

Détermination d'un réseau aléatoire de pores pour modéliser la sorption et la migration d'humidité dans un mortier de ciment

JEAN-FRANÇOIS DAIAN et JOHNNY SALIBA

Institut de Mécanique de Grenoble, BP 53X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 5 novembre 1989 et sous forme finale le 15 octobre 1990)

Résumé—On propose de représenter la structure poreuse du mortier de ciment au moyen d'un réseau cubique en vue de modéliser l'ensemble des phénomènes statiques et dynamiques concernant l'humidité en faisant appel à certains éléments de la théorie de la percolation. Une distribution des diamètres de pores est ajustée de façon à permettre une simulation de la sorption d'humidité avec hystérésis en accord avec les données expérimentales. La distribution est précisée dans le domaine des pores de grande dimension en exploitant la courbe d'injection de mercure. A partir de la distribution ainsi obtenue, on modélise la migration isotherme d'humidité par diffusion de vapeur et écoulement liquide simultanés dans cette structure dans les conditions de l'équilibre local. Le rôle prépondérant de la diffusion de vapeur jusqu'à un fort degré de saturation en eau condensée est mis en évidence. Un excellent accord entre coefficients de transfert mesurés et simulés est obtenu en ce qui concerne le séchage. La modélisation est moins satisfaisante pour décrire l'imbibition. Des éléments d'explication sont proposés.

1. INTRODUCTION

LES PHÉNOMÈNES physiques fondamentaux intervenant dans le comportement de l'humidité dans les matériaux poreux dans les conditions modérées sont essentiellement, en ce qui concerne la condensation considérée comme phénomène statique, l'adsorption et la capillarité, et en ce qui concerne les phénomènes dynamiques de migration, la diffusion de la vapeur et la migration visqueuse de l'eau liquide.

L'importance relative de ces phénomènes pour les propriétés observables des matériaux dépend très fortement de leur structure poreuse microscopique, qui constitue la géométrie dans laquelle les lois fondamentales entrent en jeu. Cette structure comporte la distribution en volume des dimensions de pores, sur laquelle des méthodes classiques telles que la porosimétrie au mercure [1] ou l'analyse BJH [2, 3] des isothermes de sorption apportent des informations. Mais on doit ajouter une description de la répartition spatiale des pores et des connexions existant entre eux. Ces éléments sont en effet déterminants notamment pour expliquer les phénomènes d'hystérésis capillaire et interpréter les données de la porosimétrie au mercure [1]. De ce point de vue les développements de la théorie de la percolation [4, 5] ont apporté des méthodes de modélisation de la structure poreuse qui ont été particulièrement appliquées en génie pétrolier dans l'étude des déplacements polyphasiques [6–8]. Nous nous proposons ici de mettre en oeuvre et d'adapter les éléments de ce type de modélisation pour l'étude des phénomènes liés à l'humidité dans les milieux poreux en tenant compte des spécificités du matériau étudié et des phénomènes physiques en jeu. L'un des objectifs est d'apporter un éclairage nouveau

aux questions soulevées par l'un des auteurs concernant la nature des processus de transfert dans les matériaux à structure complexe [9–11].

Le but du travail présenté ici est de rechercher un modèle de structure poreuse capable de rendre compte de façon cohérente de l'ensemble des propriétés hydriques préalablement déterminées par voie expérimentale d'un mortier de ciment normal. La démarche consiste à nous appuyer dans un premier temps sur les données de type statique (courbe d'injection de mercure et isothermes de sorption et de désorption de l'eau) pour déterminer une distribution représentative des dimensions de pores associée à une structure de réseau cubique. Dans le second temps, nous modélisons le transfert isotherme d'humidité par migration visqueuse et diffusion de vapeur au sein de cette structure, en vue de cerner l'importance relative des deux processus et comparons les résultats obtenus aux données expérimentales (diffusivité globale de l'humidité en fonction de la teneur en eau pour le séchage et pour l'imbibition).

2. RESEAU MODELE : STRUCTURE ET LOIS D'INVASION

2.1. Structure

Nous avons retenu la structure cubique proposée par Diaz *et al.* [12] (Fig. 1) qui est la plus apte à rendre compte de l'hystérésis capillaire. Les *noeuds* du maillage sont occupés par des pores appelés *sites* et sont liés entre eux selon les *branches*, occupées par des pores appelés *liens*. Chaque site est rangé dans une classe d'indice entier k parmi N classes de même effectif. L'indice k représente un diamètre caractéristique

NOMENCLATURE

D_h	coefficient de transfert (equation (9)) [m ² s ⁻¹]	R_c	rayon de courbure des interfaces capillaires [m]
D_o	coefficient de transfert (equation (10)) [m ² s ⁻¹]	T	température [K]
D_m	coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau en milieu poreux [m ² s ⁻¹]	V_k	proportion du volume vide occupée à l'étape d'invasion k
D_{m0}	coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air [m ² s ⁻¹]	X_s	proportion du volume vide occupée par les sites
D_{sk}	diamètre des sites de la classe k [m]	Y_{sk}	proportion des sites occupés à l'étape d'invasion k
D_{lk}	diamètre des liens de la classe k [m]	Y_{lk}	proportion des liens occupés à l'étape d'invasion k .
e_a	épaisseur de la couche adsorbée [m]		
h	humidité relative dans la phase gazeuse		
J	densité de flux massique [kg m ⁻² s ⁻¹]		
k	indice d'une classe de pores		
M	masse molaire de l'eau [kg mol ⁻¹]		
\dot{m}	débit massique élémentaire [kg s ⁻¹]		
P_c	pression capillaire [N m ⁻²]		
P_k	pression de mercure à l'étape d'invasion k [N m ⁻²]		
p_{sk}	proportion des sites des classes d'indice inférieur à k		
p_{lk}	proportion des liens des classes d'indice inférieur à k		
R	constante des gaz parfaits [J mol ⁻¹ K ⁻¹]		

Symboles grecs

θ	teneur volumique en eau condensée
λ	libre parcouru moyen des molécules de vapeur d'eau dans l'air [m]
λ_k	rapport D_{sk}/D_{lk}
μ	viscosité de l'eau liquide [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
ρ_l	masse volumique de l'eau liquide [kg m ⁻³]
ρ_{vs}	masse volumique de la vapeur d'eau saturante [kg m ⁻³]
σ	tension superficielle de l'eau ou du mercure [N m ⁻¹].

de pore et, dans l'étude de l'invasion par un fluide non mouillant, décroît avec la valeur du diamètre. $p_{sk} = k/N$ compris entre 0 et 1 est la proportion des sites du réseau qui ont un diamètre caractéristique supérieur à celui de la classe k . On convient d'autre part que tout lien a un diamètre caractéristique inférieur à celui des deux sites qu'il relie et on le range dans la classe de liens d'indice k égal au plus grand des indices des sites voisins. Il en résulte la relation statistique suivante [12] :

$$p_{lk} = p_{sk}^2. \quad (1)$$

Les lois générales d'invasion du réseau par un fluide peuvent être établies indépendamment des fonctions de distribution des diamètres tant que l'on ne s'intéresse qu'aux nombres de sites et de liens envahis. Nous les rappelons ici, avant de rechercher, au paragraphe suivant, les distributions de dimensions et les volumes de pores représentatifs du mortier.

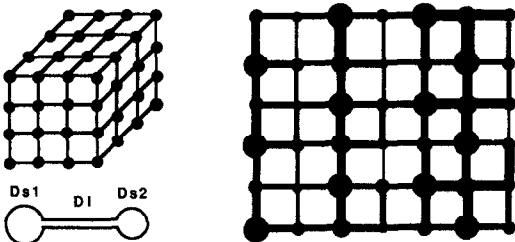


FIG. 1. Schéma de la structure poreuse.

2.2. Invasion par un fluide non mouillant

Nous examinons ici le comportement d'un réseau de pores en présence d'un fluide non mouillant [12, 13], en vue de simuler l'injection de mercure ou le drainage. L'injection est faite par l'une des six faces du réseau. Une étape d'invasion, repérée par une valeur de l'indice k ou de p_{sk} , représente la pression de mercure ou la pression capillaire pour laquelle les sites de la classe k peuvent être pénétrés, conformément à la loi de Laplace. Cette pression est inversement proportionnelle au diamètre. Avec la structure précédemment décrite, un site n'est envahissable que si le lien qui en contrôle l'accès l'est lui-même. C'est donc le diamètre des liens D_{lk} qui doit être pris en compte pour le calcul de la pression. Pour qu'un pore soit effectivement envahi, il faut de plus qu'il soit relié à la face d'entrée par un chemin continu fait d'éléments envahissables. Le taux réel d'occupation des sites et liens du réseau à l'étape k est donc inférieur aux proportions d'éléments virtuellement occupables p_{sk} et p_{lk} .

La loi générale de l'invasion se traduit par les caractéristiques d'invasion $Y_{sk}(p_{sk})$ et $Y_{lk}(p_{sk})$, proportion des sites (resp. liens) du réseau effectivement envahis à l'étape d'invasion définie par p_{sk} . La Fig. 2 montre ces caractéristiques établies au moyen de simulations numériques pour des réseaux de tailles respectives $(20)^3$ sites et $(50)^3$ sites.

