



HAL
open science

Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés

Xiaomeng Wang

► **To cite this version:**

Xiaomeng Wang. Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1037 . tel-00730834

HAL Id: tel-00730834

<https://theses.hal.science/tel-00730834>

Submitted on 11 Sep 2012

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

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université PARIS-EST

Spécialité : **Structures et Matériaux**

préparée à l'**IFSTTAR**

dans le cadre de l'École Doctorale **SIE**

présentée et soutenue publiquement

par

Xiaomeng WANG

le 27 avril 2012

Titre:

**Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux
cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement
carbonatés**

Jury

Prof. Karen SCRIVENER,	Présidente du jury (EPFL, Suisse)
Prof. Abdelhafid KHELIDJ,	Rapporteur (Université de Nantes)
Prof. Alain SELLIER,	Rapporteur (LMDC)
Prof. Lars-Olof NILSSON,	Examineur (Lund University, Suède)
Dr.HDR. Véronique BAROGHEL-BOUNY,	Directeur de thèse (IFSTTAR)
Dr. Mickaël THIERY,	Conseiller d'études (IFSTTAR)

Résumé

Dans le cadre du projet de recherche de l'IFSTTAR « Approche performantielle et probabiliste de la durée de vie des ouvrages en béton armé », la thèse porte sur la modélisation du transport couplé ions-humidité au travers de bétons éventuellement carbonatés.

Une plate-forme de modélisation multi-espèces, qui est fondée sur les indicateurs de durabilité et avec différents niveaux de sophistication, a été utilisée et développée. En condition saturée, le transport des ions a été décrit par l'équation de Nernst-Planck et complété par des isothermes d'interactions ions/matrice. En condition non saturée, l'advection des phases liquides et gazeuses a été décrite par la loi de Darcy généralisée. L'influence de l'activité chimique sur l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau, ainsi que la cinétique de fixation des ions chlorure ont été prise en compte dans les modèles. La fixation des ions alcalins a été également prise en compte, son influence sur le transport des ions chlorure a été étudiée.

Les indicateurs de durabilité (porosité, perméabilité intrinsèque à l'eau, etc.) servant comme données d'entrée des modèles ont été déterminés par des mesures directes sur des bétons à base de ciment ordinaire et avec des fortes teneurs en additions minérales (cendres volantes et laitiers). Une méthode d'analyse inverse a été mise en œuvre à partir d'une routine qui intègre un algorithme d'optimisation. Cette méthode a permis de déterminer les propriétés des matériaux plus complexes (coefficient effectif de diffusion, paramètres d'isotherme de fixation et perméabilité intrinsèque à l'eau) à partir des résultats d'essais.

Le modèle pour les conditions saturées a été validé par des comparaisons entre des profils de chlorure issus des essais de diffusion et des profils de simulation. Des essais de séchage-imbibition avec une solution saline ou de l'eau pure sur les bétons sains et éventuellement carbonatés ont été réalisés pour valider le modèle en condition non saturée, ainsi que pour mettre en évidence l'influence de la carbonatation sur le transport des ions et sur les transferts hydriques.

Outre la compréhension des mécanismes physico-chimiques liés à la durabilité des bétons et la détermination des indicateurs de durabilité par analyse inverse, la plate-forme de modélisation physico-chimique permet de prédire le transport des ions et d'humidité suivant la complexité des phénomènes et le niveau de sophistication exigé ainsi que la durée de vie des structures concernée par ces phénomènes de transport. Les études menées ont mise en évidence la pertinence et la fiabilité de la plate-forme.

Mots clés : béton, approche performantielle, indicateurs de durabilité, pénétration des ions chlorure, modélisation, analyse inverse, transferts hydriques, diffusion, isotherme de fixation des ions chlorure, imbibition, séchage, carbonatation, durée de vie

Modelling of multi-species transport within cementitious materials in saturated or unsaturated conditions and possibly carbonated

Abstract

As a part of the IFSTTAR's research project « Performance-based and probabilistic approach to the life cycle of reinforced concrete structures », this thesis focuses on the modelling of coupled ion-moisture transport in concrete which is possibly carbonated.

A multi-species modelling platform, based on durability indicators and with different levels of sophistication, was used and developed. In saturated conditions, ion transport was described by the *Nernst-Planck* equation and complemented by ion-matrix interaction isotherms. In unsaturated conditions, the extended *Darcy's* law was used to describe the advection of liquid and gas. The influence of the chemical activity on the equilibrium between liquid water and water vapor, as well as the kinetics of the chloride binding, were considered. The binding of alkali was also taken into account and its influence on the chloride penetration was investigated.

As input data of the models, conventional durability indicators (porosity, intrinsic permeability for liquid water) were measured by direct methods on different concretes made of ordinary Portland cement and containing high contents of supplementary cementing materials (fly ash and slag). An inverse method was implemented thanks to a routine which incorporates an optimization algorithm, allowing us to determine some complex properties (such as effective diffusion coefficient, binding isotherm parameters and intrinsic permeability to liquid water) from experimental data.

The model for saturated conditions was validated by comparing the simulation results with experimental profiles obtained from chloride diffusion tests. Wetting and drying tests using saline solution or pure water on sound concrete and possibly carbonated ones, were used to verify the model for unsaturated conditions, as well as to highlight the influence of carbonation on the ion and moisture transport.

In addition to a further understanding on the physico-chemical mechanisms related to the durability of concrete and the identification of durability indicators by inverse analysis, the platform allowed us to predict the transport of ions and moisture according to the complexity of the involved phenomena and the required level of sophistication, as well as the service life of structures influenced by these phenomena. The relevance and the reliability of the modeling platform for transport were proved by the studies carried out.

Keywords : concrete, performance-based approach, durability indicators, chloride penetration, modelling, inverse analysis, moisture transfer, diffusion, binding isotherm of chloride ions, absorption, drying, carbonation, service life

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du groupe Microstructure, Durabilité et Modélisation du Département Matériaux, à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), ancien Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). Il n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide d'innombrables personnes à qui je souhaite exprimer ma reconnaissance.

Je voudrais en tout premier lieu adresser ma gratitude à ma directrice de thèse, Madame Véronique Baroghel-Bouny, chef du groupe Microstructure, Durabilité et Modélisation et adjoint au chef de département, qui a dirigé mes recherches. Que ce travail soit le témoignage sincère et affectueux de ma profonde reconnaissance pour ses conseils précieux, sa disponibilité et ses encouragements constants.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon conseiller d'études, Monsieur Mickaël Thiery, qui m'a accompagné tout au long de ces trois années. En plus des formations sur les techniques expérimentales et sur la modélisation numérique, il a su me transmettre la capacité de surmonter les difficultés dans la recherche et à rédiger des documents scientifiques de qualité. Sans lui, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je présente au Professeur Karen Scrivener mes remerciements respectueux pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Mes plus vives gratitudee sont adressées à Professeurs Abdelhafid Kehlidj et à Professeur Alain Sellier pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Mes remerciements vont aussi au Professeur Lars-Olof Nilsson qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et d'être membre du jury.

Je pense aussi à Monsieur Jean-Michel Torrenti, chef du département des Matériaux, qui a témoigné d'un grand intérêt pour mes travaux de recherche.

La partie expérimentale n'aurait pas été possible sans l'aide d'un travail d'équipe. Je tiens à remercier Monsieur Jean-François Bouteloup qui m'a formé sur de nombreuses techniques expérimentales concernant les mesures des indicateurs de durabilité. Je pense aussi à Monsieur Alexandre Deman qui a consacré beaucoup de temps pour m'aider à réaliser les analyses chimiques pour les essais de diffusion. Un grand merci à l'équipe de Formulation de l'Ifsttar, Jean-Daniel, Jérôme et Ingrid, qui m'ont aidé à fabriquer des bétons en quantité importante.

A ces remerciements, je souhaite associer Monsieur Gérard Platret, Madame Céline Marty et Madame Béatrice Duchesne du groupe Comportement Physico-Chimique et Durabilité des Matériaux, pour leur aide inconditionnelle concernant les analyses chimiques et thermiques. Merci à Monsieur Alain Drouet du Service de Documentation pour son aide indispensable au cours de mes recherches bibliogra-

phiques.

Un grand merci à Monsieur Mickaël Sailio, avec qui j'ai suivi des cours, des séminaires et des conférences, sans parler des nombreuses discussions scientifiques durant la thèse.

J'aimerais remercier sincèrement tous mes collègues du groupe Microstructure, Durabilité et Modélisation pour leur aide, l'ambiance de travail et les moments de convivialité pendant les pauses de midi. Un grand merci à Antoine, Assia, Biyun, Patricia D., Patricia F., Pauline, Thao, Valérie et Zhidong.

Je n'oublie pas non plus les personnels de l'ancienne division BCC, merci à Aurélie Claude, Coralie, Fabrice, Guillaume G., Guillaume H., Hamid, Jean-Louis, Jeanne, Julie, Laetitia, Nicolas, Patrick, Pierre, Sandrine, Stefano pour leurs gentillesse et leurs encouragements continus.

Je remercie l'équipe de l'école doctorale Science, Ingénierie et Environnement de l'Université Paris-Est, qui m'ont accompagné au long de ces trois années.

J'exprime enfin toutes mes reconnaissances à mes parents et à mon épouse Nansha. C'est grâce à leur soutien, à leur amour et à leurs encouragements que je peux franchir les obstacles les plus difficiles et aller encore plus loin.

Table des matières

Table des matières	vii
Introduction Générale	1
0.1 Contexte du développement durable	1
0.2 Problématique	2
0.2.1 Durabilité des bétons armés	2
0.2.2 Prédiction de la durée de vie d'un ouvrage en béton armé vis-à-vis de la corrosion	2
0.2.3 Modélisation du transport des ions chlorure dans les bétons . .	3
0.3 Objectifs et stratégie de la thèse	4
0.4 Organisation générale du mémoire de thèse	6
1 Etat des lieux sur la pénétration des ions chlorure et sur la carbonatation	9
1.1 Ions chlorure et corrosion des armatures dans le béton armé	9
1.2 Pénétration des ions chlorure dans des bétons	10
1.2.1 Fixation des ions chlorure	12
1.3 Différentes approches de modélisation de la pénétration des ions chlorure	16
1.3.1 Condition saturée	16
1.3.2 Condition non saturée	18
1.4 Plate-forme numérique de modélisation multi-espèces et multi-niveaux	18

1.5	Influence des additions minérales sur les propriétés de transport des bétons	20
1.5.1	Cendres volantes	20
1.5.2	Laitier de haut fourneau	21
1.6	Influence de la carbonatation sur la microstructure et sur les propriétés de transport	22
1.6.1	Microstructure	22
1.6.2	Propriétés de transport ionique et hydrique	24
1.7	Conclusion	26
2	Modèles multi-espèces / multi-phases	29
2.1	Transport des ions chlorure en milieu saturé : modèle de niveau II . .	29
2.1.1	Equations de conservation de la quantité de matière	30
2.1.2	Equations de transport	30
2.1.3	Isotherme de fixation des ions chlorure	33
2.1.4	Fixation des ions alcalins	35
2.2	Transport des ions chlorure en milieu non saturé : modèle niveau IV .	40
2.2.1	Equations de conservation de la quantité de matière	41
2.2.2	Transport advectif et diffusif des phases gazeuse et liquide . .	42
2.2.3	Pression capillaire	45
2.2.4	Perméabilités relatives	46
2.2.5	Equilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau	47
2.2.6	Activités chimiques de l'eau et des ions en solution aqueuse . .	48
2.2.7	Isotherme de fixation des chlorures et cinétique de fixation . .	50
2.3	Méthode de résolution numérique	50
2.4	Application de la méthode d'analyse inverse pour l'identification des propriétés de transport	52
2.4.1	Principe de l'analyse inverse	52

2.4.2	Méthode de Nelder-Mead	53
2.4.3	Détermination des paramètres de l'isotherme de fixation des chlorures à partir des profils de chlorures totaux	55
2.4.4	Détermination de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide à partir de la cinétique de séchage	59
2.5	Conclusion	61
3	Propriétés des bétons étudiés	63
3.1	Matériaux étudiés	63
3.2	Caractéristiques des matériaux étudiés	65
3.2.1	Mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente	65
3.2.2	Etude de la répartition porale par porosimétrie par intrusion de mercure	66
3.2.3	Mesure de la résistivité électrique	70
3.2.4	Mesure du coefficient de diffusion apparent à partir d'essais de migration en régime non stationnaire	73
3.2.5	Estimation de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide	77
3.2.6	Discussion et conclusion	80
4	Diffusion des chlorures en milieu saturé et validation du modèle de transport de niveau II	83
4.1	Essais de diffusion (condition saturée)	84
4.1.1	Description de l'essai	84
4.1.2	Résultats et analyse	87
4.1.3	Détermination du coefficient de diffusion apparent des ions chlorure par la méthode ERF basée sur la deuxième loi de Fick	101
4.2	Détermination du coefficient de diffusion effectif et des paramètres de fixation des ions chlorure par analyse inverse	105
4.3	Validation du modèle de transport de niveau II (conditions saturées)	111

4.3.1	Prédiction des profils de concentration en chlorures et des isothermes de fixation	111
4.3.2	Comparaison avec des résultats issus de la littérature sur mortier	124
4.3.3	Conclusion	125
4.4	Prédiction de la durée de vie d'un élément en béton armé à partir de données <i>in situ</i>	126
4.4.1	Recueil de données <i>in situ</i> portant sur la pénétration des chlorures	126
4.4.2	Méthodologie utilisée pour l'estimation de la durée de vie . . .	126
4.4.3	Estimation des paramètres de transport et prédiction de la durée de vie par le modèle de transport de niveau II	127
4.4.4	Conclusion	128
5	Imbibition et séchage de matériaux éventuellement carbonatés / validation du modèle de niveau IV	131
5.1	Essai d'imbibition et de séchage sur des matériaux carbonatés et non carbonatés	131
5.1.1	Protocole d'essai d'imbibition-séchage	132
5.1.2	Résultats et analyse	137
5.2	Simulation des transports hydrique et ionique - Influence de la carbonatation sur les propriétés de transport	148
5.2.1	Données d'entrée nécessaires pour l'analyse inverse	148
5.2.2	Simulation des transferts hydriques pendant le séchage à la suite d'une imbibition avec de l'eau pure au sein des éprouvettes	149
5.2.3	Simulation des essais d'imbibition avec la solution chlorée à travers un béton partiellement carbonaté	154
5.3	Conclusion	161
6	Conclusion générale et perspectives	163
6.1	Originalités	163
6.2	Conclusion sur les études menées	164

6.2.1	Raffinement des modèles	164
6.2.2	Identification des propriétés de transport des matériaux	165
6.2.3	Validation des modèles	165
6.3	Perspectives	168
Bibliographie		171
A Indicateurs de durabilité		185
B Algorithme de Nelder-Mead		187
B.1	Mise en œuvre de l'algorithme de Nelder-Mead	187
B.2	Algorithme de Nelder-Mead pour trois variables	189
C Evolution de la résistance mécanique à la compression des bétons étudiés au cours du temps		195
D Mesure de la perméabilité apparente aux gaz K_a et détermination de la perméabilité intrinsèque K_g		197
D.1	Protocole de mesure	197
D.2	Résultats et analyses	199
D.2.1	Evolution de la perméabilité au gaz en fonction du taux de saturation de matériau	200
E Protocole pour le dosage des chlorures totaux et libres		203
E.1	Mise en solution de chlorures totaux	203
E.2	Mise en solution de chlorures libres	203
E.3	Dosage des chlorures extraits	204
F Estimation de la durée de vie d'un élément en béton armé à partir du coefficient apparent de diffusion		207
G Principe de la gammadensimétrie		209

Principales notations et abréviations

TERMES EN LETTRE GRECQUES

α et β	Paramètres pour l'isotherme de fixation de type Langmuir [-]
α	Dégré d'hydratation du ciment [-]
β	Constante de Klinkenberg [-]
ϕ	Porosité accessible à l'eau [-]
φ_{Na_2O}	Fraction massique de Na_2O du ciment [$g \cdot g^{-1}$ ciment]
ψ	Potentiel électrique [V]
μ et γ	Paramètres pour l'isotherme de fixation de type Freundlich
μ	Coefficient d'absorption massique caractéristique du matériau
η_l	Viscosité dynamique de l'eau liquide [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]
η_g	Viscosité dynamique du gaz [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]
τ	Tortuosité
ρ	Résistivité électrique du béton saturé à l'eau [$\Omega \cdot m$]
ρ_a	Masse volumique de l'air sec [$g \cdot m^{-3}$]
ρ_e	Densité volumique de charge électrique [$C \cdot m^{-1}$]
ρ_l	Masse volumique d'un liquide [$g \cdot m^{-3}$]
ρ_s	Masse volumique apparente du matériau sec [$g \cdot m^{-3}$]
ρ_v	Masse volumique de la vapeur d'eau [$g \cdot m^{-3}$]
ε_0	Permittivité du vide [$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$]
ε_r	Permittivité relative dans l'eau [$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$]

INDICES

l	Phase liquide
g	Phase gazeuse
w	Eau liquide
a	Air sec
v	Vapeur d'eau
i	Ion

LETTRES LATINES

a_w	Activité de l'eau dans la phase liquide
C	Masse de ciment par m^3 de béton [$kg \cdot m^{-3}$ béton]
C_3A	Aluminate tricalcique
C_4AF	Aluminate-ferrite tétracalcique
$C-S-H$	Silicate de calcium hydraté
c_i	Concentration en ions i dans la solution [$mol \cdot m^{-3}$]
$c_{Cl,tot}$	Quantité totale de chlorure [$mol \cdot m^{-3}$ béton]
$c_{Cl,lib}$	Quantité des ions chlorure libres dans la solution interstitielle [$mol \cdot m^{-3}$]

c_i	Concentration en ion i [mol.m^{-3}]
c_w	Concentration en molécules d'eau dans la solution interstitielle [mol.m^{-3}]
D_{va}	Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
D_i	Coefficient de diffusion effectif de l'ion i dans le béton [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
D_i^0	Coefficient de diffusion à dilution infinie de l'espèce ionique i [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
erf^{-1}	Inverse de la fonction erreur
F	Constante de Faraday (96485,3) [C.mol^{-1}]
$f(\phi, S_l)$	Facteur de résistance [-]
HR	Humidité relative [-]
I	Force ionique [mol.kg^{-1}]
J_i	Flux molaire diffusif pour l'ion i [$\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
K_l, K_g	Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz [m^2]
k_{rl}, k_{rg}	Perméabilité relative de phase liquide et de phase gazeuse [-]
M	Masse molaire [g.mol^{-1}]
m_{CSH}	Teneur massique de la phase solide $C-S-H$ [g.L^{-1} béton]
N_{CSH}	Teneur en $C-S-H$ [mol.m^{-3} béton]
N_{C_3A}	Teneur en C_3A [mol.m^{-3} béton]
n_α	Contenu molaire de l'atome α [mol]
n_q	Quantité totale des électrons [C]
p_c	Pression capillaire [Pa]
p_g, p_l	Pression du gaz et de la phase liquide [Pa]
p_v	Pression de vapeur [Pa]
R	Constante des gaz parfaits (8,3143) [$\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$]
R_{Na}, R_K	Ratios de distribution pour le sodium et le potassium [mL.g^{-1}]
R^2	Coefficients de corrélation [-]
S_l	Taux de saturation liquide [-]
s_{Cl}	Quantité de chlorure lié dans les phases solides [mol.m^{-3} béton]
s_{Cl}^P	Quantité de chlorure lié due à l'adsorption sur $C-S-H$ [mol.m^{-3} béton]
s_{Na}, s_K	Quantité des alcalins fixés par unité de matériau [mmol.L^{-1} béton]
T	Température [K]
t_0	Temps caractéristique de retardement [s]
v_g, v_l	Flux advectif de phase gazeuse et de phase liquide [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
w	Masse d'eau liquide dans le matériau par unité de volume [kg.m^{-3}]
w_k	Flux molaire de l'espèce k ($k = w, a, v, i$) [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
w_q	Courant électrique [A]
z_i	Valence de l'espèce ionique i

Introduction Générale

0.1 Contexte du développement durable

Après l'eau, le béton est le matériau le plus consommé dans le monde [1]. Le béton représente 90 % [2] du marché de la construction. Dans un contexte de développement durable, l'utilisation du matériau cimentaire est à l'origine à la fois d'une consommation accrue de matières premières et de l'émission de CO_2 due à la fabrication du ciment, ce qui présente 5 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre [1]. Le CO_2 émis pendant la production de ciment a deux origines : les combustibles utilisés pour cuire les matières premières et la décomposition du calcaire sous l'effet de la chaleur en CaO et CO_2 (la décarbonatation). L'optimisation et la réduction de l'utilisation des matériaux cimentaires devient donc un enjeu primordial pour la réduction des gaz à effet de serre dans le secteur de la construction.

