Courbes de séchage obtenues par IRM au cours des cycles d’imbibition-séchage.

La figure 5.24.(a) montre une baisse progressive de la vitesse de séchage du plâtre avec les cycles. Les courbes de taux de séchage déduites de ces courbes (Fig. 5.24.(b)), même si elles restent pseudo-quantitatives (un point tous les deux heures), montrent une décroissance progressive du taux de séchage allant de  $\Delta \frac{d\phi}{dt} = 2,5 * 10^{-2} h^{-1}$  (pour le premier cycle) à  $\Delta \frac{d\phi}{dt} = 7,6 * 10^{-2} h^{-1}$  (pour le quatrième cycle) entre les saturations de 1 à 0,8. Soit une perte de près du tiers de la vitesse initiale entre le premier

et le quatrième cycle - perte localisée entre les saturations de 0,8 et de 1.

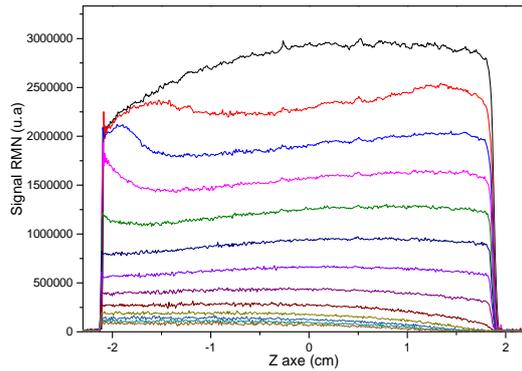
Même si les profils en eau pour tous nos échantillons restent homogènes lors du premier régime de séchage, le phénomène de ralentissement reste présent, comme montré par les courbes de taux de séchage. Ainsi l'effet responsable du ralentissement n'agit pas sur la distribution de l'eau en profondeur de l'échantillon *i.e.* l'effet ne serait pas un effet de volume. Subséquemment la possibilité d'un effet de surface reste à investiguer.

Ces mesures IRM ont été faites avec une très bonne résolution ( $97,6 \mu\text{m}$ ), ce qui nous permettra d'avoir des informations assez nettes sur la distribution de l'eau au voisinage de la surface. Pour cela, nous avons fait un zoom de nos profils de saturation au voisinage de la surface libre sur l'ensemble de nos 5 échantillons. La figure 5.25 récapitule les étapes de cette procédure, illustrée à travers les profils du cycle 0. Les résultats de la figure 5.25 nous montrent l'apparition d'un front sec dès le début du séchage ( $\phi \approx 95\%$ ). Nous avons mis en place une méthodologie de traitement de nos profils IRM nous permettent de suivre l'avancée du front sec en profondeur de l'échantillon. Les étapes de ce traitement sont les suivantes :

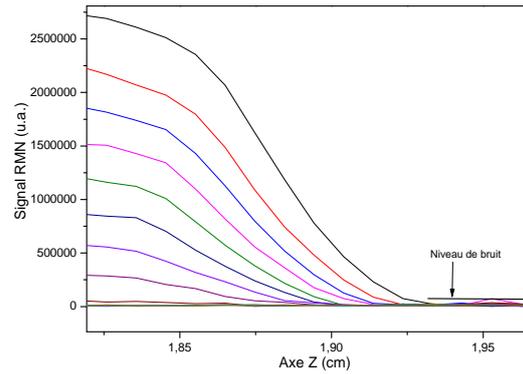
- zoom dans une zone de 3 mm d'épaisseur au voisinage de la surface de l'échantillon (Fig.5.25.(b)),
- soustraction de valeurs de saturation inférieures au bruit de mesures (Fig.5.25.(c)),
- détermination de la position du front sec, qui est le point d'intersection entre la tangente du profil de saturation et l'axe des ordonnées (Fig.5.25.(d)).

Cette procédure nous permet de suivre l'avancée du front sec vers l'intérieur du matériau. Elle a été effectuée pour chacun de nos échantillons. La figure 5.26 récapitule les résultats obtenus pour chacun des profils. Comme nous venons de l'indiquer, la position du front sec à chaque instant est déterminée par l'intersection entre le profil en eau et l'axe des abscisses, donc la profondeur du front sec est la différence entre sa position initiale (intersection entre le premier profil en eau avec l'axe des abscisses) et sa position actuelle (intersection entre le profil actuel en eau avec l'axe des abscisses). La saturation actuelle, quant à elle, est déterminée par intégration du profil en eau grâce à l'équation eq.(5.9).

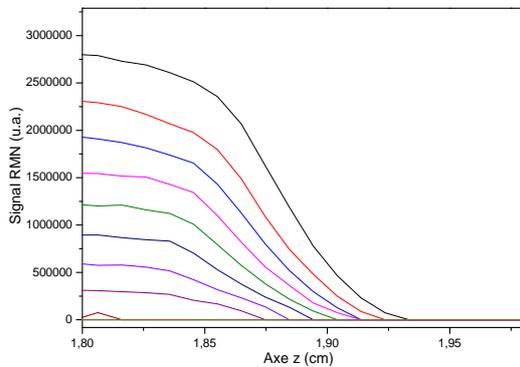
Les courbes de la figure 5.25 nous montrent qu'un front sec apparaît dès le début du séchage et progresse vers l'intérieur de l'échantillon par la suite. Ils indiquent aussi que la progression du front sec est identique pour tous les cycles. Autrement dit, à chaque quantité d'eau  $\delta m$  qui s'évapore correspond à une progression  $\delta x$  du front sec, et ce, quel que soit l'historique de l'échantillon. Donc, à chaque gramme de cristaux de gypse qui se cristallise, correspond à une position donnée du front sec. Ceci nous conduit à la conclusion selon laquelle la distribution spatiale des cristaux de gypse reste identique pour tous les cycles. Cette constatation nous a permis d'aller plus loin sur l'interprétation de nos courbes de porosités (Fig. 5.20). Ainsi nous avons normalisé les profils de distribution des cristaux sur la hauteur, calculé avec la formule 5.7, par la quantité totale de cristaux de gypse présente initialement dans la solution saturante. Nos résultats sont récapitulés dans la figure (Fig. 5.27). On voit qu'avec cette nouvelle représentation, toutes les courbes de répartition de cristaux de gypse, issus de la cristallisation, se superposent. Ceci prouve que la répartition



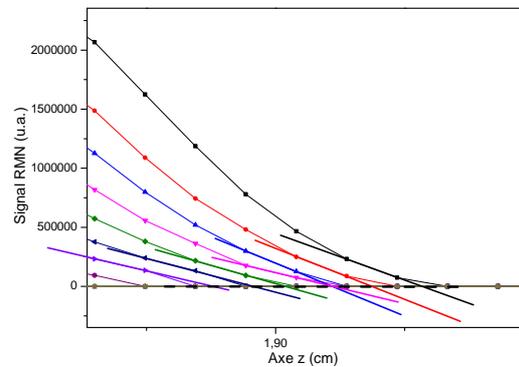
(a) Profils en eau en cours de séchage (cycle 0).