Il convient de noter les points suivantes :

(i) On observe un taux d'invasion faible tant que p_{sk} est petit puis un seuil de percolation après lequel le

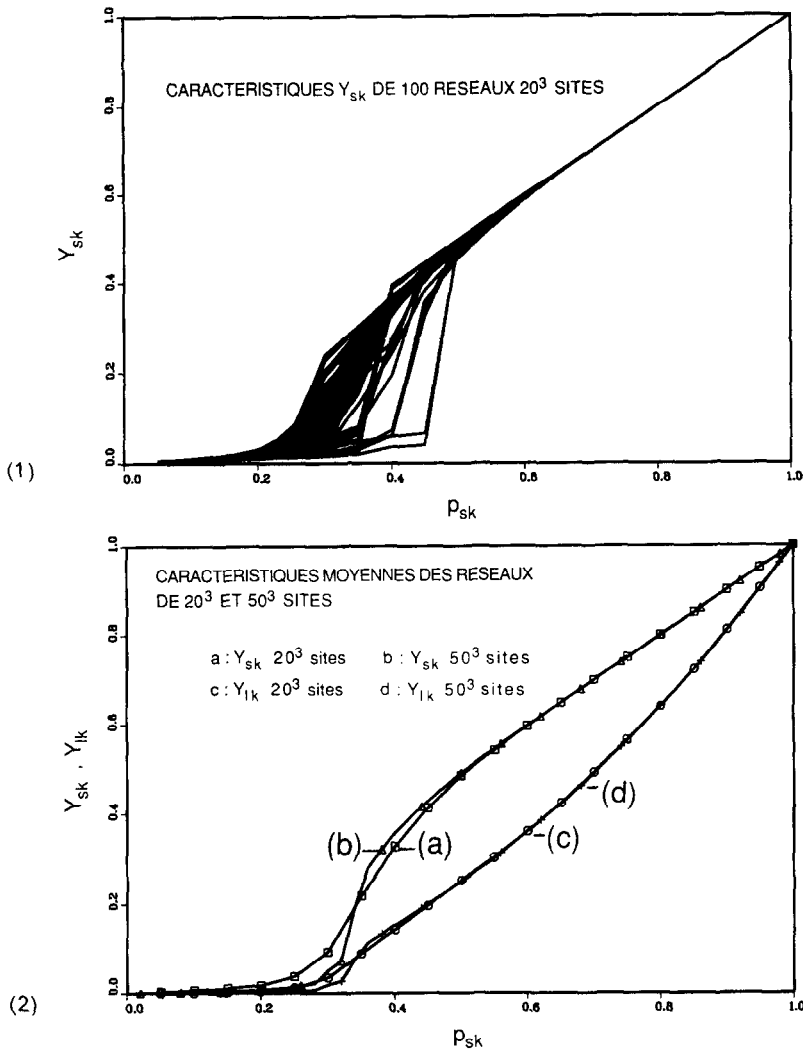


FIG. 2. Caractéristiques d'invasion par un fluide non mouillant : (1) variabilité de la caractéristique $Y_{sk}(p_{sk})$ avec la configuration spatiale aléatoire des sites (100 simulations sur réseau de 20^3 sites); (2) caractéristiques moyennes $Y_{sk}(p_{sk})$ et $Y_{lk}(p_{sk})$ des réseaux de $(20)^3$ et $(50)^3$ sites.

taux d'invasion tend à rejoindre sa valeur virtuelle p_{sk} pour les sites et $p_{lk} = (p_{sk})^2$ pour les liens. La valeur du seuil obtenue ici, $p_{sk} = 0,334$, est conforme au données de la littérature pour ce problème de la percolation des sites dans un réseau cubique [14-17].

(ii) Les caractéristiques présentent, pour une taille de réseau donnée, une certaine variabilité due à la position aléatoire dans le maillage des sites appartenant à chaque classe (Fig. 2(1)). Les courbes représentées Fig. 2(2) proviennent de la moyenne de nombreuses simulations.

(iii) La forme de la caractéristique dépend de la taille du réseau [4, 5], notamment le taux d'invasion en dessous du seuil, qui tend à être nul pour les très grands réseaux. L'invasion observée en dessous du seuil est limitée au voisinage de la face d'entrée. Cet effet de bord est d'autant plus important que le réseau est petit. La taille du réseau à choisir dépend donc de la dimension de l'échantillon qu'il est censé représenter.

2.3. Invasion par un fluide mouillant

Selon la loi de Laplace, les pores deviennent envahissables dans l'ordre des diamètres croissants. Nous rangeons donc cette fois les pores dans l'ordre des diamètres croissants. La relation (2) devient alors :

$$1 - p_{lk} = (1 - p_{sk})^2. \tag{2}$$

Un lien n'étant accessible que par l'intermédiaire de l'un des deux sites adjacents, dont le plus petit appartient à la même classe que lui, nous ne le déclarons effectivement envahissable que si les sites de sa classe le sont. Le problème de l'invasion se ramène ainsi strictement au précédent (il s'agit encore d'une percolation de sites), à ceci près que la pression associée à une étape se calcule maintenant à l'aide du diamètre de sites de la classe D_{sk} . La caractéristique $Y_{sk}(p_{sk})$ est identique à la précédente, et la caractéristique $Y_{lk}(p_{sk})$ est seulement affectée par le remplacement de la relation (1) par la relation (2).

2.4. Réseau de liens associé

Conservant les règles de construction du réseau définies en 2.1, nous pouvons introduire une hypothèse alternative de connexion: les liens communiquent directement entre eux à chaque noeud du réseau, sans passer par l'intermédiaire des sites. On peut montrer que ceci ne modifie pas le comportement du réseau lors de son invasion par un fluide non mouillant.

En revanche, lors de l'invasion par un fluide mouillant, le réseau des liens devient envahissable indépendamment des sites. Le problème se rattache à celui de la percolation des liens, mais avec une répartition spatiale des liens affectée par la répartition préalable des sites. Néanmoins, le seuil de percolation trouvé par simulation ($p_{lk} = 0,27$) ne diffère pas sensiblement des valeurs données dans la littérature [4, 5] pour la percolation des liens. Dans ce processus d'invasion, les sites se remplissent indépendamment des liens de la même classe, à une étape plus ou moins postérieure selon le choix particulier des diamètres de sites, et la caractéristique d'invasion des sites $Y_{sk}(p_{sk})$ n'a plus de valeur générale.

2.5. Volume des pores

Pour exploiter ces caractéristiques, il faut préciser les diamètres affectés aux différentes classes de sites et de liens, c'est à dire définir deux fonctions de distribution des dimensions de pores selon les nombres d'éléments $D_{sk}(p_{sk})$ et $D_{lk}(p_{sk})$, et définir leur volume.

Diaz *et al.* [12] affectent à l'ensemble des sites une fraction X_s du volume vide total et attribuent aux pores la forme d'un cylindre dont la longueur est de l'ordre de celle de la branche du réseau. La fraction de volume poreux occupé par chaque site est donc proportionnelle au carré de son diamètre D_{sk} . Cette hypothèse aboutit, pour les matériaux qui, comme le mortier, ont une très large distribution des diamètres, à une énorme disparité des volumes selon les classes: seuls les pores de plus grand diamètre occupent un volume appréciable, ce qui est contradictoire avec les indications de la porosimétrie au mercure.

Nous avons donc été conduits à modifier la loi d'attribution des volumes en considérant que tous les sites du réseau ont le même volume, indépendamment du diamètre caractéristique. La même hypothèse est adoptée pour les liens. Ceci revient à concevoir chaque site et chaque lien comme un faisceau de cylindres parallèles d'autant plus nombreux que leur diamètre est plus petit. Ainsi, les proportions en volume s'identifient aux proportions en nombre: le volume des sites de classe inférieure à k est $X_s p_{sk}$ et le volume des liens de classe inférieure à k est $(1 - X_s) p_{lk}$.

3. MODELISATION DE LA SORPTION ET DE LA DESORPTION D'HUMIDITE

3.1. Adsorption, condensation et décondensation capillaire, hystérésis

La surface des pores non affectés par la condensation capillaire est couverte d'une couche d'eau

adsorbée dont nous estimons l'épaisseur e_a en fonction de l'humidité relative h régnant dans le matériau au moyen de la formule GAB [2]:

$$e_a = e_0 \frac{KCh}{(1-Kh)(1-Kh+KCh)} \quad (3)$$

où $e_0 = 3,1 \text{ \AA}$ est l'épaisseur de la molécule d'eau, $K = 0,95$ et $C = 5$ sont des constantes dont la valeur, estimée à l'aide de données de la littérature, n'aura pas grande incidence pratique sur les résultats.

La capillarité de son côté permet le remplissage total d'un pore par l'eau condensée à partir d'un certain seuil de la pression capillaire P_c (négative) régnant dans la phase condensée. La loi de Kelvin, expression de l'équilibre thermodynamique entre une espèce chimique à l'état liquide et sa vapeur considérée comme gaz parfait, fournit une relation entre pression capillaire et humidité relative [2, 3, 18]:

$$P_c = \frac{\rho_l RT}{M} \ln h. \quad (4)$$

D'autre part, la loi de Laplace détermine le rayon de courbure R_c des interfaces liquide-air:

$$R_c = -\frac{\sigma}{P_c}. \quad (5)$$

Ces deux lois permettent d'exprimer en termes de pression capillaire et d'humidité relative les seuils de condensation et de décondensation capillaires dans un pore cylindrique de diamètre D [2, 3] qui selon Cohan [2, 19] sont différents (condensation retardée). C'est une première source d'hystérésis.

Pour modéliser la sorption [20, 21] dans un milieu poreux représenté par la structure précédemment décrite, nous considérons que pour une valeur de h , tous les pores, sites et liens, dont le seuil de condensation est inférieur à h sont remplis d'eau capillaire.

En ce qui concerne la désorption, nous considérons qu'il s'agit d'un phénomène régi à la fois par les lois de la capillarité et par les règles d'invasion d'un réseau par un fluide non mouillant, l'air. La différence de traitement entre les deux phénomènes se justifie par le fait qu'en sorption, l'eau peut accéder à tout pore par diffusion de vapeur et s'y condenser, tandis qu'en désorption, l'air ne peut accéder à un pore vidangeable par diffusion à travers l'eau. Il s'agit d'une généralisation du schéma classique de l'hystérésis capillaire connu sous le nom d'effet bouteille d'encre [1, 2]. Pour modéliser la désorption, il faudra donc considérer qu'un site de la classe k n'est vidangeable que pour une valeur de h permettant la décondensation dans le lien de classe k et c'est D_{lk} qui sera pris en compte pour calculer la valeur de P_c et h à cette étape de la désorption. C'est une seconde source d'hystérésis. De plus, il faudra faire intervenir les caractéristiques d'invasion pour déterminer à chaque étape le taux de pores effectivement envahis par l'air. C'est la troisième

source d'hystérésis, qui aura d'ailleurs un rôle mineur ici.