En premier lieu, l'optimisation de l'utilisation des matériaux cimentaires dans le contexte de développement durable concerne principalement le management de la durée de vie des ouvrages de génie civil et du bâtiment, qui nous permet de ce seul fait d'assurer la compétitivité économique. L'investissement nécessaire et le coût ultérieur de fonctionnement de l'ouvrage font partie des équations difficiles à résoudre. Le coût de maintenance représente 1 % par an du coût de l'investissement global d'un ouvrage [3]. L'estimation de la durée de vie résiduelle et la maintenance des ouvrages existants correspondent donc à des préoccupations de plus en plus pressantes des maîtres d'ouvrage ; et ceci tant pour augmenter leur durée de vie que pour leur assurer un fonctionnement en toute sécurité et éviter ainsi tout risque de défaillance. Dans les projets de nouvelles constructions, ces préoccupations sont très présentes et il est fréquemment demandé une garantie pour des durées de vie très élevées même pour les bâtiments. Le viaduc de Millau fait partie des ouvrages à durée de vie élevé de 120 ans, en comparaison à un bâtiment qui est en général prévu pour durer 50 ans au maximum selon la norme EN 1990 (Eurocode 0) [4]. La durée de vie prévue de l'ouvrage devient donc le paramètre clef de la gestion des investissements. Concrètement, sa durée de vie doit être prise en compte dans la phase de conception pour des nouveaux ouvrages en face d'un environnement agressif, ainsi que dans la phase de maintenance et de réparation des ouvrages existants.

En second lieu, la diminution au stade de l'utilisation de ciment peut être réalisée par la substitution d'additions minérales au ciment. Les additions participent à

des réactions d'hydratation ou des réactions pouzzolaniques. Ces additions sont généralement des sous-produits industriels comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux et les fumées de silice. Certaines de ces additions comme les cendres volantes sont des déchets des centrales thermiques et sont dangereuses pour l'environnement. Ce mode de remplacement nous permet donc, d'une part, de diminuer la quantité de ciment utilisé et de réduire l'importance de l'émission de CO_2 émise pendant la décarbonatation, d'autre part, de donner une valeur à des déchets industriels et de minimiser leurs impacts sur l'environnement en les recyclant.

0.2 Problématique

0.2.1 Durabilité des bétons armés

En plus des aspects mécaniques, la durée de vie d'un ouvrage en béton armé est fortement liée à la durabilité de l'association béton/armature, autrement dit, la capacité de résister aux attaques physico-chimiques conduisant à la défaillance des matériaux et donc de la structure. Trois familles de mécanismes de dégradation des bétons peuvent être distinguées [5]. La première correspond à la corrosion des armatures. La corrosion est induite par carbonatation et par pénétration des chlorures. L'expansion des produits de corrosion conduit à l'éclatement du béton d'enrobage. La deuxième famille se rapporte au mécanisme de dissolution des hydrates laquelle conduit à la perte d'alcalinité et à la baisse de la résistance (lixiviation). Le phénomène concerne essentiellement les ouvrages en béton en contact avec l'eau douce. La troisième famille est associée aux phénomènes de gonflement, tels que les réactions alcali-granat et des réactions sulfatiques internes, lesquelles conduisent aussi à l'expansion et l'éclatement des bétons. Ces phénomènes sont rencontrés dans les ouvrages d'art au cours des 20 dernières années [2].

0.2.2 Prédiction de la durée de vie d'un ouvrage en béton armé vis-à-vis de la corrosion

Durant la vie d'une structure en béton armé, on peut distinguer deux périodes : une période d'initiation et une période de propagation [6] (cf. figure 1). La durée de la première période est déterminée par la vitesse de neutralisation du béton d'enrobage ou la vitesse de pénétration de substances agressives telles que les ions chlorure à travers l'enrobage. Lorsque la concentration en ions chlorure au niveau de la barre d'acier est suffisamment importante, la période de propagation commence, puis l'acier se corrode au point que la section des aciers soit inférieure à une valeur acceptable [7]. La durée de vie de la structure est définie comme la période entre la mise en service de l'ouvrage et l'incubation de la corrosion des armatures.

En ce qui concerne la corrosion induite par les ions chlorure, le but de la re-

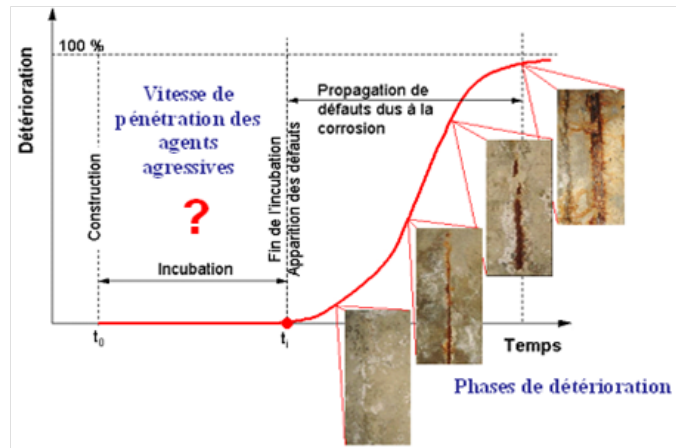


FIGURE 1 – Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps [6] [8]

cherche est de développer des techniques pour définir le temps nécessaire pour que la concentration des ions chlorure atteigne le seuil à partir duquel la corrosion des armatures apparaît, pour optimiser l'épaisseur d'enrobage, ainsi que pour choisir un ciment résistant aux chlorures et une formulation assurant une faible perméabilité. Dans toutes ces problématiques, les mécanismes de transport des chlorures doivent être étudiés et modélisés. Ceux-ci dépendent de la microstructure, de la composition chimique du matériau ainsi que des interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire. La capacité de fixation des ions chlorure par les constituants de la matrice cimentaire est un facteur primordial dans les cinétiques de transport.

0.2.3 Modélisation du transport des ions chlorure dans les bétons

Afin d'évaluer la durabilité d'un matériau et de prédire la durée de vie d'un ouvrage, des modèles décrivant les phénomènes de transport des agents agressifs sont donc nécessaires.

Depuis une dizaine d'années, des approches performantielles [9] [10] [11] [12] ont été développées pour évaluer la durabilité des bétons. Outre des modèles classiques qui prennent en compte uniquement l'ion chlorure, des modèles multi-espèces de transport [13] [14] [15] [16] ont été beaucoup étudiés, tel que le modèle multi-niveaux développé au sein de l'IFSTTAR [8].

Cependant, des études plus profondes sont envisagées, d'une part, pour mieux comprendre les mécanismes complexes de transport des espèces dans les matériaux cimentaires (par exemple l'influence de la carbonatation sur la pénétration des ions chlorure), d'autre part, pour mettre en évidence la pertinence des modèles. En même temps, des techniques efficaces pour déterminer et évaluer les propriétés de trans-

port des matériaux font également l'objet des études à suivre, afin de répondre aux besoins des applications industrielles.

0.3 Objectifs et stratégie de la thèse

Dans le cadre de l'opération de recherche de l'IFSTTAR *Approche performante et probabiliste de la durée de vie des ouvrages en béton armé*, la thèse porte sur la modélisation du transport couplé ions-humidité pour des bétons éventuellement carbonatés, mis en contact avec des environnements contenant des chlorures, dans des conditions saturées ou partiellement saturées.

En plus des matériaux classiques à base de CEMI, des bétons formulés avec de fortes teneurs en additions minérales (cendres volantes et laitiers) font aussi partie de l'étude.

Cette thèse s'appuie sur des travaux réalisés antérieurement à l'IFSTTAR, telles que les études sur la pénétration des chlorures [8], sur la carbonatation [17] et sur les transferts hydriques [18]. Les fruits des recherches permettent de construire progressivement une plate-forme numérique afin de disposer d'une approche globale pour calculer la durée de vie des ouvrages en béton.

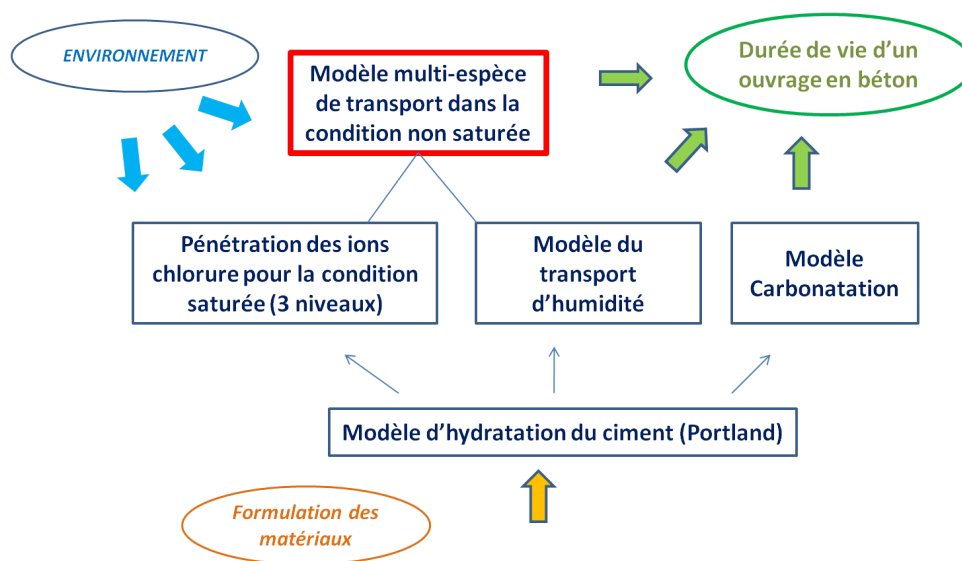


FIGURE 2 – Plateforme de modélisation de l'IFSTTAR pour le transport des multi-espèces dans les matériaux cimentaires.

Les objectifs de la thèse sont, dans un premier temps, de raffiner les modèles existants et de les coupler, afin de tenir compte des interactions complexes entre les ions et la matrice cimentaire, et des transferts hydriques, etc., Tout ceci est en vue de développer un outil d'ingénierie prédictif servant à sélectionner des formules de béton pour un ouvrage d'art en fonction d'un environnement donné. De plus, la

conception d'un outil numérique pour des recherches scientifiques approfondies sur les mécanismes mis en jeu figure parmi les objectifs de ce travail de thèse. Dans un second temps, la thèse vise à proposer des méthodes de détermination des données d'entrée des modèles (les indicateurs de durabilité) et une validation robuste des modèles à partir d'une campagne expérimentale adaptée, y compris des matériaux sains et éventuellement carbonatés.

Les études porteront plus particulièrement sur les points suivants :

- Raffinement des modèles pour prendre en compte les interactions chimiques, dans le cadre des échanges entre les ions chlorure et les phases hydratées, dans le cas où la matrice serait carbonatée, et notamment pour des matrices contenant des cendres volantes ou des laitiers.
- Raffinement des modèles sur le plan des lois de transport notamment dans le cas où les transferts hydriques devraient être pris en compte afin de pouvoir décrire le couplage des transports ionique et hydrique.
- Identification des propriétés de transport (données d'entrée du modèle) de différents bétons étudiés par mesure directe et par analyse inverse d'essai de laboratoire et d'essai *in situ*, afin d'alimenter les modèles.
- Validation des modèles par la comparaison entre les profils numériques et les données expérimentales. Les profils (concentration en ions, teneur en eau, etc.) obtenus lors d'essais de diffusion ou d'imbibition des ions chlorure seront confrontés avec les données de sortie des modèles.

Les études se sont déroulées par des travaux numériques et des travaux expérimentaux (cf. figure 3).

Les mesures des propriétés des bétons permettent d'identifier les données d'entrée qui sont nécessaires pour les simulations numériques. Les mesures de témoins de durée de vie (profils de pénétration au cours d'essai de diffusion et essais d'imbibition-séchage) offrent la possibilité d'identifier des paramètres de transport par l'analyse inverse, et d'autre part, de valider les données de sortie du modèle en comparant les résultats numérique avec les résultats expérimentaux.

La plate-forme numérique (les modèles) constituera à la fois un outil prédictif utile pour l'ingénieur et le concepteur et dans le cadre d'expertises, et à la fois un outil numérique servant à la recherche, indispensable pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. A l'aide des essais témoins de durée de vie, les indicateurs de durabilité pourraient être déterminés par analyse inverse. Grâce à cette modélisation, il sera ainsi possible de concevoir des bétons pour une durabilité prédéfinie, en agissant non seulement sur l'aspect barrière physique (donc notamment sur le rapport E/C, via les propriétés de transport afin de réduire ϕ , D_{eff} ou K_l), mais également sur la chimie du matériau (composition du ciment, teneur et composition de différentes additions minérales etc., via les interactions fluide-matrice afin de freiner la pénétration des ions chlorure).

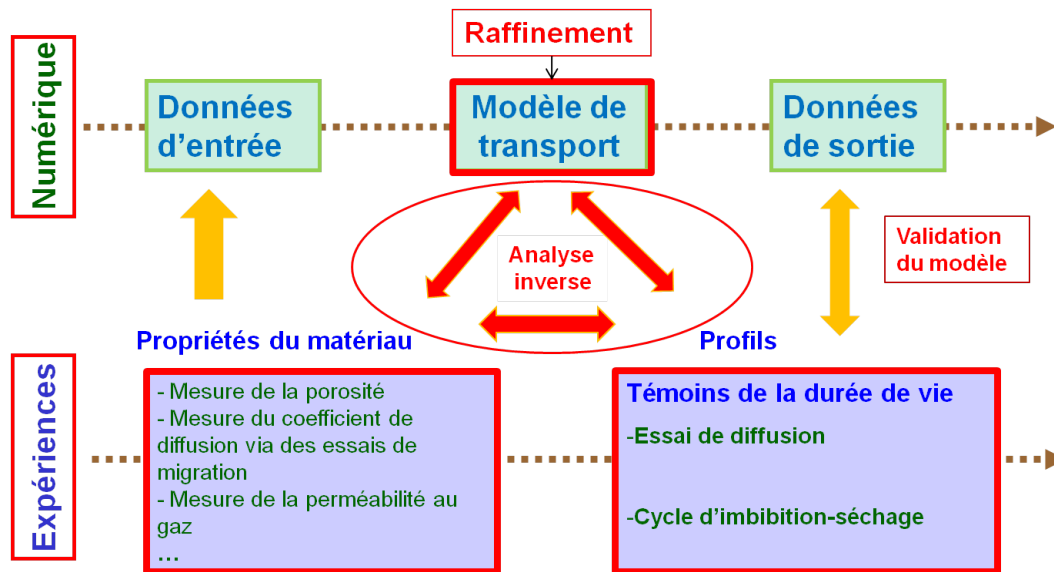


FIGURE 3 – Intervention entre les travaux expérimentaux et les études numériques.

0.4 Organisation générale du mémoire de thèse

Ce mémoire comporte six chapitres : le premier présente un état des lieux sur la pénétration des ions chlorure dans des matériaux cimentaires. Le second chapitre décrit les modèles numériques pour le transport des ions chlorure en conditions saturée et non saturée. Le troisième chapitre donne des détails des techniques et des résultats d'identification des propriétés de transport des matériaux étudiés. Les deux derniers chapitres portent sur la validation des modèles en condition saturée (quatrième chapitre) et en condition non saturée (cinquième chapitre). L'influence de la carbonatation sur la pénétration de chlorure est également étudiée dans le cinquième chapitre. Le dernier chapitre est consacré à la conclusion générale et les perspectives.

Le chapitre 1 consiste en une étude bibliographique portant sur les phénomènes de transport dans les bétons, tels que la diffusion des ions chlorure, les interactions ions-matrice dans un milieu saturé, et le transfert hydrique à coupler dans le cas d'une condition non saturée. Des différentes approches de modélisation sont introduites. L'influence des additions minérales et l'influence de la carbonatation sur la microstructure, sur des propriétés des matériaux cimentaire, ainsi que sur le transport des ions chlorure sont également présentées.

Le chapitre 2 précise les détails des modèles de transport multi-espèce dans les matériaux poreux, qui sont utilisés et raffinés. Ce chapitre contient trois sections. La première section présente le modèle sur la pénétration des ions chlorure en condition saturée (modèle niveau II). L'équation de Nernst-Planck est utilisée pour décrire l'électro-diffusion des ions. Différentes isothermes décrivant les interactions entre les ions (ions chlorure et alcalins) et la matrice d'hydrates sont introduites. La cinétique

de fixation des ions chlorure et l'influence des ions alcalins sur la pénétration des ions chlorure sont également étudiées. La deuxième section précise le transport de multiphases dans un milieu non saturé (modèle niveau IV). Le transport des ions est couplé avec les transferts hydriques. Des propriétés de transport dépendent du taux de saturation en eau liquide. La loi de Darcy généralisée est utilisée pour décrire l'advection des phases liquide et gazeuse, avec le couplage de transport des ions avec le transfert hydrique. L'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau est établi par l'extension de la loi de Kelvin. L'électro-diffusion et les interactions ions/matrice sont également prises en compte. La dernière section est consacrée à l'introduction d'une méthode d'analyse inverse pour déterminer des paramètres de transport. La mise en œuvre de l'algorithme de Nelder-Mead est présentée avec deux exemples d'applications.

Le chapitre 3 présente la caractérisation des propriétés des matériaux (bétons) étudiés. Les techniques expérimentales pour évaluer les propriétés des matériaux sont présentées, y compris la porosité accessible à l'eau, la résistivité, la distribution de la taille de pore, la perméabilité à l'eau liquide etc. Des paramètres mesurés serviront ensuite comme données d'entrée nécessaires aux modèles de transport.

Le chapitre 4 traite de la validation du modèle de transport en condition saturée. Ce chapitre comprend trois sections. La première d'entre elle présente une campagne d'essai de diffusion (témoins de durée de vie, en condition saturé) avec des solutions de différentes concentrations en ions chlorure et avec différentes durées d'exposition. La deuxième section concerne la détermination des paramètres de transport à partir des données expérimentales. Des coefficients apparents de diffusion sont obtenus à partir des profondeurs de pénétration par méthode *ERF*. Des coefficients effectifs de diffusion et des paramètres d'isotherme de fixation sont déterminés par analyse inverse avec le modèle de transport sous condition saturée. Dans la troisième section, des simulations prédictives sont réalisées afin de valider le modèle de transport de niveau II par la comparaison entre les profils prédictifs et les données d'expérience. Des études numériques sur un mortier et sur des données *in situ* sont également menées. Un exemple pour estimer la durée de vie d'un ouvrage en béton est illustré.

Le chapitre 5 est consacré à la validation du modèle de transport en condition non saturée. Les influences de la carbonatation sur les transports hydrique et ionique sont également étudiées. Ce chapitre consiste en deux sections. La première section décrit une campagne d'essai qui permet de réaliser des essais d'imbibition-séchage (témoins de durée de vie en condition non saturée), avec l'eau et avec une solution saline, sur les bétons sain, partiellement carbonaté et complètement carbonaté, afin d'identifier l'influence de la carbonatation sur le transport hydrique et le transport des ions dans le béton. L'évolution de profils hydriques pendant l'imbibition est enregistrée par gammadensimétrie et est exprimée par des profils de Boltzmann. Les profils de chlorures sont obtenus pour les essais d'imbibition avec une solution chlorée. La cinétique de perte de masse et l'évolution de profils hydriques pendant le séchage sont également mesurées. L'influence de la carbonatation est mise en accent grâce aux résultats des essais. Dans la deuxième section, un modèle de transport purement hydrique et le modèle de transport de niveau IV sont utilisés pour simuler

les transferts hydriques et le transport des ions. La perméabilité intrinsèque à liquide, pour les bétons sain et carbonaté, est déterminée à partir des profils de Boltzmann de saturation pendant l'imbibition, et à partir de la cinétique de la perte de masse pendant le séchage.

Les transports d'humidité et des ions au sein d'un béton partiellement carbonaté pendant l'imbibition sont ensuite simulés à l'aide du modèle de niveau IV. Les profils hydriques et les profils des ions chlorure sont prédits. Ces résultats numériques sont comparés avec des données expérimentales, afin de mettre en évidence la pertinence du modèle de transport.

Les résultats de fittage sur la perméabilité intrinsèque à liquide sont confrontés en comparant les résultats numériques prédictifs et expérimentaux sur les profils hydriques dans le béton partiellement carbonaté, ainsi que sur les profils des chlorures totaux et libres de chaque béton.

Les conclusions de ces travaux sont explicitées à la fin du mémoire. Leurs apports ainsi que leur originalité y sont exposés de façon synthétique et permettent d'envisager des perspectives de recherche approfondies.

Chapitre 1

Etat des lieux sur la pénétration des ions chlorure et sur la carbonatation

Ce chapitre consiste en une étude bibliographique sur les phénomènes de transport des ions chlorure dans les bétons ainsi que sur les différentes approches de modélisation déjà développées dans la littérature. L'influence des additions minérales et de la carbonatation sur la microstructure et les propriétés des matériaux cimentaires sont également présentées.