(b) Zoom des profils en eau sur une épaisseur de 0,3 cm près de la surface.



(c) Zoom des profils en eau sur une épaisseur de 0,3 cm près de la surface après suppression de toutes les valeurs inférieures au bruit.



(d) Détermination de la progression du front sec.

FIGURE 5.25 – Méthodologie de détermination de la progression du front sec à partir des profils en eau IRM.

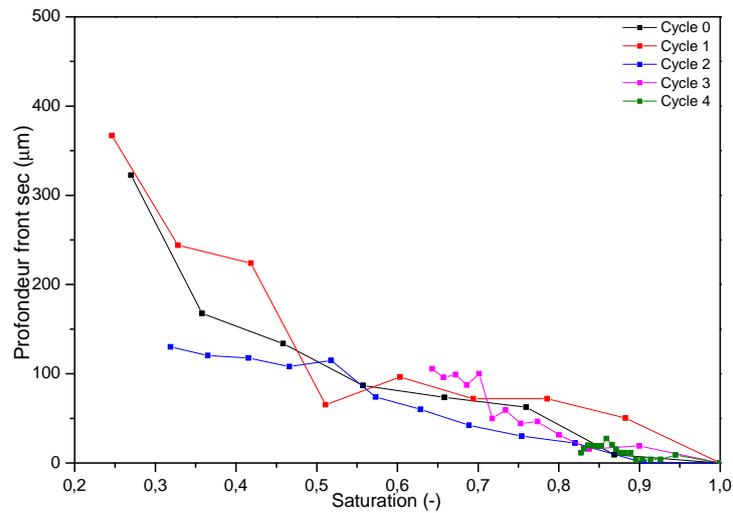


FIGURE 5.26 – Profondeurs du front sec en fonction de la saturation pour tous les cycles. Toutes les courbes suivent une même courbe maîtresse.

spatiale des cristaux issus de la cristallisation est la même pour tous les cycles. Dans la partie modélisation nous allons nous baser sur les résultats de la figure 5.27 pour établir un modèle de prédiction de la vitesse de séchage du plâtre.

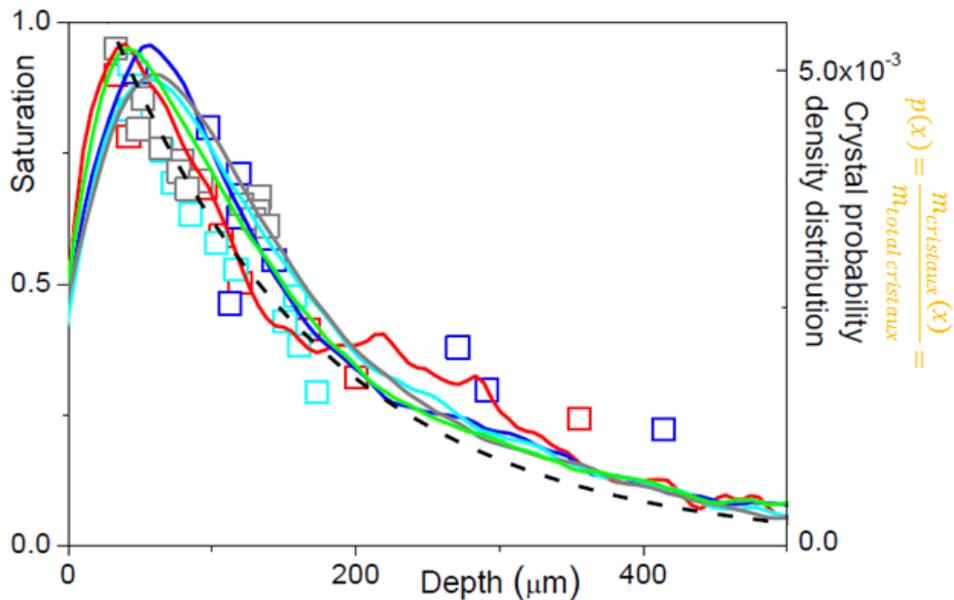


FIGURE 5.27 – Points ouverts : évolution du front sec en fonction de la saturation. Lignes continues : fonction de densité de probabilité des cristaux sur la hauteur de l'échantillon. Les couleurs noire, rouge, bleue et verte représentent, respectivement, les données de l'échantillon de plâtre obtenu à la fin du premier, deuxième, troisième et quatrième cycle.

Les résultats de cette partie, conjuguant les résultats de micro-tomographie et

d'IRM, nous donnent une vision assez claire sur les origines physiques du ralentissement du séchage du plâtre lors du premier régime. Ceci serait dû, en effet, à la présence d'une zone sèche plus dense au voisinage de la surface libre - zone issue de la cristallisation des ions dans la matrice poreuse. Cet effet trouve son explication dans les expériences de séchage de solution d'eau gypsée réalisées dans les tubes capillaires, où il ressortait que la cristallisation des ions de gypse occasionnait la rupture des films d'eau chargés d'assurer l'écoulement de l'eau vers la surface. La transposition de ces résultats dans un milieu poreux tridimensionnel se traduit par la présence d'une zone sèche au voisinage de la surface libre tel que observé ici avec le plâtre.

## 5.3 Modèle de prédiction de la cinétique de séchage

Dans cette partie nous mettrons en place un modèle permettant de comprendre et de prédire la cinétique de séchage des matériaux de construction à travers le cas du plâtre.

### 5.3.1 Présentation du modèle

Nous établirons ce modèle sur la base des échantillons utilisés dans la section 5.2.2 (page 117).