3.2. Détermination d'une répartition des dimensions de pores à partir des isothermes de sorption et de désorption

Lorsqu'on se donne les fonctions de répartition des diamètres caractéristiques $D_{sk}(p_{sk})$ et $D_{lk}(p_{sk})$ les éléments précédents permettent de simuler les isothermes $\theta(h)$ pour la sorption et la désorption. Nous avons employé une procédure consistant à résoudre le problème inverse, connaissant les isothermes par voie expérimentale.

La distribution selon le volume des diamètres de pores (sites et liens confondus) obtenue à l'issue de cette procédure est représentée Fig. 3 (courbe a). Les sites occupent la fraction $X_s = 0,6$ du volume des pores. Le rapport $\lambda_k = D_{sk}/D_{lk}$ évolue en fonction du diamètre selon une loi logarithmique entre 15 pour les pores les plus fins et 1 pour les plus gros. Les isothermes simulés à partir de cette distribution (avec une modification exposée par la suite sans conséquence sur les isothermes simulés) sont présentés Fig. 4 avec les points expérimentaux.

3.3. Discussion

La distribution des diamètres de pores obtenue s'étend entre 3 Å et 6×10^4 Å. Mais elle ne peut être considérée comme significative pour les diamètres supérieurs à 500 Å environ. En effet, dans les pores de cette dimension, la condensation capillaire se produit pour une humidité relative supérieure à environ 0,96, au dessus de laquelle nous ne disposons d'aucun point expérimental.

Le seuil de percolation de l'air en désorption porté Fig. 4 se produit à une humidité et à un degré de saturation en eau condensée très élevés. Dans la majeure partie de l'isotherme, le taux d'occupation des pores par le fluide non mouillant est donc proche du taux virtuel p_{sk} ou p_{lk} et la caractéristique d'invasion joue un rôle mineur. La bonne simulation de l'hystérésis provient principalement du choix du rapport de diamètre entre sites et liens λ_k . Cette remarque permet par ailleurs de minimiser la portée du choix arbitraire de la taille du réseau (20^3 ici) en ce qui concerne la désorption.

La présence, dans la distribution de diamètres obtenue, d'un volume non négligeable de pores de diamètre de l'ordre de quelques Å pose le problème de la validité de la loi de Laplace. En effet on atteint ici l'ordre de grandeur du diamètre de la molécule d'eau, ce qui interdit de concevoir l'eau condensée comme une phase. On admet d'autre part [22-24] que la condensation capillaire ne peut se produire aux humidités relatives inférieures à 0,6 environ (rayon capillaire de l'ordre de 15 Å), car la pression capillaire attendrait alors les limites de la cohésion intermoléculaire de l'eau. Dans de tels états, l'eau ne peut rester à l'état condensé que dans le champ des forces moléculaires du solide, c'est à dire sous la forme adsorbée. Il en

résulte que notre modélisation de l'hystérésis fondée sur la capillarité n'est pas légitime dans tout le domaine d'humidité. Feldman et Sereda [25, 26] invoquent dans ces situations une adsorption microporeuse accompagnée d'une hystérésis non capillaire. Mais aucune donnée quantitative permettant de prendre en compte ce phénomène n'est disponible.

4. EXPLOITATION DE L'INJECTION DE MERCURE

4.1. Modélisation

L'injection de mercure sous vide dans le matériau par pas de pression peut être modélisée comme un phénomène pur d'invasion par un fluide non mouillant. La proportion V_k du volume vide envahie à l'étape k s'exprime, conformément à notre hypothèse des volumes indépendants de la classe, à partir des caractéristiques d'invasion $Y_{sk}(p_{sk})$ et $Y_{lk}(p_{sk})$:

$$V_k(p_{sk}) = X_s Y_{sk}(p_{sk}) + (1 - X_s) Y_{lk}(p_{sk}). \quad (6)$$

A l'étape k de l'invasion est associée une pression de mercure P_k calculée au moyen de la loi de Laplace à partir du diamètre des liens de classe k et en tenant compte d'un angle de mouillage ϕ :

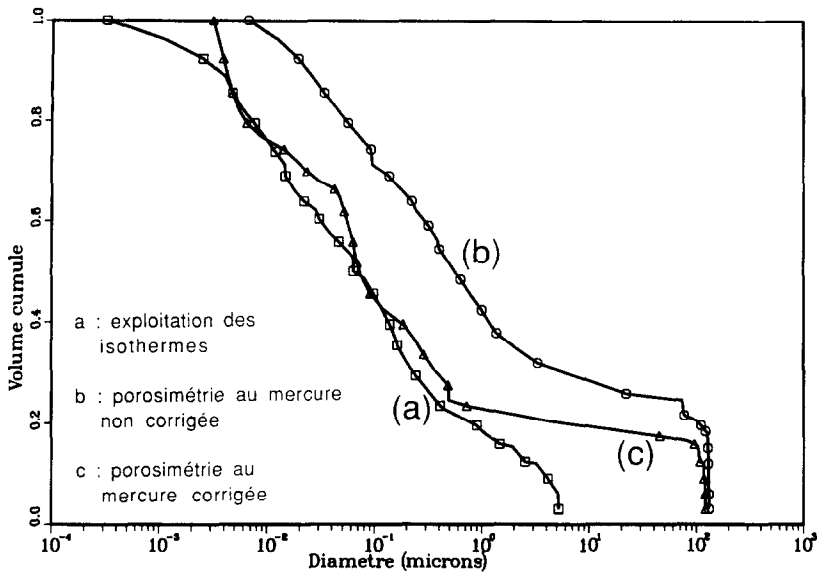
$$P_k = \frac{4\sigma \cos \phi}{D_{lk}}. \quad (7)$$

La courbe d'injection expérimentale $V_k(P_k)$ et la relation (6) donnent ainsi directement accès à la distribution des diamètres de liens $D_{lk}(p_{sk})$. Pour obtenir la distribution complète des diamètres de pores, il faut faire une hypothèse sur le rapport de diamètres entre sites et liens λ_k .

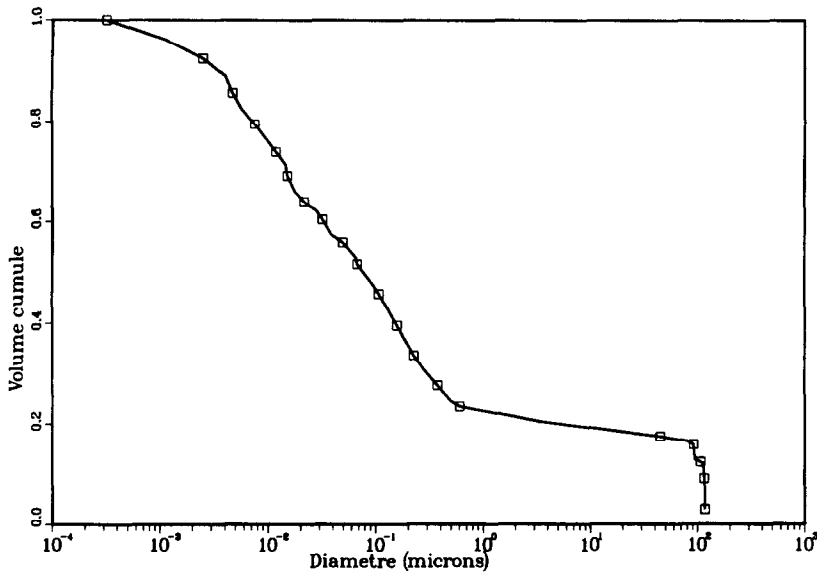
4.2. Application au mortier

Cette procédure a été appliquée en vue de compléter dans le domaine des pores de diamètre supérieur à 500 Å la détermination de la distribution volumique des dimensions obtenue à partir des isothermes. La même valeur de X_s et la même fonction λ_k ont donc été adoptées pour interpréter la porosimétrie au mercure. En ce qui concerne la taille de réseau, dont l'influence est ici importante sur les caractéristiques Y_{sk} et Y_{lk} , nous avons adopté $(20)^3$ noeuds, en tenant compte que les échantillons de mortier concassé dans lesquels l'injection a été pratiquée ont des grains d'environ 2 mm. Si en effet on admet que la branche du réseau est de l'ordre du diamètre des plus grands pores détectés (120 μm), un réseau dont le côté comporte 20 noeuds est représentatif d'un fragment de dimension 2 mm environ.

Cette procédure donne une distribution de dimensions (Fig. 3, courbe b) qui diffère assez sensiblement de celle qui avait été obtenue au moyen des isothermes de sorption dans le domaine commun de validité des pores de diamètre inférieur à 500 Å. Afin d'obtenir une distribution cohérente sur toute l'étendue des diamètres, nous avons procédé à une correction de la courbe d'injection selon la formule suivante:



(1)



(2)

FIG. 3. Distributions volumiques des diamètres de pores du mortier: (1) distributions obtenues à partir des isothermes de sorption et de désorption, à partir de la courbe d'injection du mercure corrigée ou non; (2) distribution adoptée.

$$\ln \frac{1 - V_{\text{exp}}}{1 - V_k} = -A\sqrt{P_k} \quad (8)$$

où V_{exp} est le volume observé expérimentalement à la pression P_k , V_k le volume corrigé à identifier au volume figurant dans (7) et A une constante ajustée de façon à faire coïncider au niveau du diamètre 500 Å les volumes obtenus respectivement par les isothermes et par l'injection de mercure. On observe sur la Fig. 3 (courbe c) que cette correction permet de faire coïncider de façon satisfaisante les deux distributions dans un large domaine de diamètres.