1.1 Ions chlorure et corrosion des armatures dans le béton armé

La pénétration des ions chlorure est une des origines de la corrosion prématurée des armatures métalliques et de l'écaillage des surfaces en béton. La provenance des chlorures est souvent extérieure : de l'eau de mer ou des sels utilisés fréquemment pour le déverglaçage des chaussées en hiver [19]. Les ions chlorure pénètrent dans le béton par diffusion ou par capillarité lors de phénomènes tels que le gel-dégel, le cycles de marées, etc. Lorsque la concentration d'ions chlorures est suffisamment importante au niveau de l'armature, le film passivant qui protège l'armature est détruit. Cette concentration limite est d'autant plus importante que la valeur du pH de la solution interstitielle est élevée. En outre, la destruction du film protecteur se produit localement sur les surfaces présentant des défauts. Ceci conduit à l'apparition de piqûres qui deviennent de petites anodes formant des piles électrochimiques de corrosion active. La figure 1.1 présente schématiquement le mécanisme de corrosion des aciers dans le béton en présence de chlorures [20] [21].

La corrosion des barres d'acier a principalement deux effets (cf. figure 1.2). Le premier effet réside dans le fait que les produits de corrosion occupent un volume plus

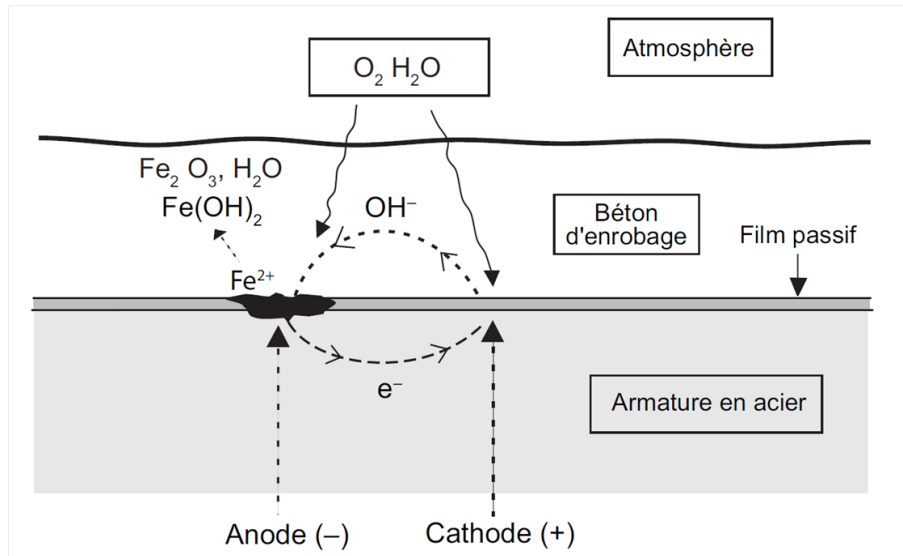


FIGURE 1.1 – Processus de corrosion dans le béton armé [20] [21]

grand que le volume initial de l'acier. La formation de la rouille exerce une pression interne dans le béton entraînant éventuellement une fissuration et un éclatement. En même temps, la fissuration du béton peut faciliter le transport des agents agressifs jusqu'au niveau de l'acier, qui résulte en une augmentation de la vitesse de corrosion [5]. Le deuxième effet est observé au niveau de la section de la barre d'acier. La progression de la corrosion réduit la section effective de la barre et donc diminue la résistance mécanique de celle-ci.

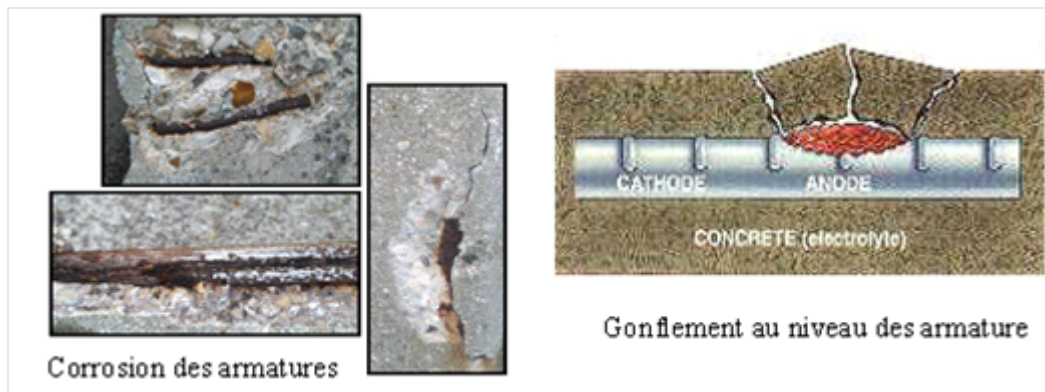


FIGURE 1.2 – Dégradation due à la corrosion des armatures [8]

1.2 Pénétration des ions chlorure dans des bétons

La pénétration des chlorures dépend des caractéristiques du matériau et des conditions climatiques subies (fréquence des cycles d'humidification/séchage, leur

amplitude, la température, etc.) En milieu saturé (dans le cas de structures immergées dans de l'eau de mer), les ions chlorure pénètrent dans le béton par diffusion, sous un gradient de concentration (entre la surface contenant des chlorures en grande quantité et le cœur qui en est exempt) [5]. Lorsque la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification/séchage (zone de marnage, exposition aux embruns ou aux sels de déverglaçage), les chlorures peuvent pénétrer dans le béton par absorption capillaire et migrer au travers de la phase liquide par advection au sein de la zone concernée par les cycles [22]. Dans ce cas, le transport des ions est couplé avec le transport d'humidité. D'une part, la pénétration des ions chlorures est largement accélérée par convection des phases liquides. L'humidification d'un matériau partiellement saturé avec une solution saline durant une journée peut faire pénétrer les chlorures plus profondément que ne le feraient plusieurs mois de diffusion en milieu saturé [8]. D'autre part, le transport des ions dans la solution interstitielle peut changer l'activité de l'eau [23] et modifier l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. Ce qui influe sur le transfert hydrique.

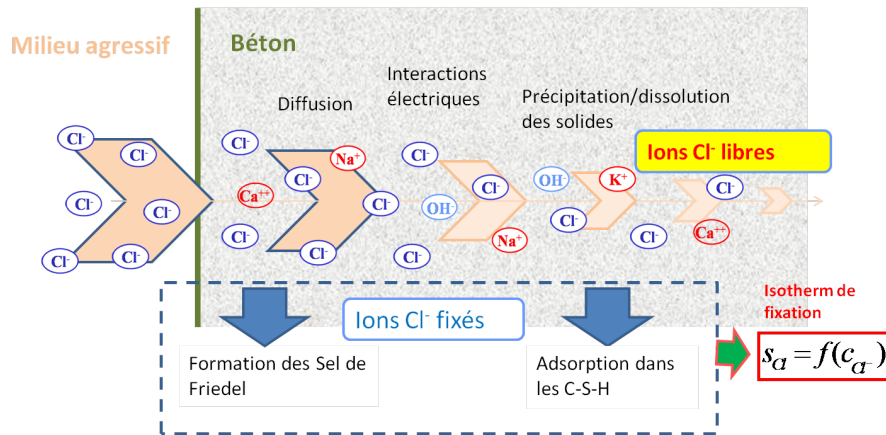


FIGURE 1.3 – Schématisation de la pénétration des ions chlorure dans un béton.

Les chlorures peuvent se présenter sous différents états dans la structure interne du béton [24] :

-les chlorures chimiquement liés (sel de Friedel par exemple) et physiquement liés par adsorption sur les *C-S-H* (échanges ioniques entre les ions OH^- et Cl^-).

-les chlorures libres (sous forme ionique et n'ayant pas réagi avec la matrice cimentaire) dans la solution interstitielle des pores.

La quantité totale de chlorure ($c_{Cl,tot}$, en $[mol.m^{-3} \text{ béton}]$) est exprimée par la somme de la quantité de chlorure lié (s_{Cl} $[mol.m^{-3} \text{ béton}]$) dans les phases solides et la quantité des chlorures libres dans la solution interstitielle (c_{Cl} , $[mol.m^{-3} \text{ solution}]$) :

$$c_{Cl,tot} = s_{Cl} + \phi c_{Cl} \quad (1.2.1)$$

avec ϕ la porosité du matériau.

Le mécanisme de transport des ions dépend donc des interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire. La capacité de fixation des ions chlorure par les constituants de la matrice cimentaire est un facteur primordial influençant la cinétique de transport des ions [25]. En effet, en plus de pouvoir modifier la micro-structure de la pâte de ciment, les réactions physico-chimiques entre les chlorures et les phases solides retardent la diffusion des ions chlorure et diminuent de ce fait la quantité des chlorures libres en solution pouvant atteindre les armatures.

1.2.1 Fixation des ions chlorure

Les hydrates du ciment ne sont pas inertes vis-à-vis des chlorures. Ils interagissent avec les ions de la solution interstitielle par des réactions physico-chimiques [26]. Des phénomènes d'interactions ions-matrice fixent une partie des ions chlorure. En conséquence, la fixation des ions par le matériau influence le transport ionique : une forte interaction avec le solide ralentit leur progression jusqu'aux armatures [27] [28]. Il existe deux manières de fixation [24] : une partie des chlorures peuvent se lier chimiquement avec des produits anhydres n'ayant pas réagi lors de la maturation afin de former de nouveaux composés à base de chlorures. En même temps, des chlorures peuvent être adsorbés physiquement sur la paroi des *C-S-H*.

Plusieurs chercheurs ont mis en évidence la tendance des chlorures à réagir avec les constituants du ciment pour donner une phase solide complexe à base de chlorure connu sous le nom de sel de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) [29]. Les interactions entre les chlorures et les constituants du ciment ont d'abord été attribuées à la phase de C_3A dans le ciment. Par la suite, d'autres études ont déterminé que la capacité de fixation de la pâte de ciment dépendait de la teneur total en aluminates, composé par le C_3A et le C_4AF [30]. En fait, la quantité de chlorures fixés augmente avec la teneur en C_3A du ciment mais à partir d'une certaine teneur, cette quantité n'évolue plus quelque soit la nature du ciment ou l'échéance considérée. Les observations expérimentales montrent que le facteur limitant le piégeage est la surface accessible du C_3A qui décroît au cours de l'hydratation [31].

Des travaux de recherche [32] [24] ont mis en avant la possibilité de liaisons entre les chlorures et les silicates de calcium hydratés (*C-S-H*). Ce phénomène provient d'une substitution ionique dans la structure du gel. Beaudoin et al. [32] affirment également que plus de 40% des chlorures ajoutés lors du gâchage du béton sont adsorbés dans le gel de *C-S-H*.

Les interactions sont habituellement décrites par une isotherme d'interaction qui exprime la quantité d'ions chlorure fixés à l'équilibre sur le solide en fonction de la quantité d'ions chlorure en solution. Cette relation est établie dans des conditions précises, notamment le *pH* et la température. L'isotherme d'interactions traduit globalement les différents effets de substitution ionique dans la matrice, de réactions chimiques et d'échanges ioniques à la surface des *C-S-H*.

Méthodes de détermination des isothermes de fixation

L'isotherme peut être obtenue par plusieurs méthodes expérimentales telle la méthode dite des *équilibres*, ou la méthode des *profils* [33] [34].

Dans la méthode des équilibres, la mesure des isothermes est effectuée par immersion de broyats de matériaux cimentaires dans une solution saline. Elle consiste à déterminer la quantité d'ions chlorure fixés à l'équilibre par des échantillons immergés dans des solutions de diverses concentrations [33]. Les concentrations de solution recommandées par [33] sont de 0, 0,05, 0,25, 0,5, 1 et 1,5 mol.L⁻¹ de NaCl. Il faut 1 - 2 semaines [25] pour que la fixation atteigne l'équilibre. Avec l'hypothèse que la diminution de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion est seulement le résultat de l'interaction chlorures/matrice, la quantité de chlorures fixés peut être obtenue par une mesure de concentration en chlorure dans la solution d'immersion à la fin de l'essai.

Dans la méthode dite des *profils*, des ions chlorure sont introduits par diffusion naturelle ou par migration sous champ électrique. Après essai, les profils de concentration en chlorures libres et totaux sont déterminés par dosage selon les modes opératoires proposés par [35] et [33]. La quantité de chlorures fixés est alors la différence entre les profils de chlorures totaux et libres. L'isotherme de fixation peut alors être tracée. Cette méthode s'apparente à une méthode dynamique de détermination de l'isotherme de fixation. Elle fait cependant l'hypothèse d'un équilibre local entre la matrice et les chlorures libres en tout point du matériau.

Isothermes semi-empiriques ou semi-analytique

En réalité, en l'absence d'une compréhension complète des phénomènes mis en jeu dans ces processus d'interactions physico-chimiques, les interactions ions-matrice sont souvent modélisées en calibrant les courbes de l'isotherme d'interaction. Ces isothermes sont souvent obtenues expérimentalement, dont les plus courantes sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

- Isotherme de Freundlich

$$s_{Cl} = \mu c_{Cl}^{\gamma} \quad (1.2.2)$$

où s_{Cl} [mol.m⁻³ béton] est la quantité de chlorures liés dans les phases solides, c_{Cl} , [mol.m⁻³ solution] est la concentration des ions chlorure libres dans la solution de pore. μ et γ sont des coefficients empiriques [-].

Cette relation est souvent utilisée pour décrire des isothermes, car elle permet d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales.

- Isotherme de Langmuir

$$s_{Cl} = \frac{\alpha c_{Cl^-}}{1 + \beta c_{Cl^-}} \quad (1.2.3)$$

où α [-] et β [-] sont des coefficients empiriques. Cette relation décrit une adsorption sur des sites de surface qui possèdent la même énergie d'adsorption. La réaction concerne des sites localisés et n'introduit pas d'interactions entre les ions adsorbés.

Tang [25] indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m^{-3} tandis que l'isotherme de Langmuir est meilleure pour des concentrations inférieures à 50 mol.m^{-3} . Selon Bigas [14], l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à basses concentrations en chlorures ($\leq 560 \text{ mol.m}^{-3}$) et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations plus élevées ($> 560 \text{ mol.m}^{-3}$).

Isothermes à base de la théorie de double couche

- Adsorption physique des ions chlorure sur les *C-S-H*

L'adsorption physique des ions chlorure à la surface des *C-S-H* peut être expliquée par la théorie de la double couche [36] [37].

Le gel de *C-S-H* est le siège d'une adsorption physico-chimique des ions chlorure ainsi qu'un piégeage au sein des feuillets de *C-S-H* [38]. L'adsorption, possédant une faible énergie d'activation et une faible chaleur de réaction, est très facilement réversible [39]. Les ions chlorure intercalés dans les feuillets sont probablement beaucoup plus fortement liés.

Les ions Na^+ forment au niveau des sites SiO_4 une couche condensée (couche interne de Stern) à forte densité de charge qui est due à la nature très fragmentaire des *C-S-H*. La compensation électrique est assurée à la fois par les SiO_4 et, en moindre proportion, par une couche rigide externe formée majoritairement d'anions OH^- et de Cl^- . Cette couche externe est moins rigide, ce qui permet les échanges ioniques dans la solution (cf. figure 1.4). L'adsorption des ions chlorure sur les *C-S-H* peut donc être expliquée par un mécanisme d'échange entre un ion Cl^- de la solution interstitielle et un ion OH^- des feuillets de *C-S-H*.

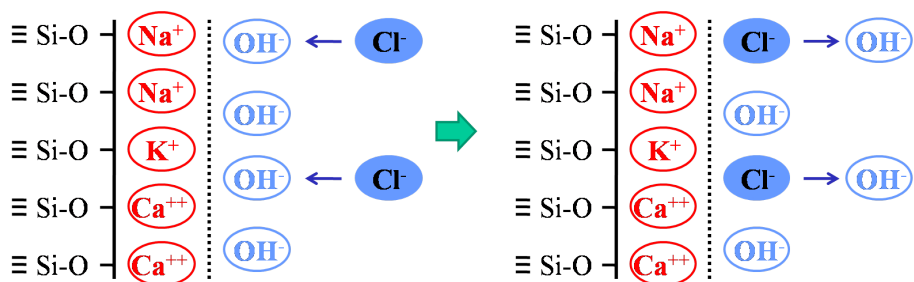


FIGURE 1.4 – Echange des ions selon la théorie de la double couche.

La quantité d'ions OH^- échangeable avec les ions de Cl^- dépend du nombre total de sites disponibles, ou autrement dit, la quantité de $C-S-H$ et de OH^- fixés sur les $C-S-H$ dans la pâte de ciment hydratée. A partir de cette théorie d'échange ionique (en combinant des équations pour décrire la constante d'équilibre des ions et la capacité d'échange des ions), on peut obtenir l'équation suivante :

$$s_{Cl}^p = \frac{\alpha c_{Cl^-}}{c_{OH^-} + \beta c_{Cl^-}} N_{CSH} \quad (1.2.4)$$

s_{Cl}^p [mol.m⁻³ béton] est la quantité de chlorures liés due à l'adsorption physique sur les $C-S-H$. N_{CSH} est la teneur en $C-S-H$ [mol.m⁻³ béton]. α et β sont des paramètres adimensionnels qui ne dépendent que des propriétés intrinsèques des $C-S-H$. Les valeurs de α et β sont de 0,11 et 0,4 pour des bétons à base du ciment CEM I. Ces valeurs sont obtenues par analyse inverse à l'aide du modèle de niveau II [40] (cf. section 2.4.3).

Cette approche est basée selon l'hypothèse que la capacité d'échange des $C-S-H$ demeure constante. Les études dans la littérature ont néanmoins suggéré que les interactions entre les ions et le $C-S-H$ dépendent du rapport C/S des $C-S-H$ et également de la composition de la solution interstitielle [32].

- Prise en compte de la fixation des ions chlorure par formation de sels de Friedel

Un modèle simplifié a été proposé pour expliquer l'immobilisation des ions chlorure par la traduction de la coexistence des deux types de fixation, celle liée à la formation de sel de Friedel et celle liée à l'adsorption sur les feuillettes de $C-S-H$. Pour prendre en compte la contribution du C_4AF à la formation du sel de Friedel, on utilise le concept de quantité de C_3A équivalent qui est défini par l'équation suivante :

$$N_{C_3A}^{eq} = N_{C_3A} + 0,5N_{C_4AF} \quad (1.2.5)$$

Le facteur 0,5 est dû au fait que le C_3A est moins réactif que le C_4AF et que l'hydratation de C_4AF est très lente [41]. La quantité de sel du Friedel est exprimée par l'équation suivante :

$$s_{SF} = \delta N_{C_3A}^{eq} \quad (1.2.6)$$

δ a été identifié comme étant proche de 2 d'après plusieurs études [42] [43].

Les teneurs en $C-S-H$ et C_3A résiduelles peuvent être déterminées à l'aide d'un modèle d'hydratation du ciment Portland, par exemple celui dans [17]. Les concentrations des ions dans la solution interstitielle sont calculées à partir de ce modèle d'hydratation.

L'ensemble des phénomènes de fixation des ions chlorure est donc exprimé par l'équation (1.2.7), noté isotherme DL, qui est fondée sur la théorie de la double

couche combinée avec les réactions chimiques à l'origine de la formation des sels de Friedel [42].

$$s_{Cl} = \frac{\alpha c_{Cl^-}}{c_{OH^-} + \beta c_{Cl^-}} N_{CSH} + 2 [N_{C_3A} + 0,5N_{C_4AF}] \quad (1.2.7)$$

1.3 Différentes approches de modélisation de la pénétration des ions chlorure

1.3.1 Condition saturée

Le transfert des ions dans un milieu poreux tel qu'un béton peut être décrit mathématiquement par des équations de dérivées partielles en espace et en temps. Trois approches principales existent pour décrire le transport en condition saturée [8] :

Approche basée sur les lois de Fick

Ce type d'approche tient seulement compte du transport des ions chlorure par diffusion à l'aide des première et seconde lois de Fick (cf. section 1.3.1), telles que le modèle de Erfc de Collepardi *et al.* [44], le modèle présenté par Andrade [45], le modèle ClinConc proposé par Tang et Nilsson [46] [47] ; le modèle DuraCrete [48], le modèle Hetek [49] etc.. Les interactions entre les ions et la matrice (fixation des ions chlorure)[25] sont prises en compte. L'effet de la température est prise en compte dans certains modèles [50] [51]. Dans cette approche, les ions sont considérés comme des particules non chargées - n'interagissant pas entre elles. Une autre hypothèse de cette approche est que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué sans tenir compte des effets de l'activité chimique.

- **Première loi de Fick**

L'approche classique pour décrire le flux d'une solution dans un milieu poreux est d'abord fondée sur la première loi de Fick (l'équation (1.3.1)) :

$$J_{Cl} = -D_{eff} \frac{\partial c_{Cl}}{\partial x} \quad (1.3.1)$$

J_{Cl} est le flux effectif [mol.m⁻².s⁻¹] et D_{eff} le coefficient de diffusion effectif [m².s⁻¹]. c_{Cl} est la concentration en ions chlorure dans la solution [mol.m⁻³ solution], et x est la position [m]. Le signe négatif indiquant que le flux est dirigé dans la direction des faibles concentrations.

L'application de la première loi de Fick nécessite deux hypothèses : la solution est idéale (infiniment diluée) et les espèces chimiques sont considérées comme des

particules électriquement neutres. Cependant, en réalité, la solution interstitielle dans les matériaux cimentaires est normalement basique ($pH = 13,5$) et concentrée en ions, surtout quand le matériau est dans des conditions non saturées. De plus, les particules des ions subissent des forces de répulsion ou d'attraction électroniques. Ces aspects sont pris en compte par l'équation de Nernst-Planck avec une description plus complète, qui sera présentée dans le chapitre suivant (voir l'équation 2.1.3).