Nous avons déjà signalé une baisse du taux de séchage dans le cas du séchage du plâtre - baisse localisée au niveau du premier régime de séchage. Au cours des investigations menées dans la section précédente, nous étions arrivés à la conclusion selon laquelle cet effet était consécutif à la présence d'ions ( $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ ) en solution. Grâce aux forts effets d'advection, ces ions sont emportés par les courants d'eau vers la surface libre de l'échantillon. D'un autre côté, la solution ionique est à sa limite de solubilité, donc une petite perte de quantité d'eau engendrera une augmentation de la concentration de la solution ionique d'où une cristallisation dans la région d'évaporation, qui se situe au voisinage de la surface libre. A la fin de chaque cycle de séchage, nous n'avons aucune augmentation de la hauteur de l'échantillon, ni apparition de cristaux de gypse au niveau de la surface libre (efflorescence). Cette observation montre que nous avons un effet de *subflorescence* dans la matrice poreuse exactement sous la surface libre.

La conséquence d'un tel effet sera une diminution de la porosité et de la taille des pores au voisinage de la surface libre (Fig. 5.14, page 123). En revanche, si on se réfère au modèle établi pour les milieux poreux, cela devrait changer la courbe capillaire et donc baisser la durée de la première phase de séchage (on rejoint la courbe capillaire un peu plus tôt). Un tel effet n'aurait donc aucun impact sur le taux de séchage lors de la première phase de séchage. Par conséquent l'existence d'un autre phénomène physique, conjointement à ce qui vient d'être décrit, reste à trouver.

C'est dans ce cadre que nous avons réalisé des expériences d'imbibition-séchage avec de l'eau gypsée (identique à la solution interstitielle dans le plâtre à la fin des

réactions d'hydratation, et permettant d'éviter la dissolution de la matrice poreuse) qui permet d'accentuer l'effet de ralentissement avec les cycles. Pour exploiter ces observations, nous avons effectué des expériences de microtomographie (§ 5.2.3, page 120) sur nos échantillons à la fin de chaque cycle. Après exploitation et traitement des données microtomographiques, nous avons obtenu la fonction de densité de probabilité des ions issus de la cristallisation sur toute la hauteur de l'échantillon (Fig. 5.27, page 134). La figure 5.27 montre une superposition des fonctions de densité de probabilité pour tous les cycles, qui tombent sur une courbe maîtresse : les ions cristallisent de la même façon suivant la hauteur de l'échantillon quels que soient les cycles. Nous pouvons distinguer deux parties au niveau des courbes de fonction de densité de probabilité :

- une partie croissante, où la fonction de densité de probabilité part d'une valeur nulle à une valeur de  $5 * 10^{-3}$  sur une faible épaisseur. Cette phase est en réalité la signature des aspérités au niveau de la surface libre de l'échantillon (Fig. 5.22).
- une partie décroissante, où nous avons une décroissance exponentielle de la fonction de densité des cristaux, celle-ci part d'une valeur maximale  $5 * 10^{-3}$  à une valeur nulle. Ceci représente en réalité la distribution des cristaux issus de la cristallisation dans l'échantillon. Elle montre que les ions cristallisent essentiellement aux abords de la surface libre, et qu'au delà d'une certaine profondeur ( $h > 500\mu m$ ) la structure poreuse reste inchangée

Par conséquent, dans notre zone d'intérêt (toute la matrice poreuse à l'exclusion des aspérités de surface  $z \geq 0$ ), la fonction de densité de probabilité (identique pour tous les cycles) peut être fittée à l'aide d'une fonction mono-exponentielle :

$$p(x) = ae^{-ax} \quad (5.10)$$

$x$  est la profondeur et  $a$  un paramètre, qui est égal dans ce cas précis à  $0,0066\mu m^{-1}$ . Les conditions de séchage changent pour chaque cycle, avec une accentuation de la baisse de la cinétique de séchage lors du premier régime (Fig. 5.11, page 119), tandis que, les fonctions de densité de probabilité restent identiques pour tous les cycles. Cela veut dire que la fonction de densité de probabilité est indépendante des conditions de séchage, et qu'en conséquence le paramètre  $a$  est indépendant des conditions de séchage.

Ces observations sont en parfaite conformité avec les conclusions de [29] où on observe que la distribution spatiale des ions issus de la cristallisation (*cristallisation pattern*) en fin de séchage, lors du séchage de gouttes de solutions ioniques sur une surface plane, étaient indépendants de la vitesse de séchage. Le paramètre  $a$  ne dépendrait donc que de la nature des ions, et des propriétés de surface de la zone de cristallisation.

Au niveau de la figure 5.27, nous avons aussi tracé l'évolution du front sec déterminé par IRM (front sec qui apparaît dès le premier régime de séchage) pour chaque cycle en fonction de la saturation, et ceci à partir des données de la figure 5.26 (page 134). Nous observons une superposition de ces courbes avec celles des fonctions de densité de probabilité des cristaux. Cela veut dire que les profils de cristallisation suivent la même évolution que le front sec. Du point de vue physique, cela veut dire que la

zone de cristallisation coincide avec la position du front sec, la zone de cristallisation colloïdales : le front sec avance en laissant derrière lui les cristaux.

Par conséquent, à chaque variation de la saturation  $d\phi$  nous avons une progression  $dx$  du front sec (Fig. 5.26). De ceci découle la cristallisation d'une quantité  $pdx$  de cristaux. Soit :

$$pdx \propto d\phi \quad (5.11)$$

$$\text{et } \phi(x = 0) = 1 \quad (5.12)$$

Donc :

$$\phi(x) = e^{-ax} \quad (5.13)$$

$x$  est la position du front sec.

L'équation 5.13 nous permet de déterminer la position du front sec pour chaque valeur de saturation quel que soit le cycle (indépendamment de la microstructure). Elle est sous la forme d'une exponentielle, expliquant ainsi la superposition des courbes de front sec et de fonctions de densité de probabilité observée au niveau de la figure 5.27. Sachant que le paramètre  $a$  est indépendant des conditions de séchage, on peut donc avancer que la position du front sec ne dépend que de la saturation. A ce stade de notre démarche de modélisation nous avons établi le lien existant entre la position du front sec et la saturation :

$$x = -\frac{1}{a} \ln(\phi) \quad (5.14)$$

Comme nous l'avons expliqué, dans la section 3 (page 67), dans le cas d'un capillaire : la cristallisation des ions au voisinage de la surface provoque une rupture des films liquides chargés d'acheminer l'eau jusqu'à la surface libre, donnant ainsi naissance à front sec.

En appliquant la première loi de Fick (eq. 5.15) à notre système dans le cas où le front sec est situé à une position  $h$  ( $x=h>0$ ) de la surface libre, avec les conditions limites suivantes :

- l'air est saturé en vapeur au niveau de l'interface air-liquide *i.e.* au niveau de la position du front sec  $x=h$  :  $n(h) = n_{sat}$ ,
- au niveau de la surface libre, où nous avons un flux d'air imposé, l'évaporation peut être décrite par une simple diffusion de la vapeur d'eau à partir d'une certaine épaisseur de couche limite  $\delta$ , soit  $n(\delta) = n_{\infty} = 0$ .