La formule de correction (8) provient de l'hypothèse suivante. Compte tenu de la pression impor-

tante régnant dans l'espace poreux occupé par le mercure au cours de l'injection, celle-ci s'accompagne d'une distorsion progressive de la distribution des diamètres résultant de la dilatation des pores envahis au détriment de ceux qui ne le sont pas. Nous avons admis un module de compressibilité des pores non envahis proportionnel à $(P_k)^{1/2}$. C'est en effet ce type de loi de comportement qui décrit la compression isotrope des matériaux poreux.

5. SYNTHÈSE

Tenant compte des résultats acquis par les deux méthodes précédemment exposées, nous retiendrons

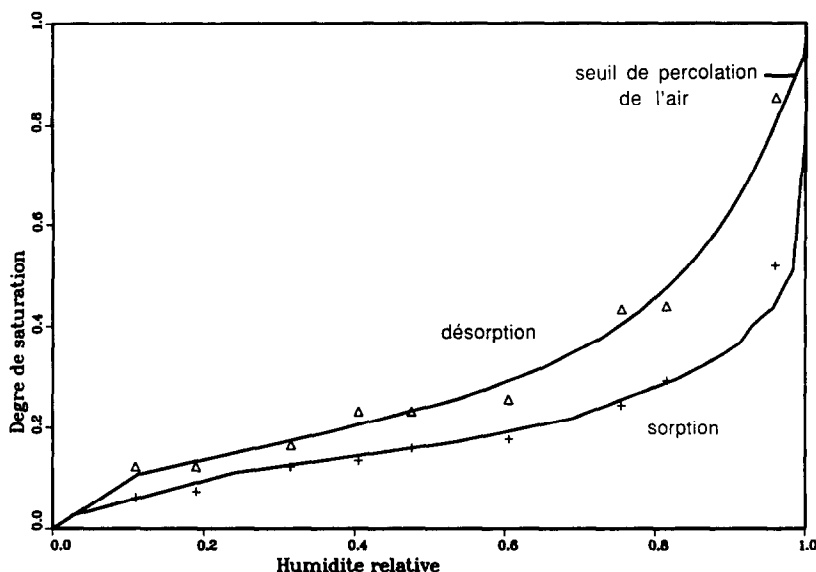


FIG. 4. Isothermes de sorption et de désorption expérimentaux et simulés.

finalement comme distribution selon le volume des dimensions de pores celle qui est représentée Fig. 3(2). Elle est formée de la distribution issue des isothermes de sorption et désorption pour les diamètres inférieurs à 500 Å et de celle obtenue à partir de la porosimétrie au mercure corrigée pour les plus grands diamètres. Cette distribution comporte une proportion de sites de 0,60 et le rapport de diamètre entre sites et liens varie logarithmiquement avec le diamètre des liens de 15 à 1.

Disposant de cette distribution, on peut appliquer les procédures directes pour simuler les isothermes de sorption et désorption (Fig. 4) et l'injection de mercure en prenant en compte la compression des pores non occupés (Fig. 5). Les résultats obtenus présentent une bonne concordance avec les données expérimentales.

On peut conclure que le modèle de structure poreuse proposé avec les distributions de dimensions de pores associées et l'hypothèse concernant les volumes permet de rendre compte de façon cohérente de l'ensemble des propriétés statiques observées expérimentalement du mortier de ciment. Toutefois, nous avons du, pour parvenir à ce résultat, traiter de façon relativement grossière ou arbitraire certaines questions comme l'état physique de l'eau dans les micropores ou le comportement mécanique du matériau lors de l'injection de mercure. Nous allons maintenant examiner la capacité de la structure poreuse ainsi obtenue à rendre compte des phénomènes de transfert.

6. CONCEPTION DU TRANSFERT

6.1. L'équilibre local

Dans un massif poreux à température uniforme en l'absence d'effets de pesanteur, la migration d'humidité a lieu sous l'effet des gradients de l'humidité relative h qui engendre la diffusion de la vapeur et de la pression capillaire P_c qui entraîne le transport visqueux au sein de l'eau liquide [27–31]. Le flux global d'humidité J observable à l'échelle macroscopique et mesurable par bilan de masse résulte de la combinaison complexe de ces deux principaux mécanismes de transport au sein de la structure poreuse du matériau. Nous nous proposons d'exploiter la modélisation de la structure par réseau de pores pour expliciter l'intervention des deux mécanismes et en déduire une estimation des coefficients de transfert qui sera comparée aux coefficients mesurés expérimentalement.

L'hypothèse d'équilibre local [32–35] consiste à affirmer qu'au cours d'un processus de transfert macroscopique, l'état de l'eau au sein d'un élément de volume peut être décrit à tout instant comme si elle était en équilibre. Il en résulte plusieurs conséquences :

(i) L'humidité relative et la pression capillaire sont quasi uniformes dans l'élément et elles sont liées entre elles par la relation fondamentale de l'équilibre entre liquide et vapeur, la Loi de Kelvin :

$$P_c = \frac{\rho_l RT}{M} \ln h. \quad (4)$$

Les gradients de ces deux grandeurs sont donc supposés suffisamment petits.

(ii) La répartition de l'eau condensée dans les pores de l'élément de volume est identique à celle qui a lieu lorsqu'elle est à l'équilibre dans l'état défini par la valeur instantanée de h ou P_c . En particulier, l'isotherme $\theta(h)$ ou la caractéristique capillaire $\theta(P_c)$ d'équilibre correspondant au processus étudié (sorption, désorption ou invasion capillaire) expriment des

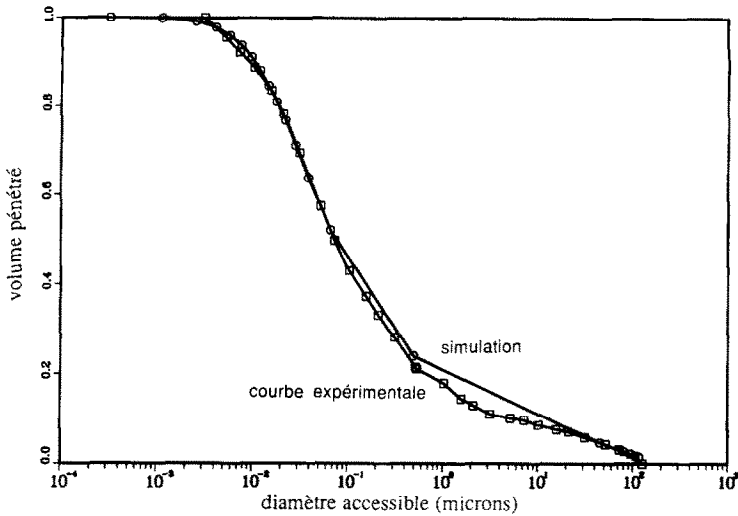


Fig. 5. Courbes d'injection du mercure expérimentale et simulée. La simulation prend en compte la distorsion de la distribution des diamètres de pores due à la compression des pores non envahis.

relations valables localement et à tout instant durant le processus de migration.

6.2. Modélisation à l'échelle de l'élément de volume

Dans l'optique de la modélisation par réseau de pores en vue d'étudier le processus de transfert au sein de l'élément de volume, l'hypothèse d'équilibre local nous autorise à représenter celui-ci à tout instant comme nous l'avons fait dans l'étude des phénomènes statiques, en supposant seulement qu'entre deux faces de l'élément normales à la direction du flux existe une très petite différence d'humidité relative et de pression capillaire engendrant la migration. Cette migration sera donc considérée comme stationnaire à chaque instant à l'échelle de l'élément de volume même si le processus macroscopique est transitoire. Il s'agit donc de processus du type quasi-stationnaire.

L'humidité relative et la pression capillaire jouent toutes deux le rôle d'un potentiel, l'une pour la diffusion de vapeur, l'autre pour le transport visqueux de l'eau liquide. Mais la loi de Kelvin s'appliquant à toutes les interfaces microscopiques nous permet de ne retenir que l'une de ces grandeurs pour décrire le potentiel moteur en tout point de l'élément de volume. Nous avons choisi ici l'humidité relative h comme potentiel.

Dès lors, la migration d'humidité au sein de l'élément modélisé comme un réseau de pores se conçoit de façon analogue à la conduction électrique [8, 36] dans un réseau de résistances. La conductance de chaque branche sera définie selon son état d'occupation par l'eau condensée soit à partir de la loi de diffusion de la vapeur soit à partir de la loi du transport visqueux. Le coefficient de transfert macroscopique pour un état d'humidité donné est analogue à une conductance équivalente.

6.3. Les coefficients de transfert

Le choix de h comme potentiel conduit à écrire la loi macroscopique de transfert sous la forme :

$$\mathbf{J} = -\rho_{vs} D_h \nabla h \quad (9)$$

où \mathbf{J} est la densité de flux de masse. Cette loi est rendue analogue à la loi de Fick de la diffusion isotherme de vapeur par l'introduction du facteur ρ_{vs} . Le coefficient D_h ainsi défini n'en est pas moins représentatif de la combinaison de transferts élémentaires de vapeur et d'eau liquide au sein de l'élément de volume.

Exploitant la validité de la relation $\theta(h)$ résultant de l'équilibre local, on peut aussi écrire :

$$\mathbf{J} = -\rho_1 D_\theta \nabla \theta \quad (10)$$

où :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_1} \frac{\partial h}{\partial \theta} D_h \quad (11)$$

est la *diffusivité globale* isotherme. Ce coefficient est le plus accessible à l'expérience au moyen de la mesure de la teneur en eau durant un processus transitoire, en exploitant l'équation (10) après détermination des flux par bilan de masse.