• **Deuxième loi de Fick**

L'équation de conservation est décrite de la manière suivante (l'équation 1.3.2) :

$$\frac{\partial c_{Cl,tot}}{\partial t} = \frac{\partial J_{Cl}}{\partial x} \quad (1.3.2)$$

Avec l'équation 1.2.1 et l'équation 1.3.1, l'équation de conservation devient :

$$\frac{\partial c_{Cl}}{\partial t} \left(\frac{\partial s_{Cl}}{\partial c_{Cl}} + \phi \right) = -D_{eff} \frac{\partial^2 c_{Cl}}{\partial x^2} \quad (1.3.3)$$

Nous pouvons déduire ensuite :

$$\frac{\partial c_{Cl}}{\partial t} = -\frac{D_{eff}}{\frac{\partial s_{Cl}}{\partial c_{Cl}} + \phi} \frac{\partial^2 c_{Cl}}{\partial x^2} = -D_{app} \frac{\partial^2 c_{Cl}}{\partial x^2} \quad (1.3.4)$$

Nous avons ainsi obtenu la seconde loi de Fick (l'équation 1.3.4), qui fait apparaître le coefficient de diffusion apparent D_{app} [$m^2.s^{-1}$]. D_{app} dépend du coefficient de diffusion effectif D_{eff} et la relation entre s_{Cl} et c_{Cl} , connu comme l'isotherme de fixation (cf. section 1.2.1). D_{app} n'est donc pas linéaire mais dépend de la concentration en chlorures libres.

Approche multi-espèces

Pour l'approche multi-espèces, de nombreux modèles ont été développés, tels que le modèle MsDiff proposé par Truc *et al.* [16] [52], le modèle STADUM proposé par Marchand et Samson [53] [54], le modèle de transport de l'IFSTTAR [8], ainsi que les modèles développés par Li et Page [15], par Bigas [14], par Masi *et al.* [13], etc.. Ces modèles prennent en compte les interactions électriques (par l'équation de Nernst-Planck) entre les espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion des ions chlorure. Cette approche ne décrit pas en détail le mécanisme des interactions entre les ions et la matrice. Ce dernier aspect peut être pris en compte grâce à une relation décrivant globalement les interactions, comme les isothermes de fixation des ions chlorure ou des ions alcalins.

Les détails de cette approche seront développés dans le chapitre 2, où nous présenterons le modèle de transport de l'IFSTTAR.

Approche géochimique

Des approches de type géochimique [55] sont initialement développées pour le génie minier et le stockage en milieu géologique des déchets radioactifs. Des réactions entre les espèces ioniques avec des phases minérales existantes dans le milieu sont prises en compte par des équilibres géochimiques. Les interactions chimiques sont décrites thermo-chimiquement par une succession de réactions de dissolution des hydrates ou des anhydres et de précipitation de sels. La prise en compte de la rétroaction de la chimie (dissolution-précipitation) sur le transport tel que la modification de la porosité est possible. Planel [56] a étudié la dégradation de la pâte de ciment en milieu sulfaté à l'aide du code de géochimie-transport HYTEC. Guillon [57] a utilisé le code PHREEQC pour modéliser le phénomène de lixiviation des pâtes de ciment.

1.3.2 Condition non saturée

D'autres approches moins nombreuses décrivent le transport des ions chlorure en condition non saturée. Certaines de ces approches ont simplifiées le couplage des transferts hydriques/transport d'ions en utilisant les lois de Fick, et ne prennent pas en compte que les ions chlorure [58] [59]. Des approches plus sophistiquées ont été aussi développées en considérant l'advection des phases liquides et gazeuses, les transports diffusifs [60] [61] [62], et les effets de dissolution/précipitation des phases solides comme le modèle STADUM de Marchand et Samson [53] [54]. L'influence de la présence des ions dans les solutions sur le transfert hydrique ont également été prise en compte dans le modèle de Nguyen [8].

1.4 Plate-forme numérique de modélisation multi-espèces et multi-niveaux

Une plate-forme numérique multi-niveaux a été développée au sein de l'IFSTTAR. Elle comporte quatre niveaux de modélisation suivant la précision requise et en fonction de la disponibilité des données d'entrée.

Niveau I (modèle mono-ionique en condition saturée) :

C'est un modèle simple qui ne comprend que les chlorures et qui est basé sur la diffusion (en solution très diluée) selon les première et seconde lois de Fick. La fixation des chlorure est décrite globalement par une isotherme (c'est-à-dire une

relation entre la teneur en chlorures fixés et la concentration en chlorures libres) [42]. Ce modèle ne nécessite qu'un nombre très limité de données (indicateurs de durabilité principaux comme la porosité accessible à l'eau ϕ , le coefficient effectif de diffusion des ions chlorure D_{eff} , et des paramètres secondaires tels que les caractéristiques de l'isotherme de fixation). Pour obtenir une cohérence satisfaisante entre les expériences et les résultats de simulation, il faut introduire une dépendance de D_{eff} en fonction de la concentration en chlorures libres [63].

Niveau II (modèle multi-espèces en condition saturée, cf. section 2.1) :

Pour le niveau II, quatre espèces ioniques (Cl^- , OH^- , Na^+ et K^+) sont prises en compte, ainsi que leurs interactions électrostatiques et leur influence sur le transport des chlorures. Les interactions électriques sont introduites à partir de l'équation de Nernst-Planck [64], qui prend en compte le potentiel électrique local. L'équation de Poisson est résolue par la condition d'électroneutralité [65]. Au niveau de l'isotherme de fixation des ions chlorure, il est possible de prendre en compte l'influence de la concentration en OH^- sur les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire.

Niveau III (modèle avancé en condition saturée) : Le modèle niveau III [8] consiste en des modélisations plus sophistiquées en condition saturée. Ce modèle prend en compte en plus des ions, la dissolution et la précipitation de différentes phases solides. Ce niveau n'a pas été traité dans cette thèse.

Niveau IV (modèle multi-espèces en condition non saturée, cf. chapitre 2.2) :

Le niveau IV est utilisé pour coupler le transport des ions avec le transport de l'humidité [66]. Comme en condition non saturée, les transports sont multi-phasiques (gaz, liquide), on doit ajouter l'équilibre hydrique entre la vapeur d'eau et l'eau liquide [18]. La loi de Darcy généralisée est utilisée pour décrire l'advection des phases liquide et gazeuse. Les transports diffusifs (relatifs) des ions (en phase liquide) et de la vapeur d'eau et de l'air sec (en phase gazeuse) sont décrits à partir de l'équation de Nernst-Planck. L'influence de l'activité chimique sur le transfert hydrique (l'équilibre entre la liquide et la vapeur d'eau) est également prise en compte.

Ces modèles multi-niveaux incluent différents niveaux de sophistication. La plateforme constituera à la fois un outil prédictif utile pour l'ingénieur et le concepteur dans le cadre d'expertises, et à la fois un outil numérique servant à la recherche, indispensable pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. A l'aide des essais témoin de la durée de vie, les indicateurs de durabilité pourraient être validés par analyse inverse. Grâce à cette modélisation, il sera ainsi possible de concevoir des bétons pour une durabilité voulue, en agissant non seulement sur l'aspect *barrière physique* : (notamment sur le rapport E/C, via les propriétés de transport afin de réduire ϕ , D_{eff} ou K_l), mais également sur la chimie du matériau (composition du ciment et composition en additions minérales etc., via les interactions fluide-matrice afin de freiner la pénétration des ions chlorure).

Dans le cadre de la thèse, notre étude se concentre sur le modèle niveau II

pour son intérêt industriel (assez sophistiqué et comparativement simple) et sur le modèle niveau IV pour son intérêt scientifique. Ce modèle-ci sert à la compréhension de mécanismes plus complexes et fortement couplés.

1.5 Influence des additions minérales sur les propriétés de transport des bétons

1.5.1 Cendres volantes

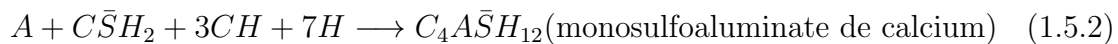
Les cendres volantes sont des cendres recueillies dans les installations des centrales thermiques à charbon. Les principaux composants des cendres volantes sont SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et CaO [67]. D'après la classification américaine ASTM C618-94, les cendres volantes (que nous utilisons dans cette étude) proviennent de la combustion de la houille, de classe F (contiennent moins de 10% de CaO), et sont à caractère pouzzolanique.

Les réactions pouzzolaniques et d'hydratation des cendres volantes

Les cendres volantes sont composés de phases amorphes et cristallines. La silice amorphe (note S) et l'aluminate amorphe (note A) peuvent réagir avec Ca(OH)_2 (note CH). La silice cristalline est quant à elle inerte. Les réactions pouzzolaniques des phases amorphes de silice qui proviennent des cendres volantes peuvent être exprimées par l'équation suivante (1.5.1) :



En présence de gypse (qui contient SO_4^{2-} , note \bar{S}), l'aluminate réagit avec CH et l'eau en formant de l'ettringite, et après l'épuisement du gypse, l'ettringite se convertit en monosulfoaluminate. Les réactions suivantes synthétisent le processus de réaction de l'alumine amorphe en présence de CH et de gypse.



où \mathbf{H} signifie H_2O .

Les réactions avec l'alumine (cf. équations (1.5.2) et (1.5.3)) débutent dès le malaxage. Cependant, la réaction pouzzolanique due à SiO_2 amorphe (cf. équation

(1.5.1)) se déroule plus tardivement [68]. Quand le taux de remplacement volumique des ciments par des cendres volantes est inférieur à 30 %, seulement 50 % des cendres volantes ont commencé à réagir au bout d'un an [69].

L'avantage de l'utilisation des cendres volantes

L'emploi de ce type de cendres volantes en substituant ciment dans les bétons présente de nombreux avantages, tels que la minimisation et l'élimination des résidus industriels, un faible taux de dégagement de chaleur d'hydratation, une augmentation de l'ouvrabilité en réduisant la quantité d'eau de gâchage et une réduction en ressources naturelles pour la fabrication du ciment [70] [71] [67] [72].

L'addition des cendres volantes induit également une diminution importante de la perméabilité à l'eau liquide et une augmentation de la résistance à la pénétration de chlorure, même si la porosité du béton augmente [73] [74]. En premier lieu, l'effet de tassement des particules sphériques fines (des particules des cendre volante ont un diamètre entre moins de $0,5 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$) des cendres volantes contribue à diminuer la perméabilité du matériau en formant une microstructure plus tortueuses. La finesse des particules tend à renforcer cet effet [75]. En deuxième lieu, la formation des gels de *C-S-H* par réactions pouzzolaniques peuvent augmenter la capacité de la fixation (par adsorption physique) des ions chlorures. De plus, comme les réactions pouzzolaniques sont plus tardives, la quantité de *C-S-H* s'accroît continuellement [76]. En troisième lieu, l'addition des cendres volantes introduit plus de cations (Ca^{2+} , Al^{3+} , etc.) dans la solution interstitielle du béton, ce qui peut également ralentir le déplacement des ions chlorure [73].

1.5.2 Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit des aciéries provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. La composition et la structure physique du laitier varient énormément en fonction des procédés de fabrication et des méthodes de refroidissement appliquées au laitier (cf. tableau 1.1). Chimiquement, le laitier est un mélange de chaux, de silice et d'alumine, c'est-à-dire des mêmes oxydes composant le ciment Portland ordinaire, mais dans des proportions différentes [67]. Le laitier présente donc des propriétés hydrauliques. Cependant, l'hydratation du laitier nécessite une activation par des calciums ou des alcalins, tels que ceux présents dans la chaux ou NaSO_4 .

Composant	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	D'autre
Teneur [%]	30 - 50	28 - 38	8 - 24	1 - 18	1 - 2,5

TABLE 1.1 – Compositions des laitiers de haut fourneau [67].

Le ciment au laitier de haut fourneau (de type CEM III) est constitué d'un mélange de clinker et de laitier de haut fourneau granulé et broyé (avec une finesse

proche de celle du ciment). La proportion de laitier peut varier de 30% jusqu'à plus de 90%. Lorsque le ciment est mis en présence d'eau, le clinker Portland commence à s'hydrater. Toutefois, il coexiste une réaction immédiate du laitier de haut fourneau qui libère des ions calcium dans la solution. Par la suite, le laitier de haut fourneau réagit avec les hydroxydes alcalins puis avec l'hydroxyde de calcium libéré par le clinker Portland, pour former alors des *C-S-H*, de l'ettringite et d'autres aluminates [77] [78]. Les réactions des laitiers peut être résumées par l'équation (1.5.4)). Comme les cendres volantes, les réactions d'hydratation des laitier se déroulent plus lentement que celle du clinker, et l'augmentation de la résistance mécanique du béton se poursuit pendant une longue durée.



Le laitier peut également améliorer la microstructure du béton et la résistance aux chlorures [77] [79] [80] [81]. En effet, le laitier possède des effets similaires par rapport aux cendres volantes (raffinement de la microstructure et diminution de la perméabilité dues aux particules plus fines, augmentation de la capacité de fixation des ions chlorure). Il y'a (puis qu'il y a plus de *C-S-H* capable de adsorber physiquement des chlorures ainsi que des phases d'aluminates pouvant réagir chimiquement avec des ions chlorure (formant le sel de Friedel).

1.6 Influence de la carbonatation sur la microstructure et sur les propriétés de transport

Outre la pénétration des ions chlorure, la carbonatation est un autre mécanisme majeur provoquant la corrosion des armatures et la dégradation des bétons. Ce phénomène a été largement étudié [82] [83] [84] [85] [86] [17] [87] [88]. Mais peu de données [89] dans la littérature sont disponibles sur le couplage entre la pénétration des ions chlorure avec la carbonatation, étant donné que la coexistence de ces deux mécanismes est moins observée. Toutefois, la carbonatation se produit pendant le durcissement et le transport de bétons préfabriqués, ce qui Ceci pourrait modifier la composition, la microstructure et les interactions ions-matrice [90] [91]. Le comportement du béton lié au transport d'humidité et à la pénétration des chlorures est alors modifié.

1.6.1 Microstructure

La carbonatation entraîne des modifications importantes de la microstructure de la matrice cimentaire, avec une diminution de la porosité totale à cause de la précipitation de CaCO_3 , dont le volume molaire est supérieur à celui des hydrates

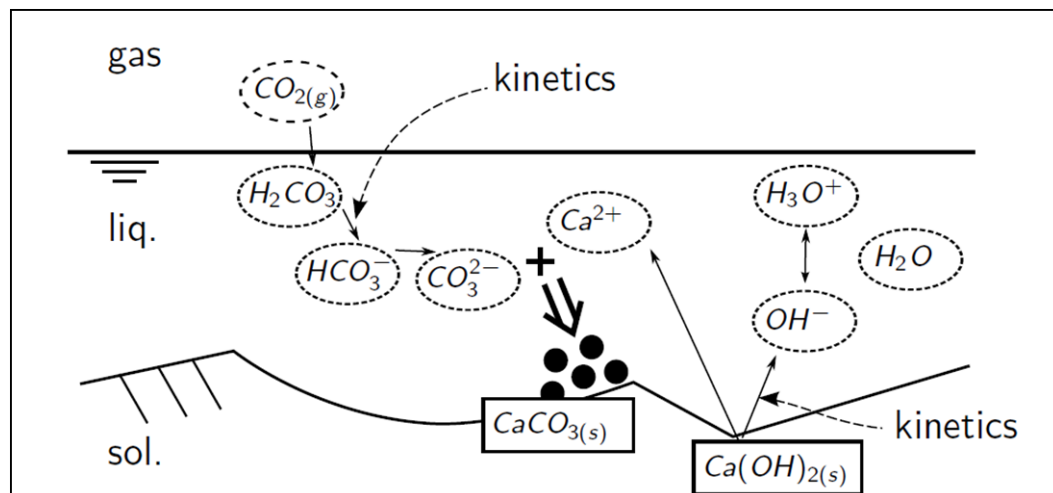


FIGURE 1.5 – Carbonatation des matériaux cimentaire [17].

de CaCO_3 formés [92] [90] [93] [94]. Cet effet volumique tend à réduire l'accessibilité et donc à freiner la diffusion du CO_2 à travers le béton.

La répartition poreuse du matériau est également fortement modifiée par la carbonatation [95] [92] [96]. Pour les matériaux à base de CEM I, l'impact de la carbonatation sur la distribution de taille des pores varie pour des matériaux ayant différents rapports E/C [17] (cf. figure 1.6). Tout d'abord, la carbonatation des hydrates raffine la microstructure dans la plage de pores comprise entre 10 à 50 nm, ce qui est responsable d'une réduction de porosité totale (globale). Par contre, pour des matériaux avec un haut rapport E/C (supérieur à 0,5), la carbonatation s'accompagne également de la formation de macropores dans une gamme allant de 50 nm à 200 nm, en dépit d'un abaissement de la porosité totale.

Une hypothèse pour ce phénomène est qu'après carbonatation, des cristaux massifs de Ca(OH)_2 sont remplacés par un assemblage de microcristaux de CaCO_3 , en laissant des espaces vides de matière de la taille d'une centaine de nm. La création d'une macroporosité pourrait être aussi une conséquence de la carbonatation des *C-S-H* et de l'apparition d'un gel de silice amorphe et spongieux. Ce type de macroporosité est dans une gamme de 100 nm à 1000 nm [97].

Thiery [17] ont réalisé un essai de carbonatation accéléré sur deux bétons à base de CEM I (le béton M25 dont $E/C = 0,84$ et le béton M50 dont $E/C = 0,48$) avec une forte concentration de CO_2 (50 %). Les distributions de taille des pores à différente profondeur de l'éprouvette carbonatée sont illustrées en figure 1.7. Pour la zone correspondant à une profondeur de 40 - 46 mm (zone peu carbonatée ou saine) à la zone correspondant à une profondeur de 0 - 6 mm (zone totalement carbonatée), les résultats illustrent clairement l'impact de la carbonatation sur l'évolution de la microstructure : le raffinement des micropores et la création de macropores.

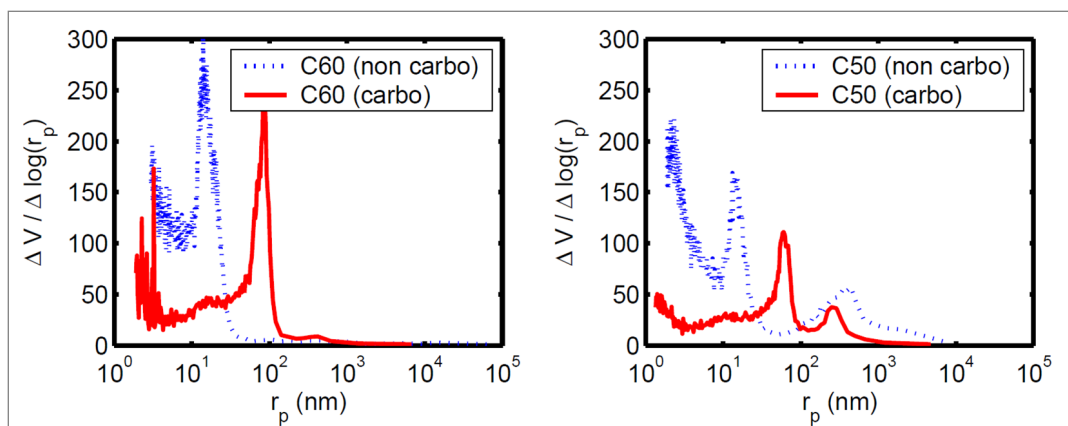


FIGURE 1.6 – Distribution de taille des pores déterminée par intrusion de mercure pour les pâtes de ciment CEM I saines et carbonatées (concentration en CO_2 de 50 %). C50 : $E/C=0,5$, C60 : $E/C=0,6$. [17].

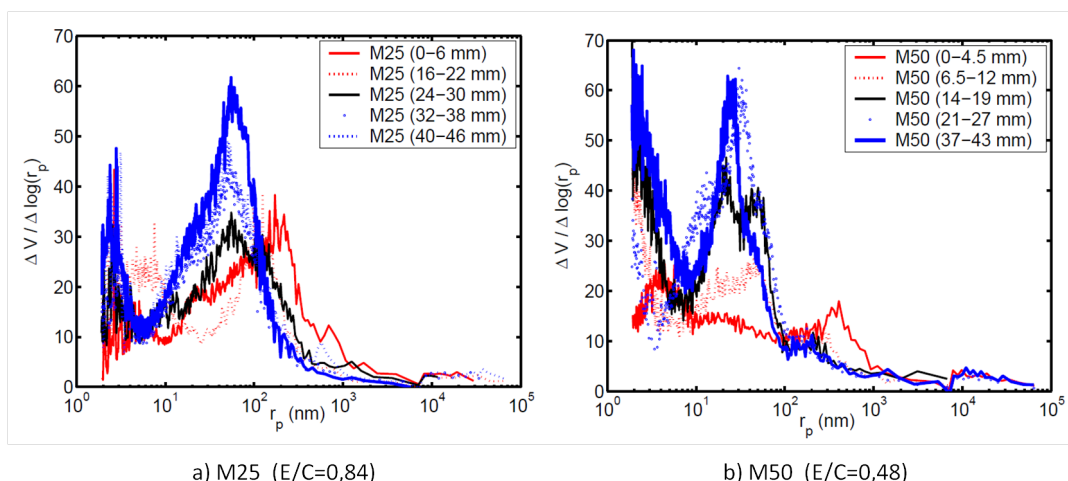


FIGURE 1.7 – Distribution de la taille de pores déterminée par intrusion de mercure pour des bétons carbonatés (concentration en CO_2 de 50%). a) : M25. b) : M50. [17].