Nous sommes maintenant en mesure de prédire la cinétique de séchage du système (eq. 5.16).

$$\frac{\partial(D\epsilon \frac{\partial n}{\partial x})}{\partial x} = 0 \quad (5.15)$$

Et avec les conditions limites précitées, nous avons :

$$V_d = D \frac{1}{1 + \int_0^h \frac{1}{\epsilon \delta} dx} \frac{n_{sat}}{\delta} \quad (5.16)$$

Dans l'équation 5.16 le paramètre  $h$ , qui est la position du front sec, peut être déterminé à chaque valeur de saturation avec l'équation 5.14. Par conséquent le seul paramètre inconnu de l'équation 5.16 est le paramètre  $\epsilon$ .

Dans la suite de cette partie nous allons déterminer les variations de  $\epsilon$  pour chaque cycle.

En effet, comme déjà mentionné plus haut, le paramètre  $\epsilon$  est la signature de la formation de nouveaux cristaux de gypse sur la tortuosité et la perméabilité de la structure poreuse. En première approximation, ce paramètre est inversement proportionnel à la longueur caractéristique de diffusion de la vapeur d'eau dans la matrice poreuse pour rejoindre la surface ( $\epsilon \propto \frac{1}{l_{diff}}$ ). Ainsi l'hypothèse suivante peut être émise : la formation de chaque cristal de gypse (liée à une masse de gypse  $dm$ ), induit au bouchage de l'une des voies de diffusion préalablement disponible pour la vapeur. De ceci découle une augmentation du chemin à parcourir pour la vapeur avant de rejoindre la surface, donc nous assistons à une augmentation de la longueur caractéristique de diffusion proportionnelle à sa valeur actuelle et à la quantité de gypse formée, soit :

$$d(l_{diff}) \propto l_{diff} dm \Rightarrow d\left(\frac{1}{\epsilon}\right) \propto \frac{1}{\epsilon} dm \quad (5.17)$$

D'où :

$$\epsilon = \alpha e^{-\beta m(x)} = \alpha e^{-\beta m_0 p(x)} \quad (5.18)$$

$m_0$  est la masse totale de cristaux qui s'est cristallisée pour un cycle (Fig. 5.27), les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres de fit, dépendants de la structure poreuse, qu'on détermine à partir des données expérimentales, nous y reviendrons par la suite.

### 5.3.2 Résultats

Compte tenu des résultats du paragraphe précédent, la vitesse de séchage peut être exprimée en fonction de la saturation comme suit :

$$V_d(\phi) = \frac{Dn_{sat}}{\delta + \frac{1}{\alpha} \int_0^{-\frac{1}{a} \ln(\phi)} e^{\beta m_0 a e^{-ax}} dx} \quad (5.19)$$

Dans la suite, nous allons utiliser cette équation issue de notre modèle pour prédire la vitesse de séchage lors du premier régime pour toutes les situations de séchage de pâtes de plâtre présentées précédemment dans ce mémoire. Les simulations se feront à l'aide d'un programme Matlab que nous avons implémenté sur la base de l'équation 5.19.

#### 5.3.2.1 Impact du taux de gâchage

Comme nous l'avons déjà signalé, les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent de la structure poreuse. Ceci veut donc dire qu'ils dépendent du rapport de gâchage. Dans cette

partie nous allons déterminer ces paramètres pour les différents rapports de gâchage utilisés dans le cadre de ce travail pour le plâtre. La figure 5.28 montre les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  obtenues pour les **différents rapports de gâchage (0,5-0,9)**. La figure

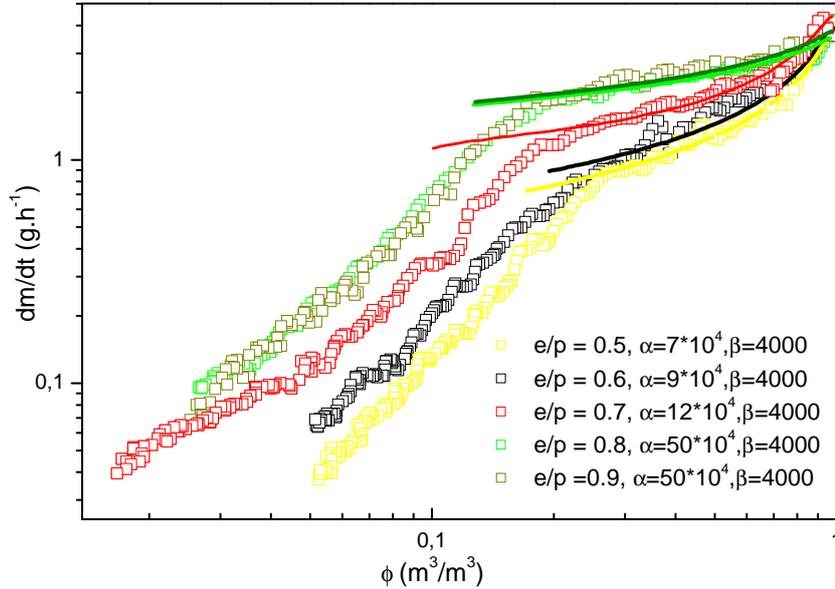


FIGURE 5.28 – Détermination (fit) des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant au différents rapports de gâchage à l'aide des données expérimentales.

5.28 montre que le paramètre  $\alpha$  augmente avec le rapport de gâchage. Le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  est en effet donné par :

$$D_{eff} = \epsilon D = \alpha e^{-\beta m(x)} D \quad (5.20)$$

En cas d'absence d'ions nous avons [51] :

$$\epsilon = \alpha = \frac{\omega}{\tau^2} \quad (5.21)$$

$\omega$  et  $\tau$  étant, respectivement, la porosité et la tortuosité du milieu poreux. Sachant que la porosité augmente avec le rapport de gâchage (tableau 2.1, page 44), il est attendu que le paramètre  $\alpha$  augmente avec le rapport de gâchage (en supposant que la tortuosité initiale du milieu  $\tau$  ne change pas avec les rapports de gâchage).