Ces deux formes de la loi de transfert ne sont légitimes et équivalentes que lorsque la migration est isotherme, le potentiel gravitaire négligeable devant la pression capillaire et la pression de la phase gazeuse uniforme.

D'autre part, la conception proposée ici rend caduque la distinction à l'échelle macroscopique d'une contribution de la diffusion de vapeur et d'une contribution de la migration liquide au flux global. La combinaison des deux processus est complexe du fait de mélange intime des deux phases dans l'élément de volume. Cette conception se distingue en cela de

l'approche classique [27–30, 37] fondée sur l'existence au sein de l'élément de volume de deux phases continues où les flux de masse ont lieu en parallèle et sont par conséquent additifs.

7. MISE EN OEUVRE DE LA MODELISATION

7.1. Conductances élémentaires

Un tube de longueur L de diamètre D dont les parois sont couvertes d'une couche d'eau adsorbée e_a supposée rigidement liée à la paroi, soumis à une chute d'humidité relative Δh est traversé par un débit massique :

$$\dot{m} = \rho_v \pi (D/2 - e_a)^2 D_m \frac{\Delta h}{L} \tag{12}$$

Le coefficient de diffusion moléculaire D_m doit tenir compte ici de l'effet Knudsen [38–40]. En effet, les pores du mortier sont, pour une proportion importante, de diamètre inférieur au libre parcours moyen des molécules d'eau dans l'air, $\lambda \cong 1500 \text{ \AA}$ dans les conditions normales. Nous avons adopté :

$$D_m = \frac{D_{m0}}{1 + \lambda / (D - 2e_a)} \tag{13}$$

où D_{m0} ($\cong 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans l'air.

Un tube rempli d'eau capillaire est le siège d'un débit massique donné par la loi de Poiseuille :

$$\dot{m} = \rho_l \frac{\pi D^4}{128 \mu} \frac{\Delta P_c}{L} \tag{14}$$

La chute de pression capillaire se convertit en chute d'humidité relative en différenciant la loi de Kelvin :

$$\dot{m} = \rho_l \frac{\pi D^4}{128 \mu} \frac{\rho_l RT}{M} \frac{1}{h} \frac{\Delta h}{L} \tag{15}$$

En ce qui concerne la viscosité μ de l'eau capillaire, nous devons à nouveau prendre en compte le très petit diamètre de certains pores et l'augmentation de viscosité qui en résulte. A partir des études de Low et de Peschel [41–43], nous avons corrigé la viscosité de la façon suivante :

$$\mu = \mu_0 \exp(184/D) \tag{16}$$

où D est en \AA . Ce phénomène est à rapprocher de la question soulevée en 3.3 de l'état de liaison de l'eau dans les pores les plus fins du matériau. L'adoption d'une correction de viscosité aussi sévère revient à admettre que dans les pores d'un diamètre inférieur à 30 \AA environ, l'eau capillaire a une mobilité tellement réduite qu'elle ne donne pas lieu à une conductance plus importante que celle qui résulterait de la diffusion de Knudsen. C'est une façon de l'assimiler à de l'eau adsorbée.

Nous allons maintenant constituer des faisceaux de tels tubes pour former les branches du réseau représentatif de l'élément de volume dans un état de saturation donné.

7.2. Conductance équivalente du réseau représentatif

L'analogie avec un réseau de résistances nous oblige à considérer des noeuds ponctuels. La conductance associée au faisceau de pores correspondant à un site a donc été répartie également sur les six branches adjacentes (Fig. 6). Dans la structure où les liens communiquent en passant par les sites, ces conductances ont été placées en série avec celles des liens. Dans le cas où les liens communiquent directement entre eux, elles sont placées en parallèle. La longueur et le nombre de tubes des faisceaux qui composent les branches sont déterminés en respectant l'égalité des volumes des sites entre eux et des liens entre eux et en admettant que la fraction vide de la section droite de ces faisceaux est uniforme et égale à la porosité du matériau.

Il s'agit alors de déterminer la conductance équivalente lorsque une petite chute de potentiel h , δh est appliquée entre deux faces opposées. Le problème consiste à déterminer h aux noeuds du réseau autres que ceux des faces à potentiel imposé en tenant compte de la conductance de chaque branche. Ceci donne lieu à un système linéaire heptadiagonal pour lequel plusieurs méthodes de résolution ont été testées du point de vue de la précision et du temps de calcul. Le flux global traversant l'élément est ensuite calculé et donne accès à la conductance équivalente et au coefficient D_h .

Pour chaque mode d'occupation des pores envisagé (sorption, désorption, invasion par l'eau capillaire) et pour les deux types de connexion des liens (directe ou par les sites), le calcul de D_h est répété pour tous les états de saturation de l'élément de volume.

8. ANALYSE DES RESULTATS

8.1. Variabilité du coefficient D_h

La Fig. 7 montre la variation du coefficient D_h avec le degré de saturation en eau condensée, calculé à partir de dix réseaux de même taille (10^3 noeuds) différant par le tirage au sort des positions des sites des différentes classes. Le test est effectué dans le cas de la désorption sans communication directe des liens et de la sorption avec liens directement connectés.

La position aléatoire des sites affecte très peu le coefficient dans le domaine des basses saturations. La variabilité augmente avec le degré de saturation et devient considérable notamment au voisinage de la saturation totale, atteignant un facteur 10^5 . Ce phénomène est probablement à attribuer à l'existence dans l'élément de volume de cheminements privilégiés constitués de pores de grand diamètre. La composition en diamètre de ces chemins apparaît extrêmement sensible au choix aléatoire de la position des sites. Il est normal que l'effet de cette variabilité se manifeste fortement aux hautes saturations : les formules (12) et (15) montrent en effet que la conductance d'un pore est beaucoup plus affectée par le diamètre lorsqu'il est occupé par l'eau capillaire.

Dans la suite, tous les calculs de coefficients de transfert ont été conduits avec la même configuration

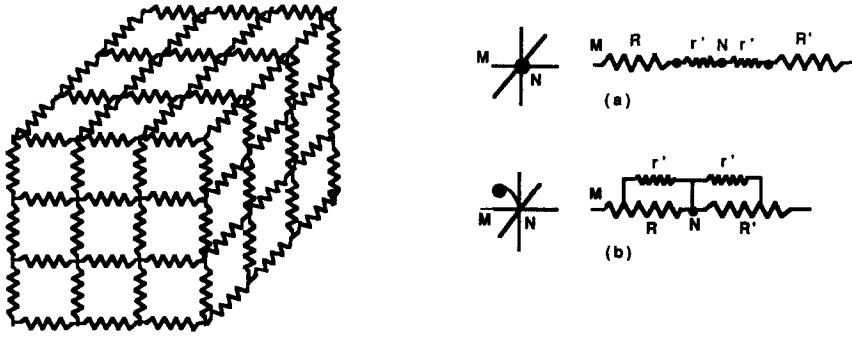


FIG. 6. Schémas électriques équivalents : (a) schéma de deux demi-branches dans la structure à liens non directement connectés (R et R' : résistances des liens ; r' : résistances d'un sixième de site) ; (b) schéma de deux demi-branches dans la structure à liens directement connectés.

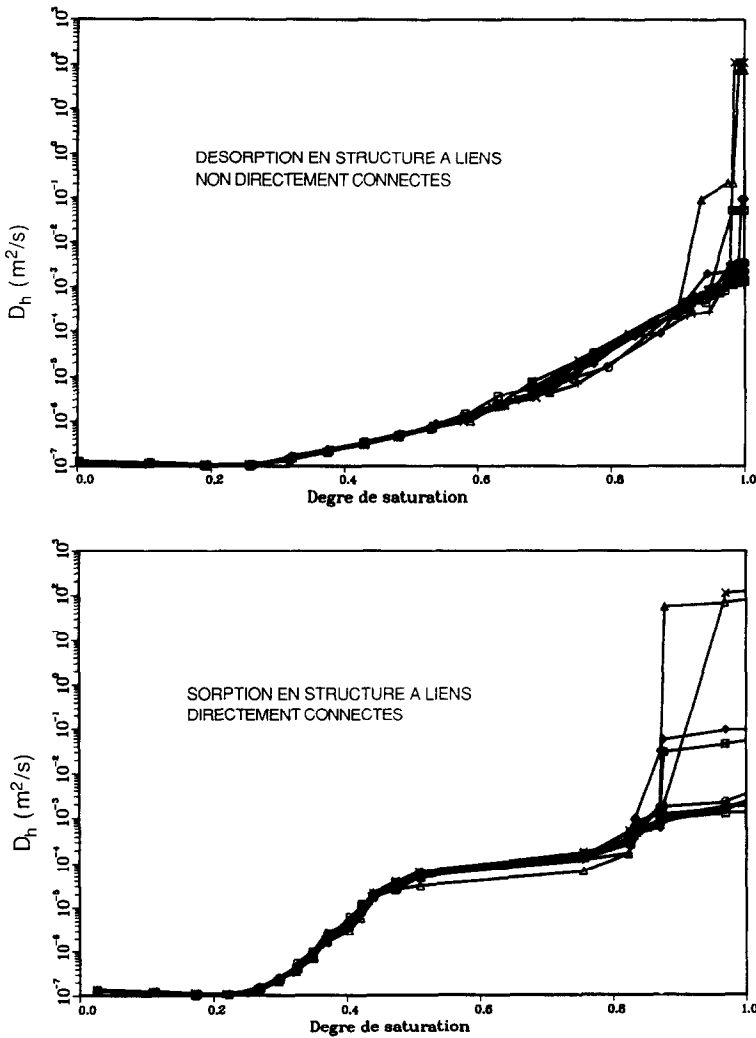


FIG. 7. Variabilité du coefficient D_h . Dix simulations du coefficient sur réseau de 10^3 sites à partir de la même distribution des dimensions de pores et dix configurations spatiales aléatoires différentes.

spatiale des classes de sites, choisie parmi les dix précédentes pour son comportement moyen à la saturation. Il n'en reste pas moins que tous les résultats à forte saturation ne sont représentatifs que de l'échantillon choisi.