1.6.2 Propriétés de transport ionique et hydrique

Il a été remarqué dans la littérature que le coefficient effectif de diffusion des ions chlorure est diminué [98] [87]. Les modifications physico-chimiques dans les matériaux dues à la carbonatation peuvent avoir des effets complexes sur le transport des ions. D'une part, la réduction de la porosité et le raffinement de la microstructure ralentissent le mouvement des ions chlorure. D'autre part, la carbonatation du gel de $C-S-H$ indiquerait une diminution de la capacité de fixation des ions chlorure dans la matrice cimentaire. Les réactions chimiques entre les ions chlorure et les phases aluminates dans la matrice (formant des sels de Friedel) sont aussi influencées par la carbonatation. Dans la littérature [99], il est également reporté que la carbonatation

induit à une décomposition des sels de Friedel. La réduction de la capacité de fixation facilite nettement la pénétration des ions.

La carbonatation entraine une variation dans des propriétés de transfert hydrique. Les augmentations de la perméabilité à l'eau liquide sont reportées dans la littérature [98] [100]. L'effet de carbonatation sur l'adsorption et la désorption du béton M25 est illustré à la figure 1.8. Sur cette figure, il a été remarqué que les cycles d'adsorption sont modifiés après carbonatation, surtout dans la zone où l'humidité relative est supérieure à 44 % (la valeur limite séparant la porosité des pores intrinsèques aux *C-S-H* et la micro-méso-macro-capillarité [18]). Ce fait indique que la carbonatation influe peu sur la morphologie des pores intrinsèques aux *C-S-H*.

Par contre, pour les courbes de désorption, la différence entre le béton sain et le béton carbonaté est très faible. Cependant, l'apparition d'une macroporosité n'est pas détectable par les techniques de sorption d'eau, étant donné que les modifications pour des pores de rayon supérieur à 100 nm correspondent à une humidité proche de $HR = 100 \%$ qui n'est pas possible d'atteindre par les méthodes de sorption [33] [100].

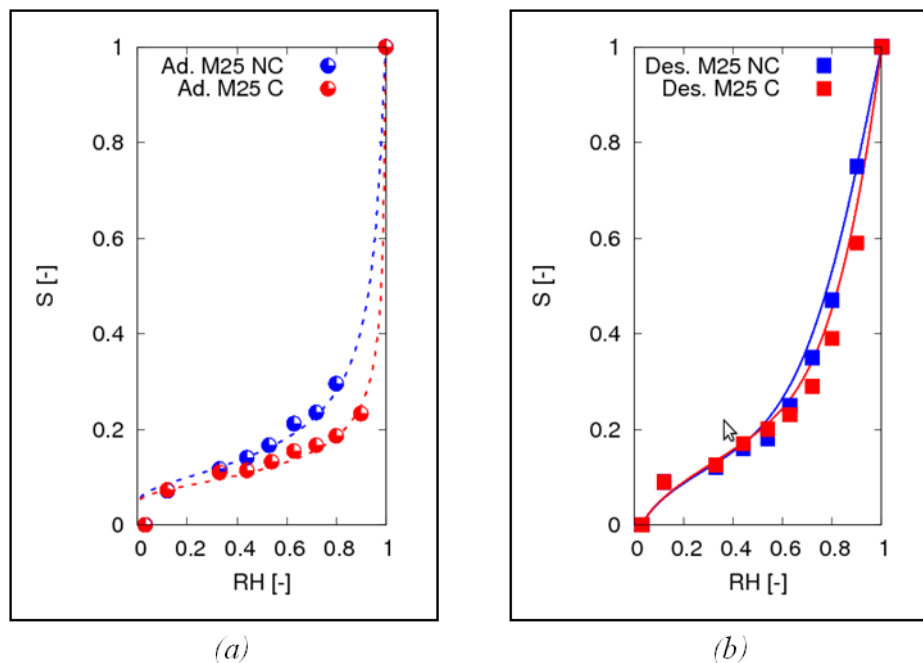


FIGURE 1.8 – Courbes d'adsorption (a) et de désorption (b) du béton M25 dans les états non carbonaté et carbonaté. Représentation taux de saturation S_i en fonction de l'humidité relative [100].

La composition de la solution interstitielle dans les pores des matériaux cimentaires peut être largement modifiée après la carbonatation. La valeur de pH de la solution interstitielle peut baisser depuis 13,5 jusqu'à 9 (correspond à une concentration en ions alcalins à $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) après carbonatation. Cette baisse importante de pH de la solution résulte en une baisse du potentiel chimique de la solution (cf.

section 2.2.6). L'influence de l'activité chimique de l'eau sur le transport hydrique est alors très faible dans les matériaux carbonatés.

1.7 Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude bibliographique sur la pénétration des ions chlorure dans les matériaux cimentaires, ainsi que les influences de la carbonatation et des additions minérales sur les phénomènes de transport.

Les ions chlorure pénètrent dans le béton par électro-diffusion dans la solution interstitielle si le matériau est saturé. Les interactions physico-chimique entre les ions et les phases solide (tels que l'adsorption des ions chlorure sur les *C-S-H* et la formation des sels de Friedel) retardent la diffusion des ions chlorure et diminuent la quantité de chlorures libres en solution pouvant atteindre les armatures. Lorsque le matériau est en condition non-saturée, le transport des ions est couplé avec le transport d'humidité. D'une part, la pénétration des ions chlorures est largement accélérée par convection des phases liquides. D'autre part, le transport des ions peut influencer le transfert hydrique en modifiant l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau.

Les additions minérales (des cendres volantes et des laitiers) peuvent largement améliorer les propriétés de transport des matériaux cimentaires. L'effet de compacité des particules sphériques fines des cendres volantes ou des laitiers contribuent à diminuer la perméabilité du matériau en formant une microstructure plus tortueuse. Ces additions minérales introduisent, dans les bétons, des *C-S-H* et des phases aluminates supplémentaires ce qui provoque une augmentation potentielle (dépendant de la teneur en addition minérale dans le matériau) de la capacité de fixation des ions chlorure. La résistance à la pénétration des chlorures est donc beaucoup plus importante par rapport aux bétons à base de CEM I. L'évolution des propriétés de ces matériaux est plus lente à cause des réactions pouzzolaniques tardives des cendres volantes, ou à cause des réactions ralenties d'hydratation des laitiers.

La carbonatation peut provoquer des modifications aux niveaux de la microstructure et de la composition chimique au sein des matériaux. En conséquence, les propriétés de transport des matériaux, ainsi que les interactions entre les ions et les phases solides sont altérées. Le comportement du béton lié au transport d'humidité aussi modifié. Dans notre étude, l'influence de la carbonatation sur la pénétration des chlorures sera également étudiée.

Plusieurs approches ont été développées pour simuler les phénomènes de transport des ions dans les matériaux cimentaires. La plate-forme numérique multi-espèces de transport développée par l'IFSTTAR comporte quatre niveaux de modélisation suivant la précision requise et en fonction de la disponibilité des données d'entrée. Dans le cadre de la thèse, nos études se concentrent sur le modèle niveau II pour son intérêt pratique (assez sophistiqué et plus simple par rapport aux modèles

III ou IV) et sur le modèle niveau IV pour son intérêt scientifique servant à la compréhension de mécanismes plus complexes et couplés (transport ionique/hydrique).

Chapitre 2

Modèles multi-espèces / multi-phases

Ce chapitre apporte des détails de la modélisation du transport des chlorures à travers les matériaux poreux, en condition saturée ou non saturée.

Nous présenterons d'abord le modèle de niveau II décrivant la pénétration des ions chlorure en condition saturée. L'équation de Nernst-Planck est utilisée pour décrire le transport électro-diffusif des ions. Différentes isothermes décrivant les interactions entre les ions (ions chlorure et alcalins) et la matrice cimentaire sont introduites. La cinétique de fixation des ions chlorures et l'influence des alcalins sur la pénétration des ions chlorure sont également étudiées.

La partie suivante précisera le transport de différentes phases dans un milieu non saturé. Le transport des ions est couplé avec les transferts hydriques. Les propriétés de transport dépendent du taux de saturation en eau liquide. Une loi de Darcy généralisée est utilisée pour décrire l'advection des phases liquides et gazeuses. L'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau est établi par la loi de Kelvin avec prise en compte de l'activité chimique de la phase liquide.

La dernière partie du chapitre introduira une méthode d'analyse inverse pour déterminer des paramètres de transport à l'aide des modèles développés. La mise en œuvre d'un algorithme d'optimisation sera illustrée avec deux exemples d'application.

2.1 Transport des ions chlorure en milieu saturé : modèle de niveau II

Le transport dans un milieu saturé est un cas particulier parmi les phénomènes de transport en milieu poreux. Les phénomènes de transport sont la diffusion des

ions due aux gradients de concentration et la migration des ions sous l'effet d'un potentiel électrique. Les interactions entre les ions de la solution et la matrice solide sont à prendre en compte.

2.1.1 Equations de conservation de la quantité de matière

Nous avons considéré quatre espèces en solution interstitielle : Cl^- , Na^+ , K^+ et OH^- .

Nous adoptons l'équation (2.1.1) pour prendre en compte les ions dans la solution (concentration en α c_α) et ceux fixés par le solide (teneur en α s_α).

$$n_\alpha = \phi c_\alpha + s_\alpha \quad (2.1.1)$$

où l'indice α représente l'élément concerné, n_α désigne le contenu molaire de l'atome α en phase liquide ou solide par unité de volume de matériau poreux.

Les équations de conservation de la quantité de matière de chacun des éléments atomiques en phases liquides et solides constituent la base fondamentale de la modélisation. Ces équations prennent la forme générale :

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_\alpha \quad (2.1.2)$$

où \vec{J}_α est le flux molaire de α .

Nous tenons compte également $OH^- - H^+$ pour s'affranchir de l'auto-hydrolyse de l'eau.

2.1.2 Equations de transport

Diffusion et migration des ions

L'équation de Nernst-Planck est utilisée pour décrire le déplacement des ions [64], associé à la diffusion qui est gouvernée par le gradient de concentration, et la migration due au gradient du potentiel électrique électrochimique. Cette équation s'écrit sous la forme suivante :

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\vec{\nabla} c_i + c_i \vec{\nabla} (\gamma_i) + \frac{c_i z_i F}{RT} \vec{\nabla} \psi \right] \quad (2.1.3)$$

où J_i , D_i , c_i et z_i sont respectivement le flux molaire [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$], le coefficient de diffusion effectif [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$], la concentration [mol.m^{-3}] et la valence de l'espèce ionique i . F est la constante de Faraday (96485,3 [C.mol^{-1}]). R est la constante des gaz parfaits (8,3143 [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]). T est la température [K]. ψ est le potentiel électrique

Ions	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+
D_i^0 [10^{-9} m ² .s ⁻¹]	2,03	5,30	1,33	1,96

 TABLE 2.1 – Coefficients de diffusion ionique dans l'eau à $T = 20$ °C [64].

[V]. Ce potentiel électrique tient compte à la fois du potentiel interne qui traduit l'influence des interactions dues aux charges des ions et du potentiel électrique externe éventuel, qui peut exister notamment pendant un essai de migration accéléré.

Plusieurs études [101] [16] [54] ont montré que l'effet de l'activité chimique est négligeable ($\gamma \approx 1$) en condition saturée. L'activité chimique des ions peut générer une influence notable sur le potentiel électrique mais les profils des chlorures sont peu affectés [64]. Dans notre étude, l'effet de l'activité chimique sur le transport des ions sera donc négligé en condition saturée. L'équation (2.1.3) devient alors :

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\vec{\nabla} c_i + \frac{c_i z_i F}{RT} \vec{\nabla} \psi \right] \quad (2.1.4)$$

Par contre, pour le transport en condition non saturée, l'effet de l'activité chimique est prise en compte dans le transfert hydrique puisque l'activité chimique de l'eau joue un rôle important sur l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau (cf. section 2.2.6).

Notion de coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif de chaque ion utilisé dans l'équation (2.1.3), est ainsi défini :

$$D_i = \tau \phi D_i^0 \quad (2.1.5)$$

où ϕ est la porosité. τ est la tortuosité. D_i^0 est le coefficient de diffusion à dilution infinie de l'espèce ionique i . D_i^0 est directement proportionnel à sa mobilité en solution (à température constante). Les valeurs de D_i^0 pour différentes espèces chimiques sont listées dans le tableau 2.1 [64] [102].

Dans une approche multi-espèces, les coefficients de diffusion effectifs de chaque espèce prise en compte doivent être connus. Ici, nous supposons que la tortuosité a une valeur identique quelque soit l'ion considéré. C'est-à-dire que l'influence globale de la microstructure du milieu est représentée par le seul produit de la tortuosité et par la porosité, qui vient affecter le coefficient de diffusion ionique dans une solution infiniment diluée. La validité de cette hypothèse a été démontrée théoriquement par Samson [64].

Au lieu de mesurer les coefficients de diffusion effectif de chaque ion, cette hypothèse nous permet d'obtenir le coefficient de l'ion i simplement à partir du coefficient de diffusion effectif des ions chlorure :

$$D_i = D_{Cl} \frac{D_i^0}{D_{Cl}^0} \quad (2.1.6)$$

Ainsi, D_{Cl} devient le seul coefficient de diffusion effectifs à déterminer. D_{Cl} peut être mesuré par un essai de migration accéléré sous champ électrique en régime stationnaire [11] [103]. D_{Cl} peut aussi être déterminé par analyse inverse à l'aide d'un modèle numérique [42] à partir des profils en chlorures issus des essais de diffusion en régime non-stationnaire [35].

Equation de Poisson et équation d'électroneutralité

Afin de déterminer le potentiel électrique intervenant dans l'équation de Nernst-Planck (2.1.3), il est primordial de compléter le système des équations de bilan par l'équation de Poisson (cf. equation 2.1.7), qui impose l'électroneutralité ou par la condition de courant nul.

$$\vec{\nabla}^2 \psi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.1.7)$$

où ψ , ρ_e , ε_0 et ε_r sont respectivement le potentiel électrique [V], la densité volumique de charge électrique [C.m⁻³], la permittivité du vide [C.V⁻¹.m⁻¹] et la permittivité relative dans l'eau [C.V⁻¹.m⁻¹].

En général nous devons écrire le bilan de charges électriques :

$$\frac{\partial n_q}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_q \quad (2.1.8)$$

$$n_q = \phi q \quad (2.1.9)$$

où q représente la charge [C], n_q est la teneur en charge des électrons [C.m⁻³], et \vec{w}_q est le courant électrique.

Dans un milieu unidimensionnel, la condition d'électroneutralité impose la condition courant nul :

$$q = F \sum_i (c_i z_i) = 0 \Rightarrow n_q = 0 \Rightarrow \vec{w}_q = \vec{0} \quad (2.1.10)$$

Truc *et al.* [16] et Li *et al.* [104] ont résolu l'équation de Nernst-Planck en adoptant l'hypothèse de courant nul, alors que Marchand *et al.* [54] ont employé l'équation

de Poisson. Dans cette étude, nous choisissons d'utiliser directement la condition d'électroneutralité (2.1.11).

$$\sum_i (c_i z_i) = 0 \quad (2.1.11)$$

Cette hypothèse a été validée théoriquement par Revil [105] et Moyne et Murad [106]. Par ailleurs, Nguyen et al. [8] ont montré, par des simulations numériques, que la résolution de la condition d'électroneutralité ou de l'équation de Poisson sont équivalentes à l'échelle millimétrique d'un milieu poreux.

2.1.3 Isotherme de fixation des ions chlorure

L'isotherme de Freundlich (2.1.12) et l'isotherme basée sur la théorie de double couche (l'isotherme DL, cf. équation (2.1.13)), qui combine l'adsorption des ions chlorure sur la surface de *C-S-H* et la formation de sel de Friedel, ont été utilisées dans le modèle (cf. section 1.2.1).

- Isotherme de Freundlich

$$s_{Cl} = \mu c_{Cl}^{\gamma} \quad (2.1.12)$$

La figure 2.1 illustre l'isotherme de Freundlich pour le béton BO à base du ciment CEM-I (cf. section 3.1). Les données expérimentales sont obtenues à partir d'un essai de diffusion (contact avec une solution de 30 g.L⁻¹ de NaCl) pour une durée d'exposition de 90 jours (cf. section 4.1.1). Les valeurs ajustées de μ et γ sont de 2,58 [-] et 0,59 [-], obtenues par analyse inverse des profils de chlorures totaux, à l'aide du modèle de niveau II [40] (cf. section 2.4.3).

- Isotherme basée sur la théorie de double couche (isotherme DL)

$$s_{Cl} = \frac{\alpha c_{Cl}}{c_{OH} + \beta c_{Cl}} N_{CSH} + 2 [N_{C_3A} + 0,5 N_{C_4AF}] \quad (2.1.13)$$

Les teneurs en *C-S-H* et *C₃A* résiduels peuvent être déterminés à l'aide d'un modèle d'hydratation du ciment Portland, par exemple celui dans [17]. Les concentrations des ions dans la solution interstitielle sont calculées à partir de ce modèle d'hydratation. La figure 2.2 illustre un exemple de l'isotherme DL pour le béton M25 (à base de ciment CEM I, E/C=0,84). Les données expérimentales sont obtenues par méthode des profils à partir d'un essai de diffusion (contact avec une solution à 30 g.L⁻¹ de NaCl) pour une durée d'exposition de 90 jours (cf. section 4.1.1). Le fittage est obtenu par analyse inverse.

L'isotherme de Freundlich est plus simple à mettre en œuvre dans la pratique surtout pour des analyses inverses, mais ses paramètres varient pour les différents

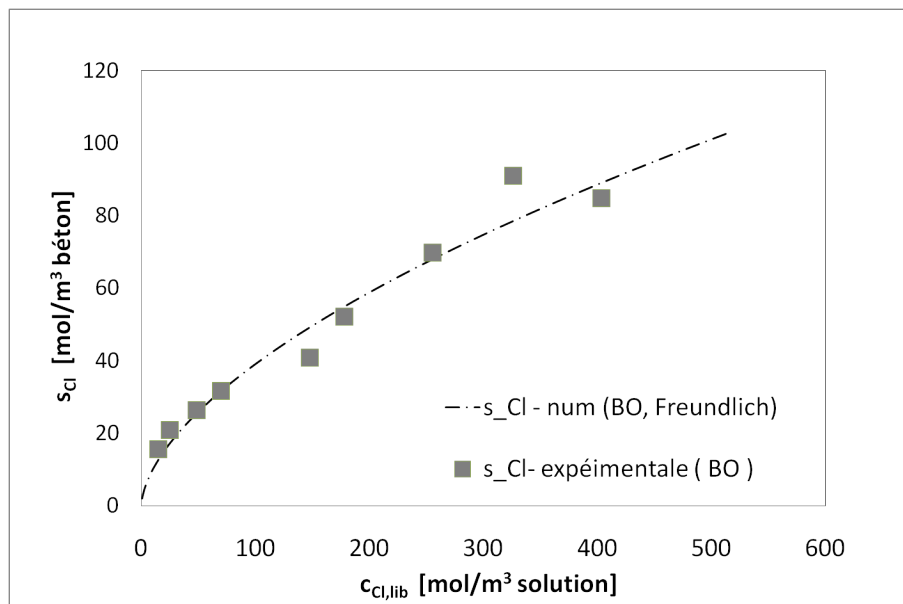


FIGURE 2.1 – Isotherme de Freundlich pour le béton BO (à base de CEM I) [40].