Le paramètre  $\beta$ , qui est lié à la variation du coefficient  $\epsilon$  suite à la cristallisation, reste constante quant à elle. En effet comme nous l'avions signalé la distribution spatiale des cristaux est indépendante de la structure poreuse et des conditions de séchage, donc les variations du coefficient de diffusion effectif qui en résulte sont indépendantes de la structure poreuse et des conditions de séchage, d'où une invariance des paramètres  $\beta$  et  $\alpha$  avec les rapports de gâchage.

### 5.3.2.2 Cycles d'imbibition-séchage

Connaissant les différents paramètres intervenant dans l'équation 5.19, nous allons l'utiliser dans cette partie pour prédire les vitesses de séchage lors du premier régime en cas de cycles d'imbibition-séchage (application au cas présenté dans la section 5.2.2 (page 117)). Dans ce cas, il suffit de tenir compte de l'apport d'ions lors de chaque cycle consécutif à la saturation du milieu poreux par la solution d'eau gypsée. Ceci nous permet de suivre le paramètre  $m_0$  au cours des cycles, et de connaître en conséquence l'évolution de la vitesse de séchage avec les cycles (les paramètres  $a$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont connus, il ne suffit que de déterminer le paramètre  $m_0$ ).

La figure 5.29 montre les courbes obtenues à partir de notre modèle et les courbes expérimentales. Elle montre un très bon accord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales, et ce, sur toute la durée de la première phase de séchage.

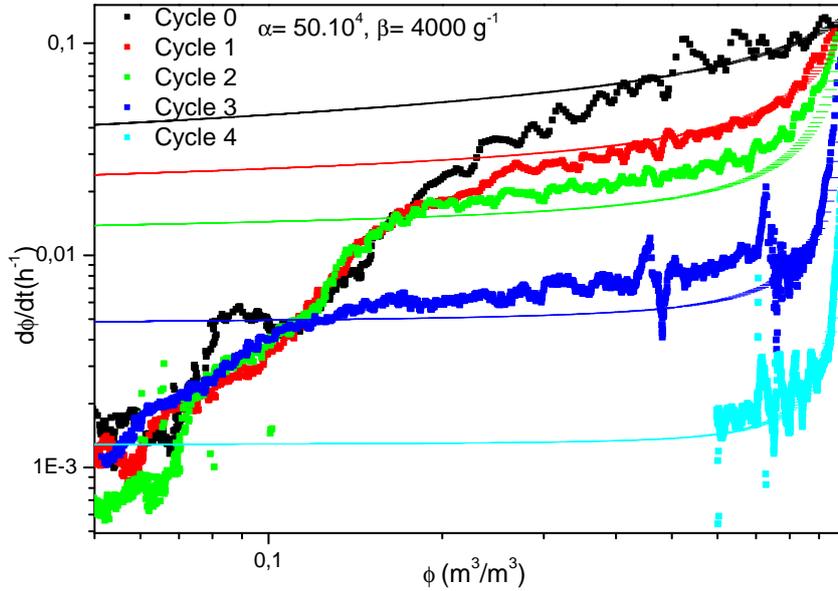


FIGURE 5.29 – Comparaison des résultats expérimentaux de la figure 5.11 (119) avec les résultats issus de l'équation 5.19.

### 5.3.2.3 Impact de la vitesse

Les variations de la vitesse du flux d'air imposé en surface, se traduisent par une variation de la couche limite au voisinage de la surface libre. Nous déterminons d'abord l'épaisseur de la couche limite pour chaque vitesse de flux d'air  $v_i$  :

$$\delta(v_i) = \frac{S}{M_0} \frac{Dn_{sat}}{\frac{d\phi}{dt}(\phi = 1)} \quad (5.22)$$

La vitesse de séchage, lors du premier cycle, pour chaque valeur de vitesse de flux d'air imposée en surface est donnée par :

$$V_d(\phi, v_i) = \frac{Dn_{sat}}{\delta(v_i) + \frac{1}{\alpha} \int_0^{-\frac{1}{\alpha} \ln(\phi)} e^{\beta m_0 a e^{-ax}} dx} \quad (5.23)$$

La figure 5.30 montre les courbes obtenues à partir de notre modèle et les courbes expérimentales présentées dans la section 5.1.4 (113). Elle montre une bonne cohérence entre les prédictions de notre modèle et les données expérimentales sur toute la durée de la première phase de séchage.

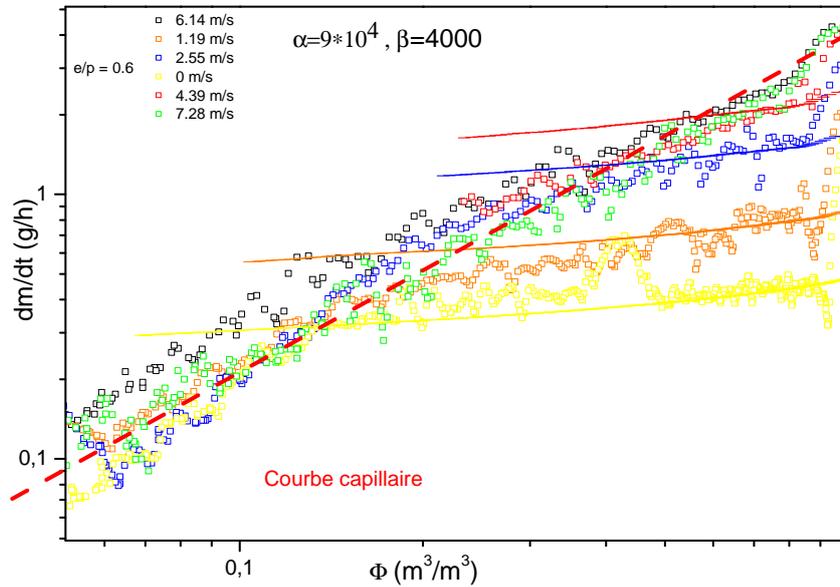


FIGURE 5.30 – Comparaison des résultats expérimentaux de la figure 5.11 (119) avec les résultats issus de l'équation 5.19. Nous assistons à une chute de la cinétique de séchage au début du séchage qui correspond au séchage d'une fine couche de film d'eau présente au début à la surface de l'échantillon. Nous avons fait nos simulations en ne considérant que les valeurs de taux de séchage qui viennent juste après la chute.