8.2. Influence du mode d'occupation des pores et de la connexion des liens

Par mode d'occupation nous entendons les deux schémas présentés précédemment : la *désorption* (invasion par l'air avec persistance de l'eau adsorbée dans les pores occupés par l'air) et la *sorption* (condensation d'eau capillaire et adsorbée dans les pores dans l'ordre des diamètres croissants). Nous ajoutons un troisième mécanisme, *l'invasion capillaire*. Il s'agit de l'invasion par l'eau considérée comme fluide mouillant en l'absence d'adsorption et de condensation capillaire de la vapeur. La diffusion de vapeur dans les pores non envahis est cependant maintenue. Ce mécanisme se fonde sur l'hypothèse que la condensation de la vapeur est un phénomène à dynamique beaucoup plus lente que la progression d'un front capillaire.

La Fig. 8(1) ne fait pas apparaître de grandes différences de comportement du coefficient D_h entre ces trois mécanismes, dans la structure à liens non directement connectés. Les différences sont plus sensibles dans le cas des liens connectés (Fig. 8(2)). Toutefois, les isothermes relatives à ces différents cas étant différentes, l'étude du coefficient D_0 (équation (11)) pourra suggérer d'autres commentaires (voir 8.4).

8.3. Importance relative de la diffusion de vapeur

Comme nous l'avons indiqué, le modèle de transfert proposé ne permet pas de distinguer la part du flux macroscopique dû à la diffusion de la vapeur et celle qui revient au transport liquide. Toutefois, aux degrés de saturation pour lesquels la continuité de l'eau capillaire entre deux faces de l'élément de volume n'est pas assurée, on ne peut parler de transfert liquide, bien que les pores ou amas de pores occupés par l'eau capillaire jouent dans le réseau un rôle de court-circuit augmentant la conductance [9, 11]. Les degrés de saturation correspondant aux seuils de continuité de l'eau capillaire, classiquement dénommés *saturation irréductible* [32–35] sont portés sur la Fig. 9.

Pour évaluer le rôle de la diffusion de vapeur dans le transfert global à tout degré de saturation, nous avons employé l'artifice consistant à calculer le coefficient D_h en annulant le coefficient de diffusion moléculaire D_m . Le coefficient D_{h0} calculé par cette méthode est évidemment nul pour les saturations inférieures à la saturation irréductible. Il est à attribuer à un pur transport de liquide, mais dans une situation imaginaire. Le flux correspondant n'est donc pas nécessairement celui qui transite dans les chemins liquides continus en présence d'une diffusion de vapeur simultanée. On observe cependant que D_{h0} ne s'identifie à D_h qu'à partir d'une saturation variable

avec le mécanisme. La diffusion de vapeur joue le rôle prépondérant aux saturations inférieures.

On constate que le coefficient D_{h0} reste nul ou négligeable sensiblement au delà de la saturation irréductible. Ceci s'explique par la forte viscosité de l'eau dans les pores les plus fins (voir 7.1) : immédiatement au delà de la saturation irréductible, les premiers chemins continus d'eau capillaire comportent des tronçons de très faible diamètre à très forte viscosité, et ne donnent pas lieu à conductance appréciable. Il faut atteindre un degré de saturation plus élevé pour que se forment d'autres chemins contournant les pores les plus fins. On voit ainsi que l'importance persistante de la diffusion de vapeur au delà de la saturation irréductible est due en partie à notre hypothèse concernant la viscosité de l'eau liquide.

8.4. Confrontation à l'expérience

Parmi les données expérimentales dont nous disposons, nous avons retenu les valeurs du coefficient D_h déterminé au cours d'essais de *séchage* par ventilation effectué à 35°C à partir de la saturation [45], et d'essais *d'imbibition* réalisés à 45°C par mise en contact du matériau sec avec un plan d'eau [9]. Pour confronter nos résultats de calcul à ces données, il nous faut convertir le coefficient D_h calculé en D_0 au moyen de la formule (11). L'opération présente des difficultés aux fortes saturations en raison de la médiocre définition de l'isotherme calculée $\theta(h)$ dans cette zone. C'est une raison supplémentaire pour laisser de côté les valeurs calculées à forte saturation (voir aussi 8.1).

La Fig. 10(1) montre qu'on obtient une excellente concordance avec les données expérimentales en modélisant le séchage comme un processus de désorption dans un réseau à liens non directement connectés. Ceci tend à valider le modèle de structure poreuse employé et les diverses hypothèses physiques auxquelles nous avons fait appel.

L'imbibition dans les conditions expérimentales décrites peut être comprise comme un phénomène de sorption ou comme une invasion capillaire pure selon que la condensation de vapeur se produit ou non durant l'imbibition. Les Figs. 10(2) et (3) montrent qu'aucune de ces deux modélisations ne donne de résultat pleinement satisfaisant dans la majeure partie de domaine de saturation. De plus, c'est ici la structure à liens connectés qui donne les résultats les moins éloignés des données expérimentales.

Malgré cette médiocre adéquation de la modélisation proposée au processus d'imbibition, elle apporte des éléments de réponse à la question soulevée par l'un des auteurs [9–11] concernant le rôle joué par la diffusion et la condensation de la vapeur durant l'imbibition. On observe en effet Figs. 9(2) et (3) que pour les deux mécanismes qui semblent les plus représentatifs du processus réel, la diffusion de vapeur joue un rôle important jusqu'à une saturation de l'ordre de 0.4. Ceci confirme la conclusion à laquelle nous étions parvenu par une autre démarche.

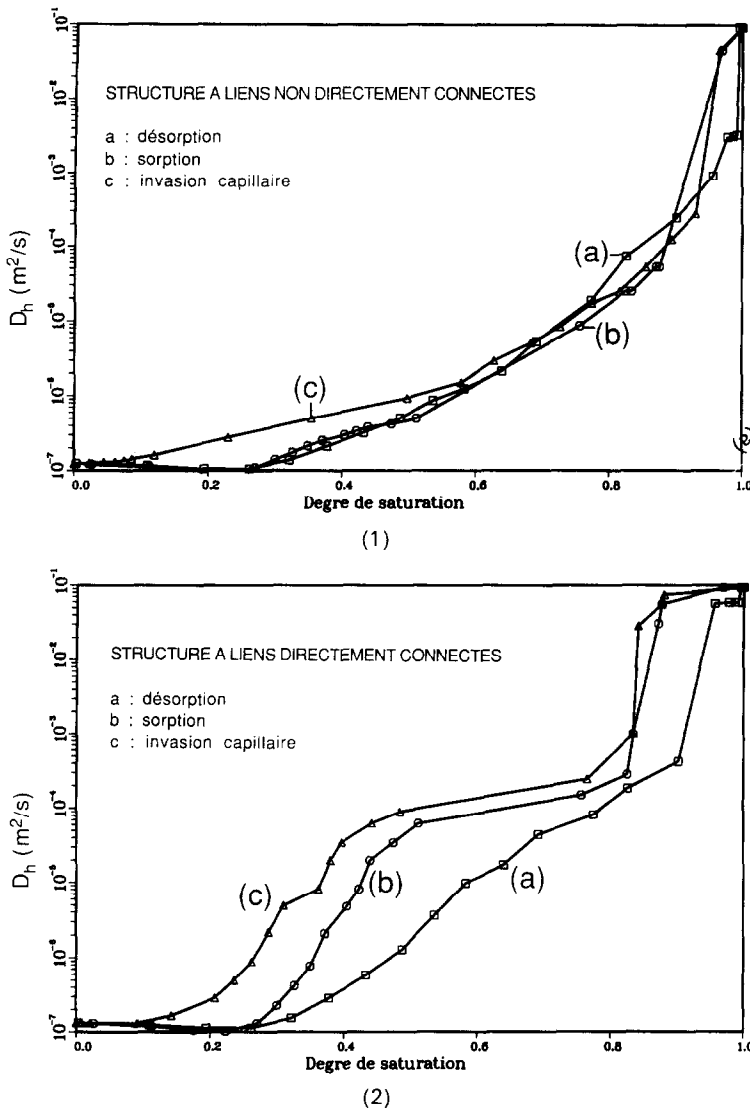


FIG. 8. Coefficients D_h simulés: (1) structure à liens non directement connectés; (2) structure à liens directement connectés.

Pour expliquer ce succès modéré de la modélisation dans le cas de l'imbibition, on peut avancer deux éléments de réflexion.

(i) Le mode d'imbibition employé fait à coup sûr intervenir, au moins au contact du plan d'eau, des états de haute saturation du matériau. Or nous avons montré au paragraphe 8.1 que celui-ci présente dans ces conditions des propriétés de transfert extrêmement aléatoires. Il est probable qu'à l'échelle d'un échantillon macroscopique, la variabilité spatiale des propriétés à saturation joue un rôle capital dans la progression du front de saturation, rendant les lois du transfert (9) ou (10) incapables de rendre compte du comportement moyen à l'échelle de l'échantillon. On trouve ici la problématique classique de la notion de *Propriétés effectives* d'un milieu hétérogène. Une étude est en cours pour élucider ce point.