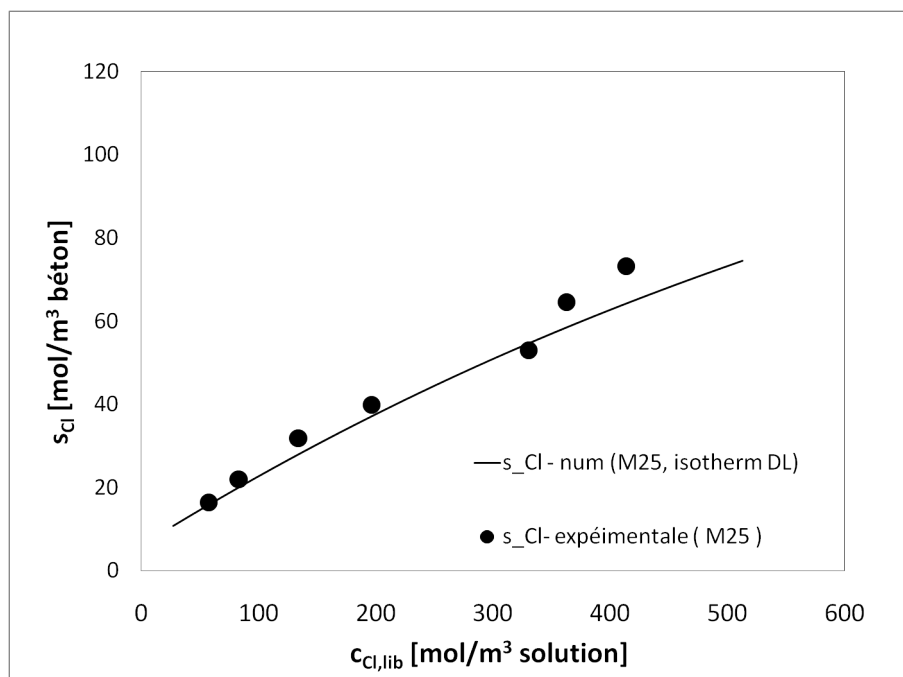


FIGURE 2.2 – Isotherme DL pour M25. Données expérimentales obtenues par méthode des profils, et fittage par analyse inverse [40].

bétons. L'isotherme de double couche est basée sur les phénomènes physico-chimiques et prend en compte la composition chimique du matériau (tels que les teneurs en $C-S-H$, C_3A et C_4AF , etc.). Ces paramètres de l'isotherme basée sur la théorie de double couche sont identiques pour différents bétons contenant un même type de ciment. Néanmoins, cette isotherme nécessite plus des données sur les teneurs en

hydrates du matériau. Ces données sont souvent difficiles à obtenir, surtout pour les matériaux avec des additions minérales.

2.1.4 Fixation des ions alcalins

Evolution de la teneur en alcalins au cours de l'hydratation de ciment

Des alcalins existent initialement dans les clinkers du ciment et sont libérés progressivement au cours du processus d'hydratation, tandis que les alcalins présentés sous forme de Na_2SO_4 ou K_2SO_4 se dessoudent instantanément. La quantité totale des ions alcalins dans de le béton dépend donc principalement de la composition chimique du ciment et du degré d'hydratation des phases du clinker.

En choisissant la méthode de Taylor [107] et de Brouwers [108], nous pouvons calculer la quantité des ions alcalins totaux et libres à partir de la composition du ciment (teneur en Na_2O et en K_2O).

Par exemple, la quantité totale (molaire) des ions sodium dans le béton $[\text{Na}^+]_T$ (en mol.m^{-3}) est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$[\text{Na}^+]_T = 2 \frac{C}{\phi} \frac{\varphi_{\text{Na}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad (2.1.14)$$

$\varphi_{\text{Na}_2\text{O}}$ représente la fraction massiques de Na_2O dans le ciment [g/g ciment], $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ est la masse molaire de Na_2O [g.mol^{-1}], et C [kg.m^{-3}] est la masse de ciment par m^3 de béton (déduite de la formulation du matériau).

La concentration en ions sodium libérés au cours de l'hydratation du clinker $[\text{Na}^+]_{\text{libre}}$ (en mol.m^{-3}) est exprimée par l'équation suivante :

$$[\text{Na}^+]_{\text{libre}} = f_{\text{Na},\text{sulfate}} [\text{Na}^+] + (1 - f_{\text{Na},\text{sulfate}}) \alpha [\text{Na}^+] \quad (2.1.15)$$

où $f_{\text{Na},\text{sulfate}}$ [-] est la fraction massique de Na^+ présents sous forme de Na_2O et Na_2SO_4 . $f_{\text{Na},\text{sulfate}} = 0,35$ selon Pollitt *et al.* [109]. α est le degré d'hydratation du ciment.

La concentration en ions potassium est calculée de la même manière que celle des ions sodium.

Nguyen et Thiery [110] [72] ont développé un modèle qui prend en compte des effets conjoints de thermo-activation, de consommation d'eau et de distribution de la taille des grains du ciment sur la cinétique d'hydratation. A l'aide de ce modèle, nous avons simulé le processus d'hydratation du ciment pour le béton M25 (à base de ciment CEM-I, E/C=0,84). L'évolution au cours du temps du taux d'hydratation des phases du clinker, ainsi que la teneur volumique en hydrates ($C-S-H$), sont obtenues. Après calcul, le taux d'hydratation des phases C_3S , C_2S et C_3A est proche à 1 (sauf

pour C_4AF , 0,879) après une année d'hydratation. Nous pouvons donc considérer que l'hydratation du béton est complète à l'âge d'un an.

Isotherme linéaire de fixation des ions alcalins

Les quantités des ions alcalins (K^+ et Na^+) fixés par les $C-S-H$ dépend de la quantité de cet hydrate et de la capacité de fixation pour chaque ion. La fixation est représentée par les deux équations suivantes qui correspondent à des isothermes de fixation linéaire :

$$s_{Na} = R_{Na}c_{Na^+}m_{CSH} \quad (2.1.16)$$

$$s_K = R_Kc_{K^+}m_{CSH} \quad (2.1.17)$$

où s_{Na} et s_K sont les teneurs molaires en alcalins fixés par unité de volume de matériau [mmol.L^{-1}]. c_{Na^+} et c_{K^+} sont les concentrations en espèces libres [mol.L^{-1}]. m_{CSH} est la teneur massique en $C-S-H$ [g.L^{-1}]. R_{Na} and R_K [mL.g^{-1}] représentent les ratios de distribution pour le sodium et de potassium. $R_{Na} = 0,45 \text{ mL.g}^{-1}$ d'après Chen et Brouwers [111] and $R_K = 0,38 \text{ mL.g}^{-1}$ d'après Hong [112].

La figure 2.3 illustre l'évolution des concentrations en ions alcalins libres dans le béton M25, en prenant en compte la fixation des ions alcalins sur les $C-S-H$.

Les quantités d'ions alcalins libres calculées sont $0,0343 \text{ mol.L}^{-1}$ pour Na^+ et $0,0467 \text{ mol.L}^{-1}$ pour K^+ après une année d'hydratation.

Influence de la fixation des ions alcalins sur la pénétration des ions chlorure

La fixation des ions alcalins influence la concentration en ions alcalins libres et donc la concentration en OH^- dans la solution interstitielle. Ce fait pourrait modifier les interactions électriques entre des ions dues aux charges des ions, ainsi que l'adsorption des ions chlorure sur le $C-S-H$ due aux échanges des ions entre Cl^- et OH^- . La pénétration des ions chlorure serait donc affectée par la fixation des ions alcalins.

Les résultats obtenus précédemment sur la concentration en alcalins libres sont employés comme données d'entrée pour une étude numérique simulant un essai de diffusion à travers un matériau saturé. Les détails de cet essai seront donnés dans les chapitres suivants (cf. section 4.1.1). Deux scénarios sont réalisés, un avec prise en compte de la fixation des alcalins et l'autre sans fixation.

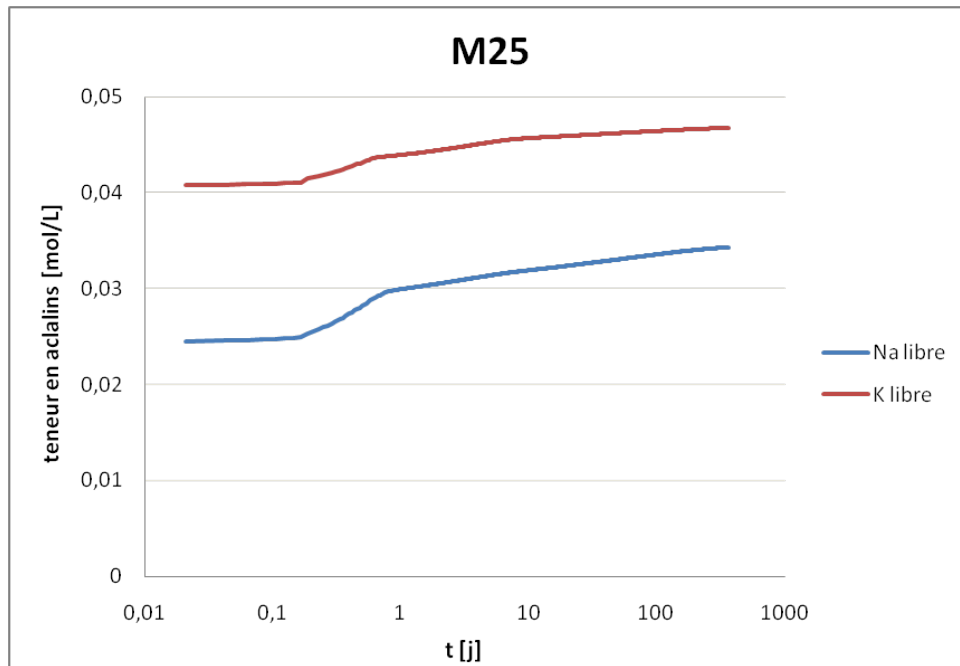


FIGURE 2.3 – Evolution des concentrations en Na^+ et en K^+ dans le béton M25 au cours de son hydratation (jusqu'à un an).

Les résultats de simulation (profils de la concentration en Na^+ et en Cl^-) suivant ces deux scénarii sont illustrés sur les figures 2.4-2.7.

Le mouvement des ions Na^+ est logiquement moins rapide si la fixation des alcalins est prise en compte (cf. figure 2.4). Par contre, les profils en chlorures (libres et totaux) pour les deux scénarii sont très proches, comme illustré sur les figures 2.6 et 2.7. L'influence de la fixation des ions alcalins sur le transport des ions chlorure est donc très faible.

Cependant, l'effet de fixation des alcalins peut modifier la valeur de pH de la solution interstitielle, ce qui influence la corrosion des armatures puisque le seuil de corrosion des armatures dépende de la concentration en OH^- . Cet effet doit être pris en compte dans le modèle, même si la pénétration des ions chlorure est peu affectée par la fixation des alcalins.

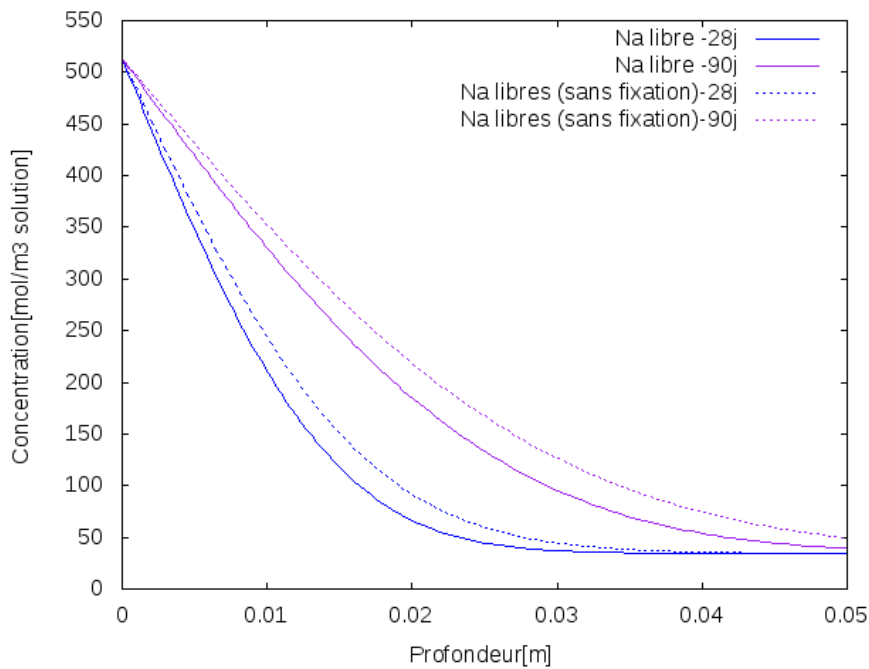


FIGURE 2.4 – Profils de la concentration en ions Na^+ libres dans le béton M25 issus d'un essai de diffusion à 30 g.L^{-1} de NaCl. Comparaison avec les résultats des deux scenarii, avec ou sans prise en compte de la fixation des ions alcalins.

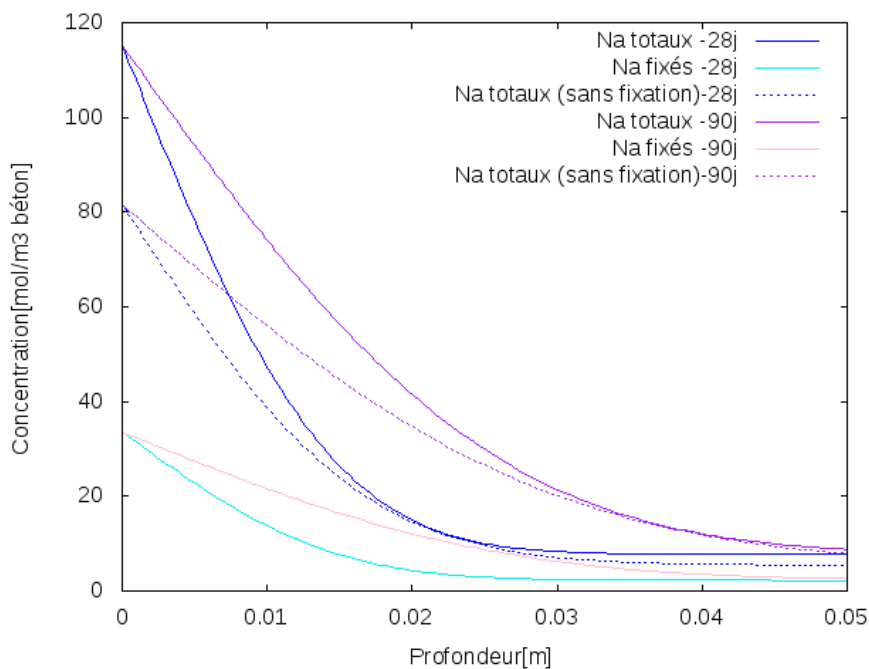


FIGURE 2.5 – Profils de la teneur en Na totaux dans le béton M25 issus d'un essai de diffusion à 30 g.L^{-1} de NaCl. Comparaison entre les résultats des deux scenarii, avec ou sans prise en compte de la fixation des ions alcalins.

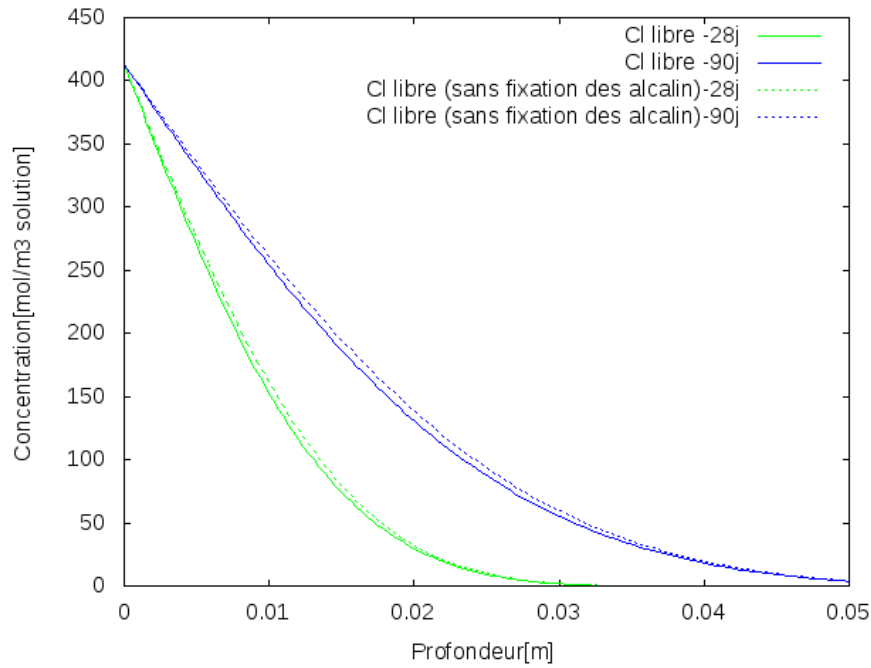


FIGURE 2.6 – Profils de la concentration en chlorures libres dans le béton M25 issus d'un essai de diffusion à 30 g.L^{-1} de NaCl. Comparaison entre les résultats des deux scenarii, avec ou sans prise en compte de la fixation des ions alcalins.

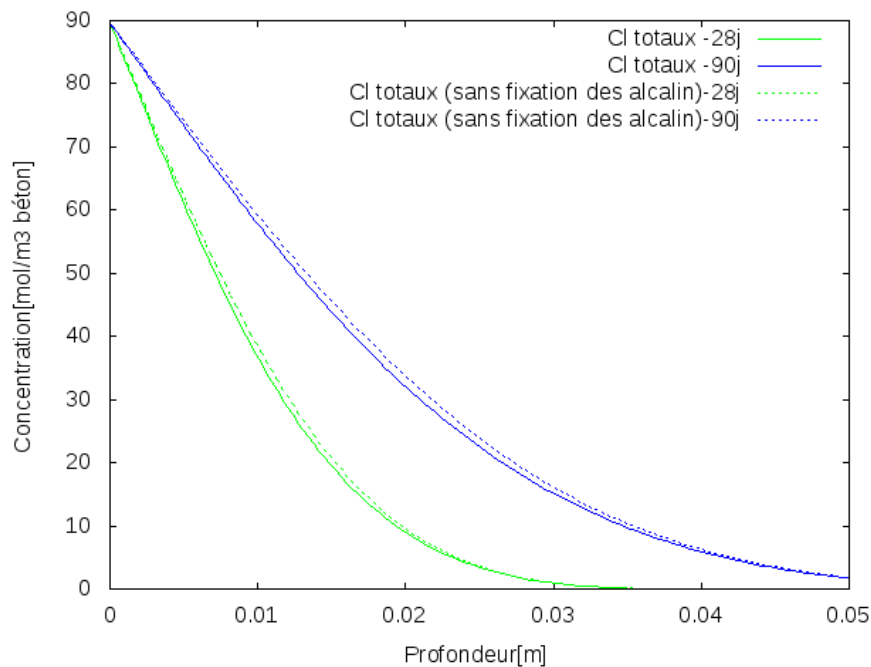


FIGURE 2.7 – Profils de la teneur en chlorures totaux dans le béton M25 issus d'un essai de diffusion à 30 g.L^{-1} de NaCl. Comparaison entre les résultats des deux scenarii, avec ou sans prise en compte de la fixation des ions alcalins.

2.2 Transport des ions chlorure en milieu non saturé : modèle niveau IV

Un milieu poreux non-saturé peut être décrit comme la superposition de trois phases : un solide que l'on suppose indéformable, un liquide et un gaz. En particulier, la phase gazeuse est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau et la phase liquide contient de l'eau et des ions.

La phase liquide (l) est considérée comme un mélange d'eau pure (w) et d'espèces ioniques (i) en solution. Les ions en solution forment une solution électrolytique complexe : les molécules du solvant (c'est-à-dire les molécules d'eau) et les ions. Cette considération amène à prendre en compte les perturbations, induites par la présence de ces ions en forte concentration, sur l'équilibre liquide-vapeur d'eau, la masse volumique du liquide ou encore sa viscosité. La phase liquide est supposée incompressible, ou de façon équivalente, sa masse volumique est indépendante de la pression de la solution interstitielle.

La phase gazeuse (g) est constituée d'un mélange d'air sec (a) et de vapeur d'eau (v). Ces deux gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits, et le mélange obéit aussi à la loi des gaz parfaits (mélange idéal). Le mélange gazeux n'est pas forcément à pression totale constante.

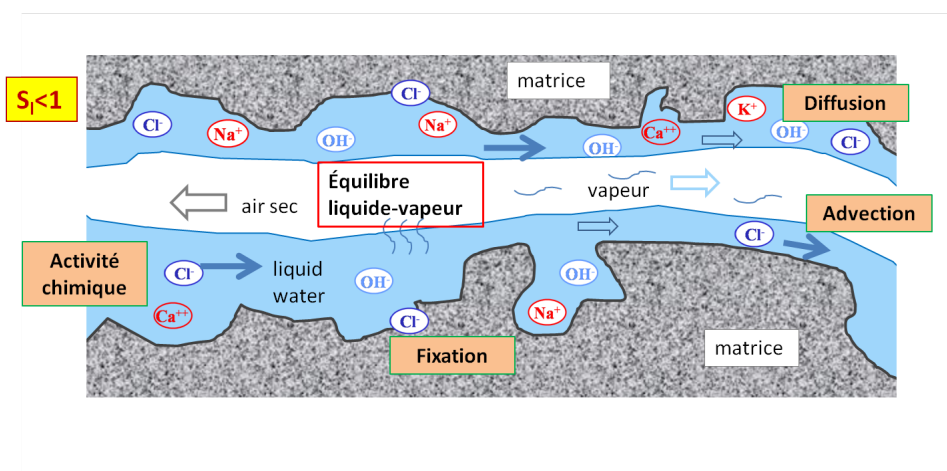


FIGURE 2.8 – Transport des ions et de l'humidité dans un milieu poreux non saturé.