Le séchage complet d'un échantillon de plâtre peut être prédit à partir de notre modèle en suivant les étapes suivantes :

- la détermination des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  à partir de la figure 5.28. Elle donne pour chaque rapport de gâchage les valeurs de ces coefficients. Le paramètre  $a$  est constant et dépend des propriétés de surface des parois de la structure poreuse et du type d'ions (ici  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ ),  $a = 0,0066 \mu m^{-1}$ ,
- calcul de la vitesse de séchage à partir de l'équation 5.19. L'épaisseur de couche limite peut être déterminée à partir des données expérimentales, comme dans Fig. 5.22, ou à partir de l'équation 1.22 (19),

- ensuite vient l'étape de détermination de la courbe capillaire. Cette dernière est indépendante des conditions de séchage et dépend des propriétés intrinsèques du milieu. Pour les rapports de gâchage entre 0,5 et 0,9 et pour des épaisseurs d'échantillons de 12 mm et de 40 mm, nous avons directement les courbes capillaires depuis les données expérimentales présentées dans ce travail. Pour d'autres rapports de gâchage et pour d'autres hauteurs d'échantillons, il suffit de réaliser une seule expérience dans des conditions quelconques pour la déterminer. La fin du premier régime est l'intersection de la courbe du premier régime et de la courbe capillaire,
- la fin du second régime se situe vers les saturations de 10%, et à partir de là commence le troisième régime. Le troisième régime correspond à des valeurs de saturations assez faibles et coïncide quasiment à la fin du séchage, donc nous l'étudierons pas ici. Mais la même démarche que celle présentée dans le chapitre 4, (91) pour les empilements de billes de verre reste valable quant à la prédiction de sa cinétique.

Il ressort qu'avec notre modèle, nous pouvons prédire la vitesse de séchage du plâtre avec une très bonne précision. Il peut aussi être généralisé aux cas des autres matériaux de construction, après détermination pour chaque cas de matériau des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a$  d'une part, et de la courbe capillaire d'autre part.

**Conclusion du chapitre**

Dans cette partie nous avons étudié le séchage du plâtre. Au cours de nos investigations, nous avons découvert que pour le plâtre, contrairement au milieux poreux modèles, la solution interstitielle est constituée d'une solution ionique saturée en gypse. Ces ions présents en solution vont se cristalliser au cours du séchage au voisinage de la surface libre, et ceci a été démontré par microtomographie. Il a été aussi montré par cette technique que la distribution spatiale des ions issus de la cristallisation était identique pour tous les cycles, donc que la dynamique et la distribution spatiale de la cristallisation étaient indépendantes des conditions de séchage et de la microstructure.

D'un autre côté, la présence de ces ions en solution et leur cristallisation aux abords de la surface libre de l'échantillon au cours du séchage sont responsables de l'apparition d'une zone sèche au voisinage de la surface dès le début du séchage. Ces résultats sont obtenus avec des mesures IRM réalisées sur nos échantillons au cours des cycles d'imbibition-séchage. L'apparition prématurée de cette zone sèche, trouve son explication sur les expériences menées dans les capillaires rectangulaires où il a été montré que la cristallisation des ions de sulfate et de calcium au voisinage de la surface libre provoquait la rupture des films d'eau qui assuraient l'écoulement de l'eau vers la surface libre. La transposition de ce résultat dans les milieux poreux se traduit par l'apparition d'une zone au voisinage de la surface libre conformément à nos observations dans le cas du plâtre.

Dans la dernière partie, nous avons établi un modèle nous permettant de prédire la baisse de la vitesse de séchage lors du premier régime de séchage du plâtre. Ce modèle se base sur la détermination de l'épaisseur du front sec en fonction de la saturation d'une part, et sur l'évolution du coefficient de diffusion effectif, à travers le coefficient  $\epsilon$ , en fonction des cycles, d'autre part. Connaissant la variation des ces deux paramètres pour chaque valeur de saturation, on peut à l'aide de la loi de Fick prédire la vitesse de séchage du plâtre lors de la première phase du séchage. L'application de ce modèle à nos résultats expérimentaux montre sa pertinence quant à la prédiction de l'effet de ralentissement observé dans le cas du plâtre.

## Conclusion générale

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la compréhension du séchage du matériau plâtre. Pour ce faire, nous nous sommes d'abord intéressés au séchage de milieux poreux assez simples (empilement de billes de verre, tubes capillaires), nous servir de la compréhension des mécanismes physiques dans ces milieux, avant de nous attaquer au cas complexe du séchage du plâtre.

La première étape de l'étude porte sur l'étude du séchage dans des tubes capillaires. Dans le cas des capillaires hydrophiles, initialement saturés avec de l'eau distillée, nous avons observé un front sec qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon tandis que des films liquides restent piégés aux 4 coins du capillaire. Ces films d'eau assurent l'écoulement de l'eau vers la surface de manière continue, et permettent ainsi de maintenir le taux de séchage constant pendant toute la durée du séchage. En revanche dans le cas d'une solution saturante saturée en gypse (qui est la solution interstitielle du plâtre au cours du séchage), il se produit une cristallisation des ions au voisinage de la surface libre donnant naissance à des cristaux de gypse. La présence de ces cristaux de gypse au voisinage de la surface libre empêche les films d'eau d'être continus jusqu'à l'ouverture du capillaire puisque la position de leur extrémité coïncide avec la position des cristaux : la cristallisation a lieu aux extrémités des films d'eau. Ceci donne naissance à une zone sèche près de la surface libre, qui s'ajoute à l'épaisseur de la couche limite - zone sèche que les molécules d'eau doivent traverser par diffusion, occasionnant ainsi une chute de la vitesse de séchage. Dans le cas des capillaires hydrophobes, quelque soit la nature de la solution interstitielle (solution ionique ou eau pure), nous assistons à la progression d'un front sec vers l'intérieur de l'échantillon sans présence de films d'eau dans les coins, et aussi à une chute importante de la vitesse de séchage. Ceci montre le rôle important que jouent les films d'eau dans la dynamique du séchage, et par extension le rôle important que joue le réseau de films d'eau dans la dynamique de séchage des milieux poreux tridimensionnelles. La compréhension du phénomène physique en jeu lors du séchage, qui peut se résumer en la diffusion des molécules d'eau, avec des longueurs de diffusion ou des surfaces d'évaporation différentes selon les cas, nous a permis de mettre en place un modèle pour la prédiction de la vitesse de séchage dans les tubes capillaires. Nous avons aussi utilisé des tensio-actifs pour changer la mouillabilité de nos solutions ioniques, et nos résultats montrent qu'en déplaçant la zone de cristallisation et en la repoussant vers la surface libre (efflorescence), nous sommes en mesure d'éviter l'apparition d'un front sec, et en conséquence d'éviter le ralentissement du séchage consécutif à la cristallisation.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude du séchage dans les milieux poreux modèles en prenant comme milieu poreux un empilement de billes de verre. Les mesures macroscopiques et microscopiques réalisées au cours du séchage de ces milieux nous permettent de distinguer trois régimes de séchage. Les deux premiers régimes de séchage sont essentiellement marqués par un rééquilibrage capillaire permanent et une répartition homogène de l'eau sur toute la hauteur de l'échantillon, tandis que le dernier régime de séchage est marqué par la présence d'un front sec qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon au cours du séchage. Nous avons appliqué le modèle en loi d'échelle de Coussot aux résultats obtenus dans cette partie, pour expliquer les variations de la vitesse de séchage en fonction de la hauteur, de la vitesse du flux d'air et de la granulométrie du matériau. De plus les expériences réalisées dans ces milieux, quant ils sont initialement saturés avec de l'eau gypsée, montrent un ralentissement de la vitesse de séchage pendant le premier régime, consécutivement à la cristallisation des ions - ralentissement similaire à celui observé dans le cas du plâtre.