(ii) On peut aussi mettre en doute que le mode d'imbibition décrit donne lieu à un processus satisfaisant à l'hypothèse d'équilibre local dans un élément de volume. Il s'agirait ici d'un problème dont l'origine est aussi la variabilité spatiale, mais cette fois à l'intérieur même du volume élémentaire. L'extrême diversité des diamètres de pores du mortier est de nature à engendrer des dynamiques de propagation du ménisque capillaire très variables dans l'élément de volume. Dans cette hypothèse, l'imbibition relèverait d'un type de processus dans lesquels le transfert macroscopique s'accompagne au sein de chaque élément de volume de phénomènes dynamiques non semi-stationnaires liés à la mise en place de l'eau dans le réseau poreux. En d'autres termes, l'échelle de temps des transferts internes à l'élément de volume est dans ce cas du même ordre que celle du transfert observé à l'échelle macroscopique [34]. Ces phéno-

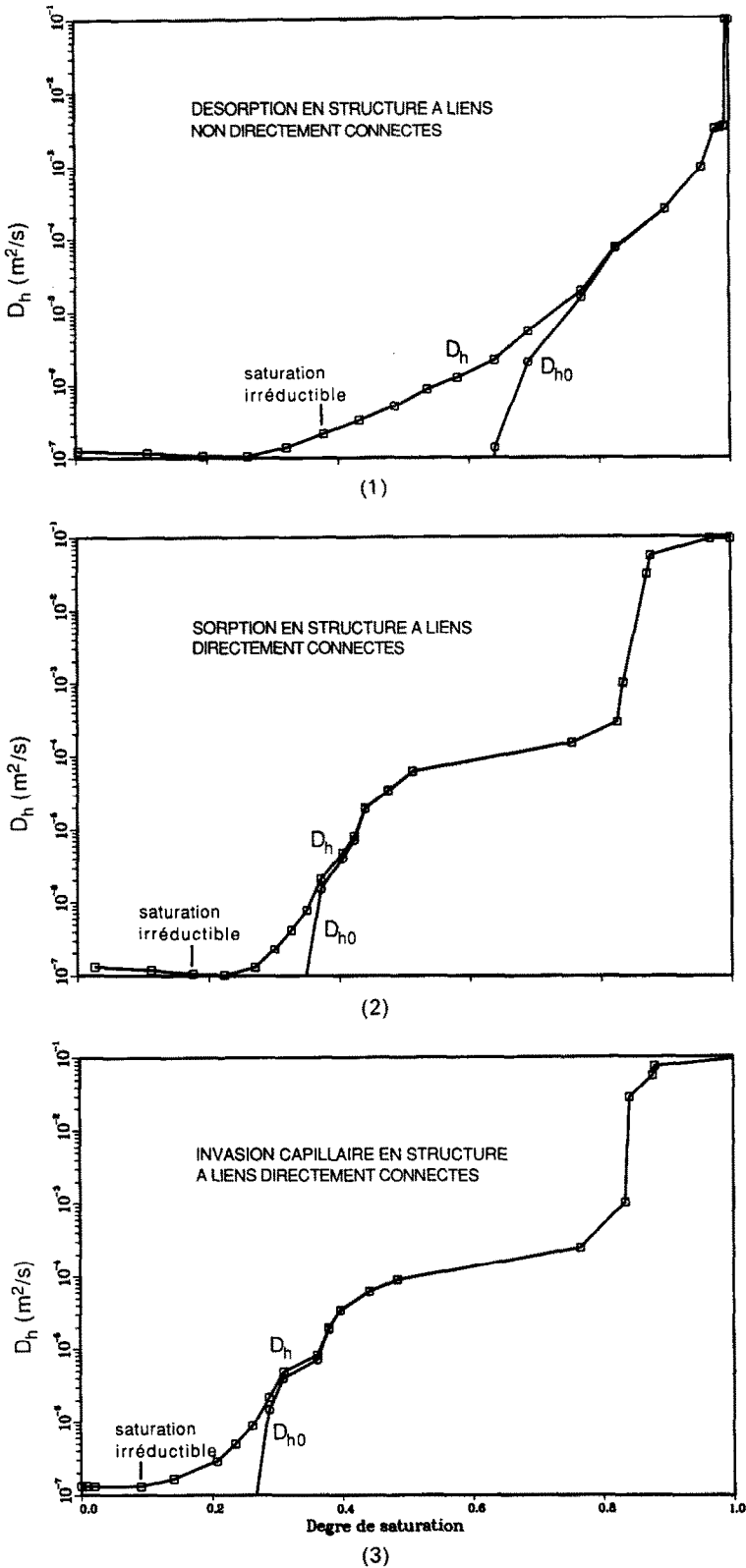


FIG. 9. Importance de la diffusion de vapeur étudiée au moyen de la comparaison entre les coefficients D_h et D_{h0} : (1) désorption en structure à liens non directement connectés; (2) sorption en structure à liens directement connectés; (3) invasion capillaire en structure à liens directement connectés.

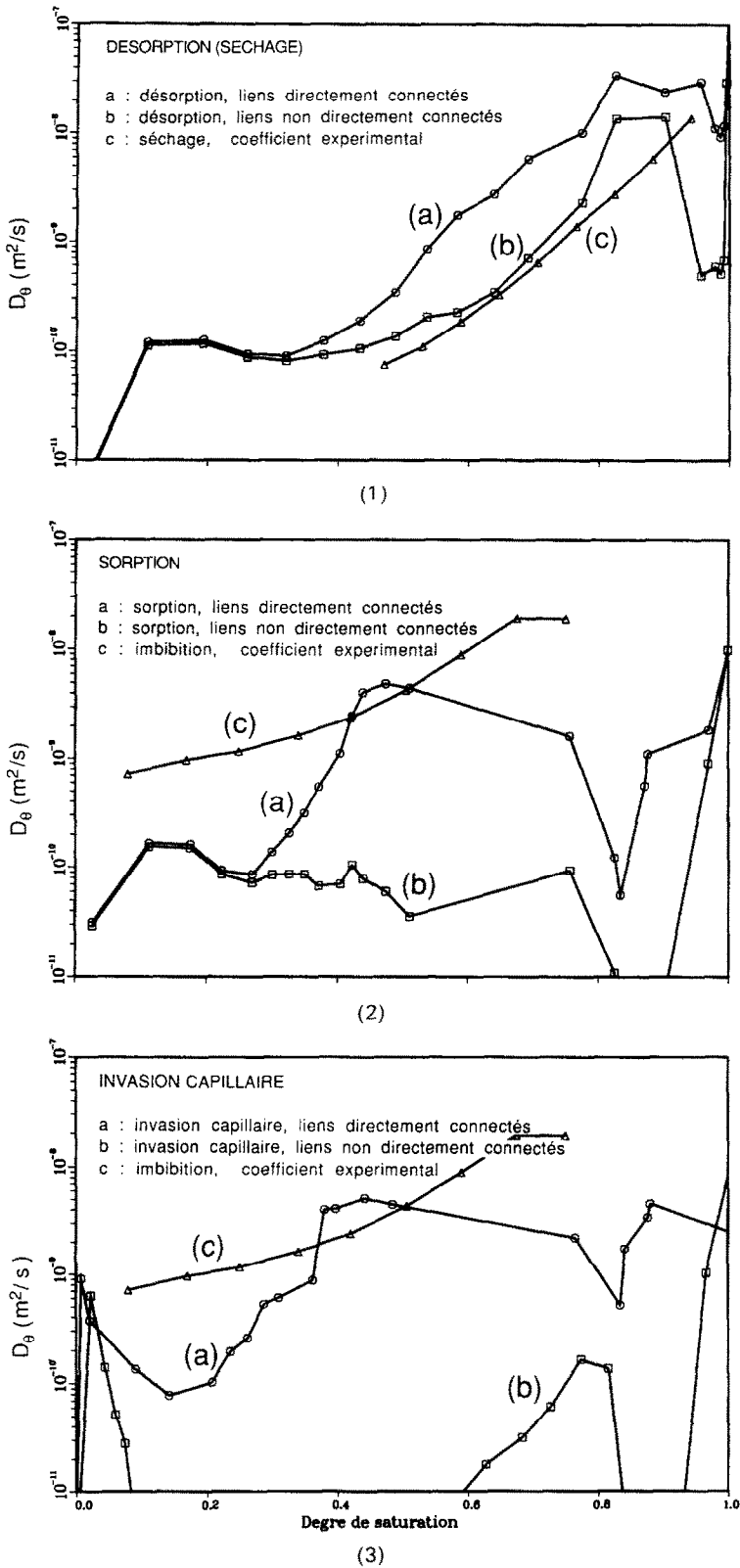


FIG. 10. Comparaison entre les coefficients D_0 expérimentaux et simulés : (1) modélisation du séchage par la désorption avec structures à liens directement connectés (LDC) ou non (LNDC) ; (2) modélisation de l'imbibition par la sorption avec structure LDC ou LNDC ; (3) modélisation de l'imbibition par l'invasion capillaire avec structure LDC ou LNDC.

mènes échappent à l'analyse en termes d'équilibre local.

9. CONCLUSION

L'ensemble des résultats présentés montre qu'il est possible de rendre compte de façon satisfaisante au moyen d'une structure poreuse unique, de plusieurs phénomènes de type statique et dynamique observables à l'échelle macroscopique. Seule l'imbibition semble se prêter plus médiocrement à cette modélisation, ce qui pourrait s'expliquer par une variabilité des propriétés mise en évidence par la modélisation elle-même. C'est un résultat remarquable si l'on tient compte de la relative simplicité de la structure poreuse adoptée et de certaines hypothèses assez arbitraires qui ont été retenues pour la construire, comme l'uniformité du volume des différentes classes de pores. L'étude a permis également de confirmer partiellement le rôle important joué par la diffusion de vapeur jusqu'à des degrés de saturation assez élevés dans les matériaux à distribution porométrique très étalée. L'usage d'un modèle de structure poreuse a permis d'évaluer la saturation irréductible, donnée difficilement quantifiable expérimentalement.

Il faut cependant rappeler que pour parvenir à ce résultat, certaines difficultés d'ordre physique ont été résolues de façon approximative. Il s'agit notamment de tout ce qui concerne l'état physique et la mobilité de l'eau dans les pores les plus fins, domaine dans lequel les connaissances physiques manquent pour procéder à une modélisation plus rigoureuse.