L'état de saturation en eau liquide est décrit par le taux de saturation en eau liquide S_l , défini par l'équation suivante :

$$S_l = \frac{V_e}{V_v} = W \frac{\rho_s}{\phi \rho_l} \quad (2.2.1)$$

où V_e et V_v sont respectivement la volume de l'eau dans le matériaux [m^3] et la volume de matériaux [m^3]. W et ρ_s sont la masse d'eau liquide dans le matériau par

unité de masse de matériaux sec (teneur en eau) [-] et la masse volumique apparente du matériau sec [g.m⁻³]. ρ_l est la masse volumique du liquide [g.m⁻³] qui dépend de la nature et de la concentration des ions dans le liquide. ρ_l peut être calculée par l'équation (2.2.2) :

$$\rho_l = \sum_i c_i M_i + c_w M_w \quad (2.2.2)$$

où c_w et c_i sont respectivement la concentration en molécules d'eau et la concentration de l'ion i dans solution [mol.m⁻³]. M_w et M_i sont la masse molaire de l'eau [g.mol⁻¹] et de l'ion i .

En condition non saturée, la plupart des paramètres de transport varient en fonction de S_l .

2.2.1 Equations de conservation de la quantité de matière

Dans ce modèle (niveau IV) servant à la description du transport ionique en condition non saturée, les espèces prises en compte sont l'eau liquide et la vapeur d'eau (équation 2.2.3), l'air sec (équation 2.2.4), et les quatre ions : Cl^- , Na^+ , K^+ et OH^- (équation 2.2.5). L'équation de Poisson sera également à résoudre pour déterminer le potentiel électrique (2.2.6).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi S_l c_w + \phi (1 - S_l) \frac{\rho_v}{M_v} \right) = -\text{div} (\vec{w}_w + \vec{w}_v) \quad (2.2.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi (1 - S_l) \frac{\rho_a}{M_a} \right) = -\text{div} (\vec{w}_a) \quad (2.2.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l c_i + s_i) = -\text{div} (\vec{w}_i) \quad (2.2.5)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_e} \quad (2.2.6)$$

où \vec{w}_w , \vec{w}_a , \vec{w}_v et \vec{w}_i représentent respectivement les flux molaires [mol.m⁻².s⁻¹] d'eau liquide, air sec, vapeur d'eau et de l'ion i . M_k est la masse molaire de la phase k ($k = a, v$) [g.mol⁻¹]. c_w et c_i sont respectivement la concentration en molécules d'eau et la concentration de l'ion i dans solution [mol.m⁻³]. ρ_v et ρ_a sont respectivement la masse volumique [g.m⁻³] de la vapeur d'eau et de l'air sec. ρ_e , ε_0 et ε_e sont respectivement la densité de charge [C.m⁻¹], la permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ [C.V⁻¹.m⁻¹]) et la permittivité relative de l'eau [C.V⁻¹.m⁻¹].

2.2.2 Transport advectif et diffusif des phases gazeuse et liquide

Les transports advectif et diffusif des phases gazeuse et des espèces en solution peuvent être exprimés par la relation suivante [18] :

$$\vec{w}_k = \vec{v}_g c_k + \vec{J}_k \quad (2.2.7)$$

avec $k = a, v$ pour respectivement l'air sec et la vapeur d'eau

et

$$\vec{w}_k = \vec{v}_l c_k + \vec{J}_k \quad (2.2.8)$$

avec $k = i, w$ pour respectivement l'ion et l'eau. \vec{w}_k est le flux molaire total de l'espèce k . v_g et v_l sont respectivement les flux advectifs de la phase gazeuse et de la phase liquide. c_k et J_k représentent la concentration et le flux diffusif de l'espèce k .

Transport advectif

Pour l'advection des phases fluide (liquide ou gaz), nous adopterons la loi de Darcy généralisée :

$$\vec{v}_g = -\frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \vec{\nabla} p_g \text{ (pour le gaz)} \quad (2.2.9)$$

$$\vec{v}_l = -\frac{K_l}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \vec{\nabla} p_l \text{ (pour l'eau liquide)} \quad (2.2.10)$$

où K_l et K_g [m^2] désignent respectivement les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide et au gaz du milieu poreux. η_l et η_g [$\text{kg.m}^{-1} .\text{s}^{-1}$] sont les viscosités dynamiques de l'eau liquide et du gaz. k_{rl} et k_{rg} désignent les perméabilités relatives des phases liquide et gazeuse. Ces grandeurs sont sans dimension et varient entre 0 et 1.

Le transport de l'eau liquide est essentiellement visqueux, alors que l'écoulement de gaz à l'échelle des pores comporte deux composantes : une visqueuse et une de glissement. Cet effet peut être pris en compte dans la loi de Darcy pour garder une même perméabilité intrinsèque pour les liquides et le gaz.

Le phénomène de glissement est lié à la présence d'une couche très fine de fluide en contact avec le solide [113] dans laquelle des collisions entre les molécules et la paroi se produisent. C'est dans l'épaisseur de cette couche qu'a lieu l'écoulement par glissement. Ce phénomène est prédominant dans les pores les plus fins. Le flux

massique du mélange gazeux (équation 2.2.9) peut ainsi être complété de la manière suivante :

$$\vec{w}_g = -\frac{K_l}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right) \vec{\nabla} p_g \quad (2.2.11)$$

où β est la constante de Klinkenberg. Elle dépend de la microstructure du milieu poreux, de l'état hydrique du matériau et du gaz filtrant [113] [114].

Néanmoins, il est rapporté dans la littérature [115] [116] [114] que, même si l'effet de glissement est pris compte, des écarts existent toujours entre les valeurs de perméabilité intrinsèque mesurées pour les liquides et pour les gaz. En effet, dans le cas du transport de l'eau liquide, il y a de fortes interactions entre les molécules d'eau polaires et la matrice cimentaire qui s'ajoutent au transport Darcéen. De plus, les réseaux poreux impliqués dans le transport sont différents si le gaz ou l'eau migre dans le matériau. Par conséquent, une notion de perméabilité intrinsèque *unique* ne peut donc pas être appliquée dans le cas des matériaux cimentaires. Il convient ce faisant de distinguer les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide K_l et au gaz K_g [116]. En dépit d'une prise en compte de l'effet de glissement dans l'équation (2.2.9), nous devons tout de même différencier K_l de K_g . K_g est déterminée expérimentalement par la méthode CEMBUREAU précisée dans l'annexe D.

La perméabilité intrinsèque K_l peut être obtenue par plusieurs méthodes, telles des mesures directes [117] (très délicates dans le cas des matériaux cimentaires qui sont faiblement perméables). Les méthodes de Kalz-Thompson [118] basées sur les caractéristiques microstructurales du milieu (cf. section 3.2.5). L'analyse inverse des cinétiques de perte de masse pendant le séchage [115] sont des techniques également utilisables pour déterminer K_l .

Transport diffusif

Concernant le mouvement diffusif dans le mélange gazeux, on adopte des lois classiques de Fick pour la phase gazeuse :

$$\vec{J}_a = -\frac{P_{atm}}{RT} f(\phi, S_l) D_{va} \vec{\nabla} \left(\frac{p_a}{p_g}\right) \quad (2.2.12)$$

$$\vec{J}_v = -\frac{P_{atm}}{RT} f(\phi, S_l) D_{va} \vec{\nabla} \left(\frac{p_v}{p_g}\right) \quad (2.2.13)$$

où D_{va} [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, qui dépend la pression totale de gaz et de la température. $D_{va}(p_g, T)$ est évalué à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz et d'expériences [119] :

$$D_{va}(p_g, T) = D_0 \frac{P_{atm}}{p_g} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,88} \quad (2.2.14)$$

avec $D_0 = 2,17 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $p_{atm} = 101325 \text{ Pa}$ et $T_0 = 273 \text{ K}$.

Le facteur de résistance $f(\phi, S_l)$ tient compte de la réduction de l'espace offert au gaz pour diffuser avec l'augmentation de la saturation en eau liquide et les effets de porosité. $f(\phi, S_l)$ tient compte également les effets de tortuosité. Différentes expressions de f sont données dans littérature. Millinton [120] a proposé l'équation suivante pour un milieu poreux partiellement saturé :

$$f(\phi, S_l) = \phi^x (1 - S_l)^{x+2} \quad (2.2.15)$$

Millinton a ainsi proposé $x = 4/3$ pour un milieu poreux granulaire. Thiery [17] a proposé $x = 2,67$ à partir de mesures du coefficient de diffusion au CO_2 réalisées par Papadakis *et al.* [121] .

Pour la diffusion des ions dans la solution, on utilise la loi de Nernst-Planck qui a été présentée dans la section 2.1.

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\vec{\nabla} c_i + c_i \vec{\nabla} \ln(\gamma_i) + \frac{c_i z_i F}{RT} \vec{\nabla} \psi \right] \quad (2.2.16)$$

Ici, outre les effets liés à la géométrie des pores qui a déjà été prise en compte pour la pénétration en milieu saturé, le coefficient de diffusion effectif D_i dépend aussi de l'état de saturation du matériau dans le cas des milieux partiellement saturés. Buchwald *et al.* [122] ont proposé pour le plâtre l'équation suivante :

$$D_i(S_l) = D_i(S_l = 1) S_l^\lambda \quad (2.2.17)$$

où $D_i(S_l = 1)$ est le coefficient de diffusion de l'ion i lorsque le matériau est saturé. λ est un paramètre dépendant du type de matériau. Francy a identifié $\lambda = 6$ pour les mortiers [63]. Le même paramètre sera choisi pour les bétons.

Il est à noter que les flux de diffusion des constituants en phase liquide ne sont pas indépendants. Le flux diffusif de l'eau pure est liée à la diffusion des ions et peut être calculé par la relation suivante :

$$\sum_i M_i \vec{J}_i + M_w \vec{J}_w = 0 \longrightarrow \vec{J}_w = -\frac{\sum_i M_i \vec{J}_i}{M_w} \quad (2.2.18)$$

où J_w est le flux diffusif de l'eau pure [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]. M_w est la masse molaire de l'eau [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Équations de transport des phases et des espèces

En combinant les équations citées dans les deux dernières sections, nous obtenons les équations de transport pour l'air sec, la vapeur d'eau, l'eau liquide et les ions :

$$\vec{w}_a = -\frac{\rho_a}{M_a} \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right) \vec{\nabla} p_g - \frac{P_{atm}}{RT} f(\phi, S_l) D_{v0} \vec{\nabla} \left(\frac{p_a}{p_g}\right) \quad (2.2.19)$$

$$\vec{w}_v = -\frac{\rho_v}{M_v} \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right) \vec{\nabla} p_v - \frac{P_{atm}}{RT} f(\phi, S_l) D_{v0} \vec{\nabla} \left(\frac{p_v}{p_g}\right) \quad (2.2.20)$$

$$\vec{w}_l = -\frac{\rho_l}{M_w} \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \vec{\nabla} p_l + \vec{J}_w \quad (2.2.21)$$

$$\vec{w}_i = -c_i \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl}(S_l) p_l \vec{\nabla} p_l - D_i \left[\vec{\nabla} c_i + c_i \vec{\nabla} (\gamma_i) + \frac{c_i z_i F}{RT} \vec{\nabla} \psi \right] \quad (2.2.22)$$

2.2.3 Pression capillaire

La capillarité est le résultat des interactions physiques entre la phase liquide et la phase gazeuse au niveau d'un pore. Elle est considérée comme la force motrice principale du mouvement de l'humidité à travers les milieux poreux tels les bétons.

A l'échelle microscopique, la pression capillaire est définie par loi de Laplace, qui donne l'équilibre mécanique entre les forces de pression et les forces de tension s'exerçant sur l'interface liquide-gaz :

$$p_c = \frac{2\sigma_{l/g} \cos \theta}{r} \quad (2.2.23)$$

où $\sigma_{l/g}$ est la tension interfaciale et θ est l'angle de contact liquide-gaz. r est le rayon du pore.

A l'échelle macroscopique, p_c est définie comme la différence des pressions macroscopiques de la phase liquide et du gaz. p_c dépend de l'état de saturation du matériau [123].

$$p_g - p_l = p_c(S_l) \quad (2.2.24)$$

La relation entre la pression capillaire et S_l peut être exprimée par l'équation suivante :

$$p_c(S_l) = a \left(S_l^{-1/m} - 1 \right)^{1/n} \quad (2.2.25)$$

où a est le module capillaire [Pa]. m et n sont des coefficients à fitter à partir de données expérimentales [-] (telles les courbes de désorption ou d'adsorption). Il est généralement admis que $m = 1 - 1/n$.

2.2.4 Perméabilités relatives

La perméabilité relative du matériau à l'eau liquide k_{rl} est une fonction croissante du taux de saturation S_l . $k_{rl}(S_l)$ peut être déterminée (équation (2.2.26)) à partir du modèle de Mualem [124], en utilisant les courbes de pression capillaire-saturation pour l'adsorption et la désorption (voir 2.2.3).

$$k_{rl}(S_l) = \sqrt{S_l} [KL + (1 - KL)KH]^2 \quad (2.2.26)$$

KL et KH sont des fonctions intégrales définies par les équations suivantes :

$$KL(S_l) = \left(\int_{p_c(S_l)}^{+\infty} dL(S_l)/p_c(S_l)^2 \right) / \left(\int_0^{+\infty} dL(S_l)/p_c(S_l)^2 \right) \quad (2.2.27)$$

$$KH(S_l) = \left(\int_{p_c(S_l)}^{+\infty} dH(S_l)/p_c(S_l)^2 \right) / \left(\int_0^{+\infty} dH(S_l)/p_c(S_l)^2 \right) \quad (2.2.28)$$

où $L = S_{la}$ et $H = (S_{ld} - S_{la})/(1 - S_{la})$. S_{la} et S_{ld} correspondent respectivement à la courbe d'adsorption et à celle de désorption. Ainsi, k_{rl} est obtenue numériquement.

En adsorption, le modèle de Mualem conduit à une forme analytique de k_{rl} qui est alors donnée par l'équation (2.2.29), où m est obtenu par fittage de la courbe expérimentale d'adsorption. On parle du modèle de Mualem - Van Genuchten [125] :

$$k_{rl}(S_l) = \sqrt{S_l} \left(1 - \left(1 - S_l^{1/m} \right)^m \right)^2 \quad (2.2.29)$$

Abusivement, l'équation (2.2.29) est aussi choisie par certains auteurs pour décrire le séchage, avec le paramètre m obtenu à partir du fittage des données de désorption.

Contrairement à k_{rl} , la perméabilité relative au gaz k_{rg} est une fonction empirique décroissante de S_l . Cette dernière est inspirée du modèle de Mualem - Van Genuchten [125] :

$$k_{rg}(S_l) = (1 - S_l)^p \left(1 - S_l^{1/m} \right)^{2m} \quad (2.2.30)$$

où p est un paramètre d'ajustement. m correspond soit à l'adsorption soit à la désorption. A partir des études réalisées par Villain *et al.* [126] et Thiery [114], une valeur $p = 3,5$ a été utilisé [8] pour un béton BO à base de ciment CEM I avec un rapport de E/C proche de 0,5. Monlouis-Bonnaire [127] a trouvé que $p = 5,5$ pour un béton similaire (CEM I et E/C = 0,48). Nous choisissons $p = 3,5$.

2.2.5 Equilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau

L'équilibre de la vapeur d'eau et d'une solution aqueuse est définie par l'extension de la loi de Kelvin dans le cas d'une solution aqueuse :

$$RT \ln \left[\frac{p_v}{p_{vs}(T)} \right] = \frac{M_w}{\rho_w} (p_l - p_{atm}) + RT \ln a_w \quad (2.2.31)$$

où p_v est la pression de vapeur et a_w représente l'activité de l'eau dans la phase liquide. Pour l'eau pure, $a_w = 1$. $p_{vs}(T)$ est la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique. Elle ne dépend que de la température et est donnée par :

$$p_{vs}(T) = 609,14 \times 10^{7,45 \frac{T-273,15}{T-38}} \quad (2.2.32)$$

avec p_{vs} en Pa et T en K.

Dans la pratique, au lieu de la pression de vapeur, on utilise l'humidité relative pour décrire l'état hydrique de l'ambiance. L'humidité relative à une température T est définie par équation (2.2.33).

$$h_r(T) = \frac{p_v}{p_{vs}(T)} \quad (2.2.33)$$

En combinant les équations (2.2.24) et (2.2.31), on peut obtenir une relation entre $p_c(S_l)$ et l'humidité relative par équation (2.2.34), ce qui nous permet d'établir un lien entre S_l et h_r .

$$p_c(S_l) = -RT \frac{\rho_w}{M_w} (\ln h_r - \ln a_w) \quad (2.2.34)$$

La composition chimique de la solution interstitielle intervient au travers des variations de a_w .

2.2.6 Activités chimiques de l'eau et des ions en solution aqueuse

Dans une solution électrolytique, telle la solution interstitielle présente dans un béton durci, des ions sont entourés par des molécules d'eau et des ions de charge opposée. Le comportement de l'électrolyte est dominé par des forces électrostatiques entre des ions (interactions à longue distance) et des interactions à courte distance entre les molécules d'eau et les ions (interactions ions-solvant) [23].

L'activité ionique a été négligée pour le transport des ions sous condition saturée (voir section 2.1.2) en raison de sa faible influence sur la pénétration des ions chlorure. Cependant, si le milieu est partiellement saturé, l'effet des activités chimiques ne peut plus être négligé, surtout pour ce qui concerne l'activité chimique de l'eau qui intervient dans l'équilibre eau liquide-vapeur et influe grandement sur le transport hydrique.

Sur la base des équations de Debye-Hückel et de Pitzer [128], Lin et Lee [23] [129] ont proposé une méthode pour déterminer les coefficients d'activité des ions dans le cas d'électrolytes fortes (voir équation (2.2.35)). Cette théorie est basée sur une approche à deux paramètres (b_i , S_i) caractéristiques de chaque ion et de l'ion de charge opposée associé.

$$\ln \gamma_i = -A_\phi z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b_i \sqrt{I}} + \frac{2}{b_i} (1 + b_i \sqrt{I}) \right] + \frac{S_i z_i^2 I^\alpha}{T} \quad (2.2.35)$$

où A_ϕ est la constante de Debye-Hückel, $A_\phi = 0,39 [\text{kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}]$ à $T = 298\text{K}$. z_i , m_i , x_i et M_w sont respectivement la valence [-], la molalité [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$], la fraction molaire de l'ion i et la masse molaire de l'eau [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]. $\alpha = 1,29$ est une constante proposée par Lin et Lee. b_i est un paramètre empirique [-] et S_i le paramètre de solvation [-] de l'ion i . Les valeurs obtenues par Lin et Lee [129] sont représentées dans le tableau 2.2.6. I est la force ionique [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$] définie par l'équation (2.2.36) :

$$I = 0,5 \left(\sum_i z_i^2 m_i \right) \quad (2.2.36)$$

Les valeurs de l'activité chimique des ions Na^+ et Cl^- en fonction de la concentration de NaCl dans une solution de NaCl sont illustrées sur la figure 2.9.

L'activité chimique de l'eau peut être calculée au moyen de l'équation (2.2.37) [129]. i représente une sommation sur les espèces en présence.

$$\ln a_w = -M_w \sum_i \left[m_i - A_\phi \sqrt{I} \left(\frac{m_i z_i^2}{1 + b_i \sqrt{I}} \right) + \frac{\alpha I^\alpha}{(\alpha + 1) T} S_i m_i z_i^2 \right] \quad (2.2.37)$$

Electrolytes	Cation	b_+	S_+	Anion	b_-	S_-
NaCl	Na^+	4,352	26,448	Cl^-	1,827	19,245
KCl	K^+	1,243	13,296	Cl^-	3,235	11,158
NaOH	Na^+	0,971	59,306	OH^-	6,052	15,685

TABLE 2.2 – Paramètres b et paramètre de solvation du modèle de Lin et Lee [129].

La relation liant l'activité chimique de l'eau et la force ionique dans une solution de NaCl est illustrée sur la figure (2.10) (dans le cas d'une solution NaCl régnant dans les pores d'un béton). Nous pouvons constater que $\ln a_w$ augmente rapidement lorsque la concentration des ions (ici NaCl) augmente, surtout dans le domaine entre 0 et 0,2 mol.L⁻¹. Le changement de la concentration des ions pourrait conduire à une influence importante sur l'activité chimique de l'eau et donc sur l'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau liquide. Par exemple, le séchage d'un milieu poreux rempli par une solution saline résulte en une diminution de la quantité du solvant et une augmentation de la concentration des ions, ce que induit une diminution de l'activité chimique de l'eau et une baisse de la pression de vapeur. Ce phénomène peut alors ralentir le séchage. Les activités chimiques des ions et de l'eau doivent donc être prises en compte pour décrire le séchage du béton dont la solution interstitielle est fortement chargée d'espèces ionique.