La dernière partie de l'étude concerne le séchage du plâtre. Ici nous étudions du plâtre préparé sans ajout d'adjuvants et sans ajout de mousse. La caractérisation du matériau réalisée dans la deuxième partie de ce travail, grâce à de mesures en MEB environnemental, montre que la structure du plâtre est formée d'un ensemble d'aiguilles enchevêtrées. Les mesures réalisées par RMN nous montrent quant à elles que cette structure finit de se constituer à la fin des réactions chimiques *i.e.* au bout de 45 minutes. La compréhension des réactions chimiques d'hydratation qui se résument en deux mécanismes chimiques réactionnels : dissolution et cristallisation ; nous permet de conclure qu'à la fin des réactions chimiques d'hydratation, que nous avons une solution interstitielle saturée en gypse (constitué d'ions de sulfate et de calcium). La problématique du séchage du plâtre se convertit au cas du séchage d'une solution ionique dans un milieu poreux modèle. La comparaison du séchage avec un empilement de billes de verre équivalent initialement saturé avec de l'eau distillée, montre une baisse de la cinétique de séchage du plâtre localisée au niveau du premier régime. La combinaison des observations réalisées au MEB, à l'IRM et au microtomographe, nous montre que lors du séchage du plâtre nous avons une cristallisation des ions de sulfate et de calcium au voisinage de la surface libre. Cette cristallisation est à l'origine d'une baisse de la porosité et de la taille des pores au voisinage de la surface libre, et comme dans le cas des tubes capillaires, à l'apparition d'une zone sèche à la limite de la zone de cristallisation. Dès le premier régime de séchage, nous observons l'apparition d'un front sec, et de plus, consécutivement au bouchage des pores dans la zone sèche, nous assistons à une augmentation de la tortuosité dans celle-ci. Prenant en compte de ces deux phénomènes physiques qui entrent en jeu lors du séchage du plâtre nous avons mis en place un modèle physique qui prédit sa cinétique. Ce modèle se base sur la prédiction de la position du front sec au cours du séchage d'une part, et sur l'évolution du coefficient de diffusion effectif d'autre part, pour prédire la vitesse de séchage, conditionnée par la vitesse de diffusion des molécules d'eau dans la zone sèche.

Aussi les résultats obtenus dans les tubes capillaires avec l'ajout de tensio-actifs

donnent des perspectives assez intéressantes quant à la résolution du ralentissement observé lors du séchage du plâtre.

L'intérêt de cette étude dépasse naturellement le cas du plâtre. Nous pensons que les conclusions de ce travail et le modèle physique établi dans ce travail peuvent s'appliquer sur une large gamme de matériaux tels que le ciment, le mortier, la chaux, etc.

On peut aussi envisager les axes de travail suivants dans la continuité de notre travail :

- Une étude approfondie sur la fiabilité du modèle. Ceci consiste à étudier le modèle sur une large gamme de conditions expérimentales (impact de la température, de l'humidité relative, impact de la hauteur, etc.) et de formulations (en présence de mousse, en présence d'adjuvants, etc.).
- Une généralisation du modèle aux autres matériaux de construction. Cette étape passe d'abord par une série d'expériences de séchage (détermination des courbes capillaires et des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ ), de mesures de micro-tomographie (détermination du coefficient  $a$ ) et d'IRM. La difficulté se situerait éventuellement sur la dissociation des réactions chimiques et du séchage, car dans la plupart des matériaux de construction les réactions chimiques peuvent s'étendre sur des dizaines de jours (27 jours pour le béton par exemple).
- Une étude physico-chimique sur l'accélération du séchage du plâtre par l'ajout de tensio-actifs est aussi envisageable. Il s'agira essentiellement de trouver à l'aide d'une série d'expériences de séchage macroscopiques, le dosage optimal pour chaque type de tensio-actif utilisé dans la section 2.1.3 (45), et ceci pour des formulations et des conditions expérimentales assez larges.



# Bibliographie

- [1] B. Edgar-Alejandro PACHÓN-RODRÍGUEZ. *Étude de linfluence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides :Fluage du Plâtre*. PhD thesis, École doctorale de physique et dastrophysique de Lyon, 2011.
- [2] Sylvain Meille. *Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstruture*. PhD thesis, École doctorale de Matériaux de Lyon, 2001.
- [3] Hamouda JAFFEL. *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre*. PhD thesis, Doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2006.
- [4] Lafarge. Naissance de la plaque de plâtre. <http://www.lafarge.com/fr/platre>.
- [5] J. L. Vignes, H. Essadam, and D. Daligand. Une vie de plâtre. *Bulletin de l'union des physiciens*, pages 145–164, jan 1997.
- [6] L. L. Amathieu and R. et Boistelle. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate in water. *J. Crystal Growth*, page 183192, 1988.
- [7] Neville. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate in water. *Journal of Physical Chemistry*, page 1037, 1926.
- [8] W. E. Emley. Instruments for measuring plasticity. *Transactions, American Ceramic Society*, pages 523–533, 1917.
- [9] H. Le Chatelier. Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. *Comptes rendus académie des sciences de Paris*, page 715, jan 1883.
- [10] G.H.A. Heijden, L. Pel, H.P. Huinink, and K. Kopinga. Moisture transport and dehydration in heated gypsum, an nmrstudy. *Chemical Engineering Science*, 66 :42414250, 2011.
- [11] L. Pel, A. Sawdyb, and V. Voronina. Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing. *Journal of cultural heritage*, 11 :59–67, 2010.
- [12] V. J. Petkovic, H.P. Huinink, L. Pel, and R.P.J. Van Hees. Moisture and salt transport in three-layer plaster/substrate systems. *Construction and building materials*, 24 :118–127, 2010.
- [13] S. Whitaker. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media : A theory of drying. *Advances in Heat Transfer*, page 119203, 1977.