REFERENCES

1. F. A. L. Dullien, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, New York (1979).
2. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Edn. Academic Press, New York (1982).
3. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
4. J. P. Clerc, G. Giraud, J. Roussenoq, R. Blanc, J. P. Carton, E. Guyon, H. Ottavi et D. Stauffer, *Annales de Physique*, Vol. 8. Ed. Masson, Paris (1983).
5. R. Blanc, Introduction to percolation theory. In *Contribution of Cluster Physics to Materials Science and Technology* (Edited by J. Davenas and P. M. Rabette). Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands (1986).
6. R. Lenormand, Déplacements polyphasiques en milieux poreux sous l'influence des forces capillaires. Etude expérimentale et modélisation de type percolation. Thèse de doctorat d'état, I. N. P. de Toulouse (1981).
7. R. Lenormand, E. Touboul and C. Zacone, Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *J. Fluid Mech.* **189**, 165-187 (1988).
8. I. Chatzis et F. A. L. Dullien, Mise en oeuvre de la théorie de la percolation pour modéliser le drainage des milieux poreux et la perméabilité relative au liquide non mouillant injecté, *Revue Inst. Fr. Pétrole* **37**, 183-205 (1982).
9. J. F. Daian, Condensation and isothermal water transfer in cement mortar. Part 1—Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition, *Trans. Porous Media* **3**, 563-589 (1988).
10. J. F. Daian, Condensation and isothermal water transfer in cement mortar. Part 2—Transient condensation of water vapor, *Transp. Porous Media* **4**, 1-16 (1989).
11. J. F. Daian, The interaction between condensed and gaseous water during migration processes in porous media, *6th Int. Drying Symp.*, Vol. 2B, pp. 57-62 (1988).
12. C. E. Diaz, I. Chatzis and F. A. L. Dullien, Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network, *Transp. Porous Media* **2**, 215-240 (1987).
13. P. G. De Gennes et E. Guyon, Lois générales pour l'injection d'un fluide dans un milieu poreux aléatoire, *J. Méc.* **17**(3), 403-432 (1978).
14. I. Chatzis, A network approach to analysis and model capillary and transport phenomena in porous media, Ph.D. Thesis, University of Waterloo (1980).
15. P. Dean, A new Monte Carlo method for percolation problems on a lattice, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **59**, 397 (1963).
16. P. Dean and N. F. Bird, Monte Carlo estimates of critical percolation probabilities, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **63**, 447 (1967).
17. M. F. Sykes and J. W. Essam, Some exact critical percolation probabilities for bond and site problems in two dimension, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 3 (1963).
18. R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*. Desoer, Liège (1951).
19. L. H. Cohan, Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 433 (1938).
20. M. Parlar and C. Yortsos, Percolation theory of vapor adsorption-desorption processes in porous materials, *J. Colloid Interface Sci.* **124**(1), 162-176 (1988).
21. S. Diamond, A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distribution of portland cement pastes, *Cement Concr. Res.* **1**, 531-546 (1971).
22. Z. P. Bazant, Thermodynamics of interacting continue with surfaces and creep analysis of concrete structures, *Nucl. Engng Des.* **20**, 477-505 (1972).
23. Z. P. Bazant, Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems, *Matér. Constr.* **3**(13), 3-36 (1970).
24. T. C. Powers, The thermodynamics of volume change and creep, *Matér. Constr.* **1**(6), 487-507 (1968).
25. R. F. Feldman and P. J. Sereda, A model of hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length and mechanical properties, *Matér. Constr.* **1**(6), 509-519 (1968).
26. R. F. Feldman and P. J. Sereda, A new model for hydrated portland cement and its practical implications, *Engng J.* 53-59 (1970).
27. J. R. Philip and D. A. De Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients, *Trans. Am. Geophys. Un.* **38**, 222-232 (1957).
28. D. A. De Vries, Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media, *Trans. Am. Geophys. Un.* **39**, 909-916 (1958).
29. A. V. Luikov, *Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies*. Pergamon Press, Oxford (1966).
30. A. V. Luikov, Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary porous bodies, *Int. J. Heat Mass Transfer* **27**, 657-668 (1984).
31. C. L. D. Huang, H. H. Siang and C. H. Best, Heat and moisture transfer in concrete slabs, *Int. J. Heat Mass Transfer* **22**, 257-266 (1979).
32. C. Moyné, Transferts couplés masse-chaleur lors du séchage : prise en compte du mouvement de la phase gazeuse, Thèse de Doctorat d'Etat, INP de Lorraine (1987).
33. S. Whitaker, Heat and mass transfer in granular porous media. In *Advances in Drying*, Vol. 1, pp. 23-61 (1980).
34. W. T. H. Chou and S. Whitaker, Drying granular porous media : a comparison between theory and experiment, *Proc. 3rd Int. Drying Symp.*, Vol. 1, pp. 135-148 (1982).

35. S. Whitaker, Moisture transport mechanisms during the drying of granular porous media, *Proc. 4th Int. Drying Symp.*, Vol. 1, pp. 31–42 (1984).
36. K. Onizuka, Computer experiment on a 3-D site percolation model of porous materials—its connectivity and conductivity, *J. Phys. Soc. Japan* **39**(2), 527–535 (1987).
37. P. Crausse, G. Bacon et S. Bories, Etude fondamentale des transferts couplés chaleur-masse en milieu poreux, *Int. J. Heat Mass Transfer* **24**, 991–1004 (1981).
38. K. Gertis und U. Wolfseher, Isothermer Gastransport in porösen Stoffen aus Gas kinetischer Sicht, *Dt. Ausschuss Stahlbeton* **258**, 38–62 (1976).
39. K. Gertis und K. Kiessl, Isothermer Feuchte transport in porösen Baustoffen, *Dt. Ausschuss Stahlbeton* **258**, 85–110 (1976).
40. E. A. Mason, A. P. Malinauskas and R. B. Evans III, Flow and diffusion of gases in porous media. *J. Chem. Phys.* **46**, 3199–3216 (1967).
41. P. Low, Viscosity of interlayer water in Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 500–504 (1976).
42. P. Low, Nature and properties of water in Montmorillonite–water systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**, 651–658 (1979).
43. G. Peschel, The viscosity of thin water film between two quartz glass plates, *Matér. Constr.* **1**(6), 529–534 (1968).
44. L. Merouani, Phénomènes de sorption et de transfert d'humidité dans des matériaux du bâtiment, Thèse I.N.P. de Grenoble (1987).
45. J. F. Daian and L. Merouani, Experimental and numerical study of drying. Compared behaviours of two building materials, *6th Int. Drying Symp.*, Vol. 1, pp. 263–269 (1988).

DETERMINING A REPRESENTATIVE RANDOM PORE-NETWORK FOR MOISTURE SORPTION AND MIGRATION IN CEMENT MORTAR

Abstract—The pore-structure of cement mortar is modelled by a cubic network of pores in order to simulate various static and dynamic phenomena concerning moisture, using elements of the theory of percolation. The pore diameter distribution is fitted in order to obtain a simulation of the hysteretic sorption in good agreement with experimental data. In the range of large diameters, the distribution is more accurately defined with the help of mercury intrusion data. The isothermal moisture migration in the structure previously determined is modelled, taking into account both vapour diffusion and viscous flow of liquid water, and assuming local equilibrium. Even at large liquid water content of the material, the vapour diffusion is found to be the dominant migration mechanism. The simulated coefficient of transfer is in very good agreement with the drying experimental data. The model is not as successful in the description of imbibition experiments. Some explanations are proposed.

BESTIMMUNG EINES REPRÄSENTATIVEN, ZUFÄLLIG VERTEILTEN PORENNETZWERKS FÜR DIE SORPTION UND WANDERUNG VON FEUCHTIGKEIT IN ZEMENTMÖRTEL

Zusammenfassung—Die Porenstruktur von Zementmörtel wird mit einem kubischen Porennetzwerk modelliert, um verschiedene statische und dynamische Phänomene bezüglich der Feuchtigkeit zu simulieren. Dabei werden Elemente der Filtertheorie verwendet. Die Verteilung des Porendurchmessers wird so angepaßt, daß man eine Simulation der hysteretischen Sorption erhält, welche gut mit Versuchsdaten übereinstimmt. Im Bereich großer Durchmesser wird die Verteilung genauer mit Daten der Einbringung von Quecksilber bestimmt. Die isotherme Feuchtwanderung in der vorher bestimmten Struktur wird modelliert, wobei Dampfdiffusion und viskose Wasserströmung berücksichtigt und ein lokales Gleichgewicht angenommen wird. Selbst bei großem Wassergehalt ist die Dampfdiffusion der dominierende Mechanismus der Feuchtwanderung. Der simulierte Übertragungskoeffizient stimmt sehr gut mit den Daten von Austrocknungsversuchen überein. Färbexperimente werden von dem Modell nicht so genau beschrieben. Einige Erklärungen werden vorgeschlagen.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРНОЙ ХАОТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОР ПРИ СОРБЦИИ И ПЕРЕНОС ВЛАГИ В ЦЕМЕНТНОЙ СТУПКЕ

Аннотация—Структура пор цементной ступки моделируется кубической сеткой с целью описания различных статических и динамических явлений, связанных с влагой, с использованием элементов теории фильтрации. Находится распределение пор по диаметрам для получения хорошего согласия моделируемого гистерезисного процесса сорбции с экспериментальными данными. В диапазоне больших диаметров распределение определяется более точно с помощью данных по интрузии ртути. Изотермический перенос влаги в вышеупомянутой структуре моделируется с учетом диффузии пара и вязкого течения воды в предположении локального равновесия. Найдено, что даже при большом влагосодержании материала основным механизмом переноса является диффузия пара. Коэффициент переноса, полученный в результате моделирования, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными по сушке. Однако использование модели для описания экспериментов по впитыванию не является достаточно успешным. Приводятся некоторые объяснения этого.