- [14] H. Amir, G. Palec, , and G. M. Daguinet. Séchage superficiel dun matériau poreux humide par convection forcée dair chaud : couplage entre les équations de transfert dans le matériau et celles de la couche limite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, page 1149–1158, 1987.
- [15] W. Masmoudi and M. Prat. Heat and mass transfer between a porous medium and a parallel external flow. application to drying of capillary porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, page 34(8) :1975–1989, 1991.
- [16] P. Coussot. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *European Physical Journal B*, page 15 :557566, 2000.
- [17] J. Van Brakel. *Mass transfer in convective drying*. Advance in drying, 1980.
- [18] F. Plourde and M. Prat. Pore network simulations of drying of capillary porous media. influence of thermal gradients. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(7) :1293 – 1307, 2003.
- [19] L. Derdour and H. Desmorieux. An analytical model for internal moisture content during the decreasing drying rate period. *AIChE Journal*, 54(2) :475–486, 2008.
- [20] J. Rogers and M. Kaviany. Funicular and evaporative-front regimes in convective drying of granular beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(2) :469480,, 1992.
- [21] H. Blasius. Grenzschichten in flüssigkeiten mit kleiner reibung (boundary layers in liquids with low friction). *Z. Math. Phys*, 56 :1–37, 1908.
- [22] Wikipedia. Boundary layer thickness. [http://en.wikipedia.org/wiki/Boundary\\_layer\\_thickness](http://en.wikipedia.org/wiki/Boundary_layer_thickness).
- [23] Ioannis Chatzis and Francis A.L. Dullien. Modelling pore structure by 2-d and 3-d networks with application to sandstones. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 16(1) :97–108, 1977.
- [24] D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory, 2nd edition*. Taylor Francis, London, 1991.
- [25] K. Prasad Saripalli, R. Jeffery Serne, Philip D. Meyer, and B. Peter McGrail. Prediction of diffusion coefficients in porous media using tortuosity factors based on interfacial areas. *Ground Water*, 40(4) :346–352, 2002.
- [26] J. Bear and Y. Bachmat. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands,, 1990.
- [27] F. Chauvet, P. Duru, S. Geoffroy, and M. Prat. Three periods of drying of a single square capillary tube. *Physical Review Letter*, 103 :124502, 2009.
- [28] Emmanuel Keita. *Physique du séchage des sols et des matériaux de construction*. PhD thesis, Doctorat de l’Université Paris-Est, 2014.
- [29] N. Shahidzadeh-Bonn, R. Salima, D. Bonn, and W. Gerard. Salt crystallization during evaporation : Impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24 :8599–8605, 2008.

- [30] E. Keita, P. Faure, S. Rodts, and P. Coussot. Mri evidence for a receding-front effect in drying porous media. *Physical Review E*, 87(062302) :1–5, 2013.
- [31] M. M. Mbogoro and M.E. Snowden. Intrinsic kinetics of gypsum and calcium sulfate anhydrite dissolution : surface selective studies under hydrodynamic control and the effect of additives. *The Journal of Physical Chemistry Part C : Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter*, 115 :10147–10154, 2011.
- [32] M. Steiger and S. Asmussen. Crystallisation of sodium sulfate phase in porous materials : The phase diagram of  $na_2so_4, h_2o$  and generation of stress. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 74 :42914306, 2008.
- [33] Florian Osselin. *Thermochemical-based poroelastic modelling of salt crystallization, and a new multiphase flow experiment : how to assess injectivity evolution in the context of CO2 storage in deep aquifers ?* PhD thesis, Doctorat de l’Université Paris-Est, 2013.
- [34] B. Diers and F. Mazé-Coradin. Le remplacement du mélange sulfochromique. *Lettres des sciences chimiques n°80 du CNRS*, 275 :3334, 2003.
- [35] J.B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates : a step toward reproductibility. *Langmuir*, 10 (11) :4367–4373, 1994.
- [36] Culture SciencesChimie. Les origines de l’irm : la résonance magnétique nucléaire. <http://culturesciences.chimie.ens.fr>.
- [37] F. Bloch. Nuclear induction. *Physical Review*, 70 :7–8, 1946.
- [38] P. Faure and S. Rodts. Proton nmr relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging*, 26 :11831196, 2008.
- [39] Process NMR Associates. Monitoring of a biodiesel transesterification process with a td-nmr spectrometer. <http://www.process-nmr.com/>.
- [40] E. Keita, P. Faure, S. Rodts, and P. Coussot. Evaporation from a capillary tube : experiment and modelisation. *Proceedings ICPM5*, Juin 22-27, 2014, Kona :Hawaï, 2014.
- [41] B. Camassel, N. Sghaier, M. Prat, and S. Ben Nasrallah. Evaporation in capillary tube of square cross-section : application to ion transport. *Chemical Engineering Science*, 60 :815–826, 2005.
- [42] J. Desarnaud, D. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, and N. Shahidzadeha. Metastability limit for the nucleation of nacl crystals in confinement. *the journal of physical chemistry letters*, 5 :890–895, 2014.
- [43] Richard A Kuntze. *The Chemistry and Technology of Gypsum : Asymposium*. Astm Intl, 1984.
- [44] N.B. Singh and B. Middendorf. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 :57–77, 2007.
- [45] M. Prat. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 :1455–1468, 2007.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [46] E. M. Gartner, J.F Young, D. Damidot, and I. Jawed. Hydration of portland cement. *Structure and performance of cements*, 13 :978–0, 2002.
- [47] Farid BIGARIN. *Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment Portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale : le silicate tricalcique*. PhD thesis, Doctorat de l'Université de Bourgogne, Ecole doctorale Carnot, 2012.
- [48] Wikipedia. Propriété colligative. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Propriété\\_colligative](http://fr.wikipedia.org/wiki/Propriété_colligative).
- [49] N. Sghaier, M. Prat, and S. Ben Nasrallah. On ions transport during drying in a porous medium. *Transport in porous media*, 67 :243–274, 2007.
- [50] H. P. Huinink, L. Pel, and M. A. J. Michels. How ions distribute in a drying porous medium : A simple model. *Physics of Fluids*, 14 :1389–1395, 2002.
- [51] J. Van Brakel and P. M. Heertjes. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 17 :1093–1103, 1974.