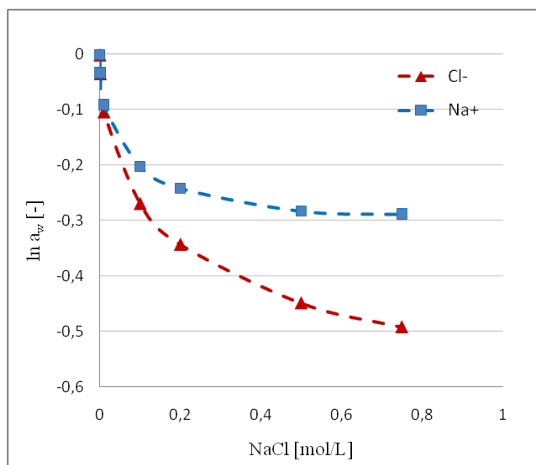


FIGURE 2.9 – Relation entre l'activité chimique des ions Na^+ et Cl^- et la concentration en NaCl de la solution.

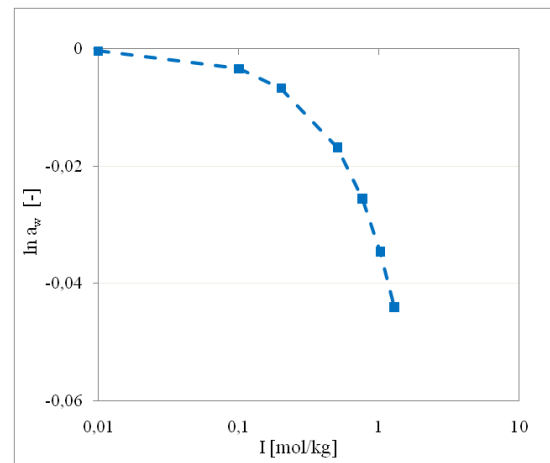


FIGURE 2.10 – Relation entre l'activité chimique de l'eau et la force ionique (en faisant varier la concentration en NaCl).

2.2.7 Isotherme de fixation des chlorures et cinétique de fixation

Dans le modèle de niveau IV nous pouvons utiliser l'isothermes de Freundlich ou l'isotherme basée sur la théorie de double couche décrites dans la section 2.1.3.

Dans les études suivantes, nous adoptons l'isotherme de Freundlich en raison de sa simplicité :

$$s_{Cl} = \mu c_{Cl-}^{\gamma} \quad (2.2.38)$$

En général, on considère l'hypothèse que les réactions chimiques de fixation des ions chlorures et les phénomènes d'adsorption sont infiniment rapides devant les phénomènes de transport. Cette hypothèse est confirmée par les observations expérimentales de Francy [63]. Il a montré que la cinétique de fixation des ions chlorure dans le mortier est très grande : plus de 80% de chlorure sont en effet fixés pendant les cinq premières heures.

En considérant que les réactions chimiques ont lieu instantanément mais que l'adsorption des *C-S-H* présente une cinétique, l'équation suivante est utilisée dans le modèle pour remplacer une équation de fixation à l'équilibre :

$$\frac{ds_{Cl}^*}{dt} = -\frac{(s_{Cl}^* - s_{Cl}^p)}{t_0} \quad (2.2.39)$$

s_{Cl}^* est la quantité des chlorures adsorbés par les *C-S-H* en temps réel et t_0 est le temps caractéristique de retardement. Baroghel-Bouny a proposé $t_0 = 2 \times 10^4$ s (soit 5,6 h) pour des matériaux cimentaires de type CEM-I [66]. Cette valeur est assez petite pour que le phénomène de retardement de la fixation des ions chlorure sur les *C-S-H* puisse être négligé dans la plupart des cas. Cependant, dans une situation d'imbibition qui est bien plus rapide que la diffusion, cette cinétique doit être prise en compte.

2.3 Méthode de résolution numérique

La technique des volumes finis est la plus utilisée pour la résolution de problèmes de transfert associés à des réactions chimiques car elle respecte parfaitement les équations de bilan [130] [17]. Nous choisissons cette technique avec la méthode de Newton-Raphson pour mettre en œuvre numériquement la modélisation des phénomènes de transport dans les bétons.

La résolution numérique est menée pour une géométrie 1D. Le principe de la méthode des volumes finis est brièvement présenté sur la figure 2.11. Le domaine

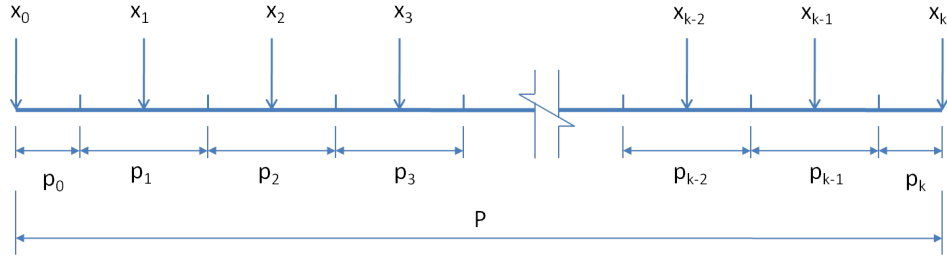


FIGURE 2.11 – Discrétisation spatiale (1D) par volumes finis.

de calcul P est divisé en un nombre fini de segments (volumes de contrôle) p_j ($j \in [0, k]$ avec $k \in \mathbb{N}^+$) de longueur L_j . Les centres des volumes x_j sont des points où sont localisées les inconnues discrètes. Les conditions aux limites sont imposées sur les deux volumes de contrôles situés aux extrémités de P (p_0 et p_k), alors que les conditions initiales sont imposées sur les autres segments (de p_1 à p_{k-1}). La discrétisation en temps est notée avec un exposant u . L'intégration spatiale des équations est réalisée sur chaque sous domaine p_j suivant un schéma implicite.

A titre d'exemple, nous précisons ici les traitements des équations de transport pour le modèle de niveau II en condition saturée. La conservation de masse $\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_\alpha$ (équation (2.1.2)) est donc transformée en l'équation (2.3.1) :

$$\frac{n_j^u - n_j^{u+1}}{\Delta t} = S (J_{j-1,j}^{u+1} - J_{j,j+1}^{u+1}) \quad (2.3.1)$$

où S est la surface de la section de l'échantillon, Δt est le pas de temps. $J_{j-1,j}$ est le flux des ions pris en compte (Cl^- , Na^+ , K^+) entre p_{j-1} et p_j . u et $u + 1$ signifient deux pas de temps successifs. $J_{j-1,j}$ est approché par l'équation (2.3.2) :

$$J_{j-1,j}^{u+1} = D \frac{(C_j^{u+1} - C_{j-1}^{u+1})}{L} + \frac{Fz}{RT} \frac{(\psi_j^{u+1} - \psi_{j-1}^{u+1})}{L} \quad (2.3.2)$$

où D est le coefficient effectif de diffusion des ions. C est le concentration des ions.

La résolution de ce système est réalisée à chaque pas de temps par itération à l'aide de l'algorithme de Newton-Raphson. Afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs numériques, le pas de temps est automatiquement ajusté en fonction de la variation objective des variables. Les terme sources sont traités de manière implicite s'ils sont présentées, par exemple dans le cas où on prend en compte la cinétique de fixation des ions chlorure.

La modélisation est réalisée à l'aide du code *bil*, développé par Patrick Dangla (<http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/>).

2.4 Application de la méthode d'analyse inverse pour l'identification des propriétés de transport

Dans nos études, une méthode d'analyse inverse a été mise en œuvre, en adaptant avec les modèles de transport, à partir d'une routine qui intègre un algorithme d'optimisation. Des analyses inverse des résultats expérimentaux sont pour identifier les propriétés de transport qui sont généralement difficiles à mesurer directement, telles que le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure D_{Cl} , les paramètres de fixation des ions chlorure et la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l .

2.4.1 Principe de l'analyse inverse

L'analyse inverse est largement utilisée en science des matériaux pour des applications industrielles [131]. Il s'agit d'identifier des paramètres d'un système (modèle) à partir du comportement du système à optimiser (données de sortie). Le système doit se composer d'une ou plusieurs fonctions. Ces dernières sont gouvernées par des paramètres à identifier. Une fonction objectif liée au comportement du système doit être choisie pour orienter le choix du processus d'optimisation.

Notre modèle de transport (valable pour la pénétration des ions chlorure ou pour la description du séchage) peut être également considéré comme un système. Le comportement correspondant du système aux données de sortie du modèle peut être la répartition spatiale et temporelle de certaines variables, par exemple le profil de la concentration en ions chlorure libres, à un instant donné ou l'évolution de la masse d'un échantillon au cours de son séchage.

Pour un système dont le comportement est gouverné par n paramètres indépendants $\vec{p} = [p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_n]$, on peut décrire le comportement du système \mathcal{F} comme :

$$\mathcal{F}(\vec{p}) = \mathcal{F}(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_n) \quad (2.4.1)$$

où F dépend des fonctions liées aux paramètres p_i . Pour les modèles de transport de chlorures et hydrique, les paramètres p_i sont soit la porosité ϕ , le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure D_{Cl} , la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l , les paramètres de fixation des ions chlorure (μ et γ dans le cas de l'isotherme de Freundlich), etc. La fonction de comportement peut être un profil de la teneur en ions chlorure totaux à moment donné $n_{tot}(x)$ (x désigne la profondeur ou une cinétique de séchage).

Fonction objectif

Quand des données expérimentales de comportement $\mathcal{F}_{exp}(x_i)$ sont disponibles (pour une série de points (x_i) qui représentent les profondeurs sur le profil), nous

pouvont exprimer le fonction d'objectif comme suit :

$$g(\vec{p}) = \sum_i (\mathcal{F}_{exp}(x_i) - \mathcal{F}(\vec{p})(x_i))^2 \quad (2.4.2)$$

Cette fonction représente la différence entre le comportement ciblé et le comportement du système en prenant en compte le vecteur de paramètres \vec{p} . L'objectif de l'optimisation est donc de rechercher le vecteur optimal de paramètres (noté \vec{p}_{opt}) qui peut conduire à la valeur minimale de g .

2.4.2 Méthode de Nelder-Mead

L'algorithme de Nelder-Mead [132] correspond à une méthode d'optimisation (minimisation en fait) qui nous permet de rechercher rapidement les valeurs optimisées pour les paramètres ciblés. Cette méthode est basée sur la comparaison des valeurs de la fonction g au niveau des $n + 1$ sommets d'un simplexe général [133]. Le simplexe se modifie à travers des opérations de réflexion, d'expansion et de contraction, en changeant le sommet avec la plus grande valeur de la fonction g par un autre point de valeur plus petite. Les coordonnées de chaque sommet signifient une combinaison des valeurs des paramètres ciblés. Le nombre de sommet n représente le nombre de paramètres à optimiser. Dans notre cas, nous impliquons cette méthode pour $n \leq 3$:

- $n = 1$, par exemple pour le fittage de D_{Cl} ou le fittage de K_l .
- $n = 2$, fittage des paramètres de l'isotherme de fixation de type Freundlich μ et γ (cf. équation (1.2.2)),
- $n = 3$, pour fitter en même temps D_{Cl} et les paramètres de fixation des ions chlore (μ et γ selon la formule de Freundlich).

Règle de l'algorithme de Nelder-Mead

Soit $X_1, X_2 \dots X_{n+1}$ des vecteurs des paramètres de n dimensions pour un système, et f la fonction d'objectif, la règle de la méthode de Nelder-Mead est décrite comme suit :

- 1). Mise en ordre selon les valeurs aux sommets :

$$f(X_1) \leq f(X_2) \leq \dots \leq f(X_{n+1}) \quad (2.4.3)$$

- 2). Calculer du centre de gravité X_0 de tous les points sauf X_{n+1} .
- 3). Réflexion :

Le point de réflexion est défini par l'équation suivante :

$$X_r = X_0 + \alpha (X_0 - X_{n+1}) \quad (2.4.4)$$

Si $f(X_1) \leq f(X_r) \leq f(X_n)$, on obtient une nouvelle simplex en remplaçant le point X_{n+1} avec le point de réflexion $f(X_r)$, et on passe à l'étape 1).

4). Expansion :

Si $f(X_r) \leq f(X_1)$, on va alors calculer le point d'expansion :

$$X_e = X_0 + \gamma (X_0 - X_{n+1}) \quad (2.4.5)$$

Dans le cas où $f(X_e) \leq f(X_r)$, on obtient une nouvelle simplex en remplaçant le point X_{n+1} avec le point d'expansion X_e , et on passe à l'étape 1. Dans le cas où $f(X_r) \leq f(X_e)$, on remplace le point X_{n+1} avec le point de réflexion X_r pour obtenir une nouvelle simplex, et on passe à l'étape 1). Au cas où $f(X_r) \leq f(X_n)$, on passe alors à l'étape 5).

5). Contraction : On calcule le point de contraction :

$$X_c = X_{n+1} + \rho (x_0 - x_{n+1}) \quad (2.4.6)$$

Si $f(X_c) \leq f(X_{n+1})$, on obtient une nouvelle simplex en remplaçant le point X_{n+1} avec le point de réflexion $f(X_c)$, et on passe à l'étape 1).

Si non, on passe à l'étape 6).

6). Réduction :

Tous les points sont remplacés sauf le point X_1 avec :

$$X_i = X_1 + \sigma (x_i - x_1), i \in \{2, 3, \dots, n + 1\} \quad (2.4.7)$$

Puis on passe à l'étape 1).

Les $\alpha, \beta, \gamma, \sigma$ sont respectivement les coefficients de réflexion, d'expansion, de contraction et de réduction. Les valeurs standards sont $\alpha = 1, \beta = 2, \gamma = 0,5$ et $\sigma = 0,5$.

La mise en œuvre de l'algorithme de Nelder-Mead pour lancer le processus de l'optimisation est précisée en annexe B. Une description numérique détaillée est également fournie.

2.4.3 Détermination des paramètres de l'isotherme de fixation des chlorures à partir des profils de chlorures totaux

Expérimentalement, les isothermes de fixation des ions chlorure sont obtenues par la méthode des équilibres [25] [63] [33] ou par la méthode des *profils* [34] (cf. section 1.2.1).

Cependant, à la suite de mesures sur des carottes d'ouvrages prélevées *in situ*, les profils en chlorures totaux sont souvent les seuls profils disponibles. Des techniques pour identifier les isothermes à partir des profils en chlorures totaux sont donc nécessaires. Ici la méthode par analyse inverse répond parfaitement à ce besoin.

La méthode pour mettre en œuvre d'algorithme de Nerder-Mead décrite dans la dernière section est utilisée pour déterminer les paramètres de fixation des ions chlorure à partir des profils de chlorures totaux issus d'essais de diffusion sur matériau saturé. Les paramètres fittés peuvent être validés par la comparaison entre les profils prédits (données de sortie du modèle) et les profils expérimentaux.

Les résultats des deux essais de diffusion naturelle sur des bétons M25 et BO sont utilisés pour cet exemple. Les éprouvettes sont des cylindres de 11 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. La solution en contact est de 30 g.L^{-1} de NaCl + 4 g.L^{-1} de NaOH. La durée d'exposition est de 90 jours. La description détaillée de l'essai de diffusion est donnée dans la section 4.1.1. Les données expérimentales sont illustrées sur la figure 2.12.

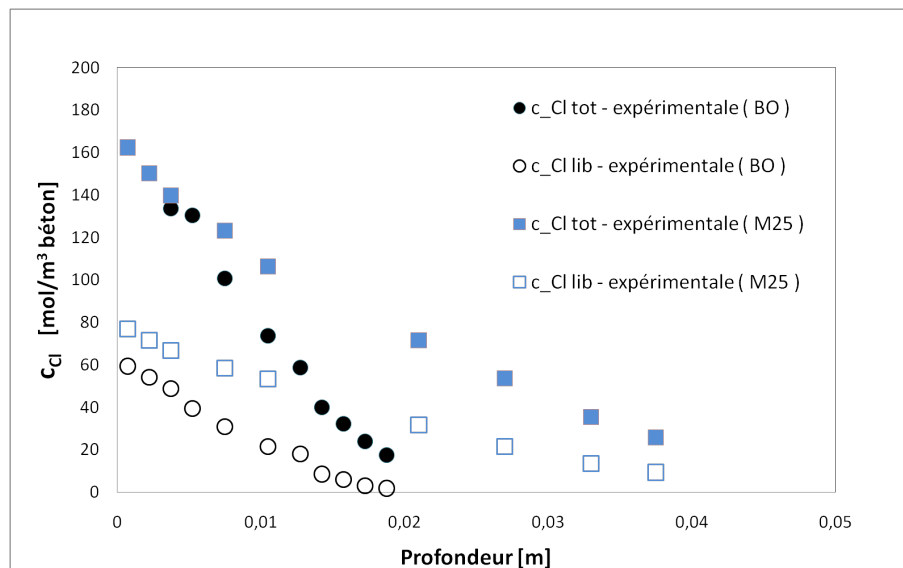


FIGURE 2.12 – Profils de chlorures totaux et libres à la suite d'un essai de diffusion sur les bétons M25 et BO. Mise en contact avec une solution à 30 g.L^{-1} de NaCl + 4 g.L^{-1} de NaOH pendant 3 mois.

Matériau	ϕ [-]	D_{eff} [m ² .s ⁻¹]	N_{CSH} [mol.m ⁻³]	N_{C_3A} [mol.m ⁻³]
M25	16,1%	$13,1 \times 10^{-12}$	370	3,04
BO	12,1%	$2,89 \times 10^{-12}$	635	8,35

TABLE 2.3 – Propriétés des bétons M25 et BO

Les données nécessaires pour lancer le calcul avec le modèle de transport, telles que la porosité, le coefficient de diffusion effectif et d'autres paramètres obtenus à la suite d'études antérieures [8], sont listées dans le tableau 2.4.3.

Fittage des paramètres de l'isotherme de Freundlich

Rappelons que l'isotherme de Freundlich est donnée par $s_{cl} = \mu c_{Cl}^\gamma$. Quand tous les autres paramètres (porosité, coefficient de diffusion effectif, etc.) sont connus, le modèle de transport est considéré comme un système à deux paramètres (γ, μ) . La fonction d'objectif concerne la différence entre le profil des chlorures totaux déterminé expérimentalement et celui obtenu numériquement (données de sortie du modèle).

$$g(\gamma, \mu) = \sum_i (n_{exp}(x_i) - n_{num}(\gamma, \mu)(x_i))^2 \quad (2.4.8)$$

où x_i représente les profondeurs de chaque point obtenu sur le profil.

Le profil numérique qui correspond à un couple optimal (γ, μ) est illustré sur la figure 2.13.

Les valeurs optimisées sont $\gamma = 0,65$, $\mu = 0,77$ pour le béton M25, et $\gamma = 0,59$, $\mu = 2,58$ pour le béton BO. Les valeurs de ces paramètres sont ensuite utilisées pour prédire les profils de chlorures libres et pour déterminer les isothermes de fixation. Les profils de chlorures libres prédits par le modèle sont ensuite comparés avec les données expérimentales, tandis que les isothermes prédites sont comparées avec les résultats obtenus par la méthode des profils. Les résultats de prédiction sont illustrés sur les figures 2.14 et 2.15.

Fittage des paramètres de l'isotherme basée sur la théorie de la double couche

Rappelons que l'isotherme basée sur la théorie de la double couche (notée isotherme DL) (cf. section 1.2.1, voir équation (1.2.7)) combine l'adsorption physique des chlorures sur les *C-S-H* et les réactions chimiques de formation du sel de Friedel.

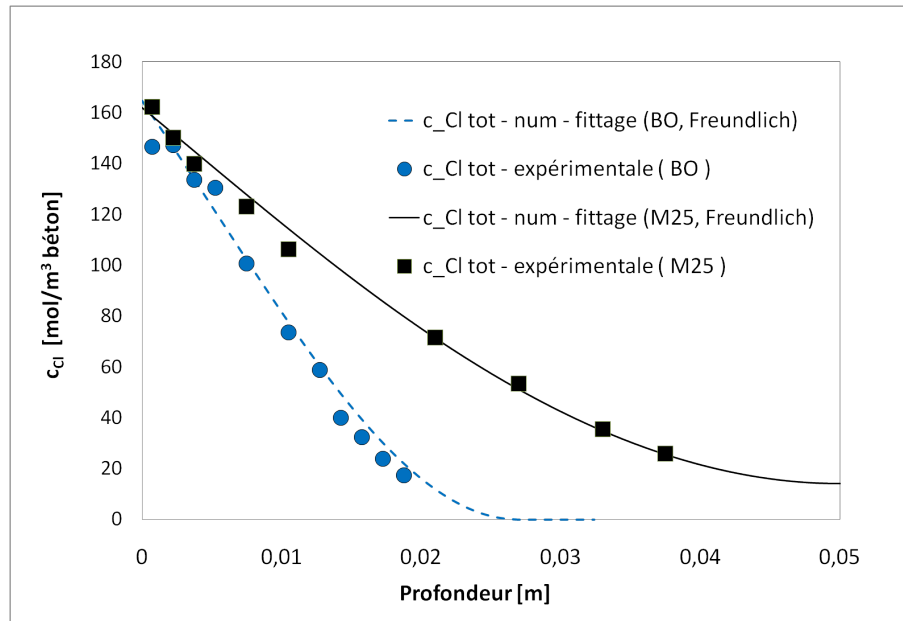


FIGURE 2.13 – Fittage des paramètres de Freundlich à partir des profils de chlorures totaux pour les bétons M25 et BO (à l’issue d’un essai de diffusion).

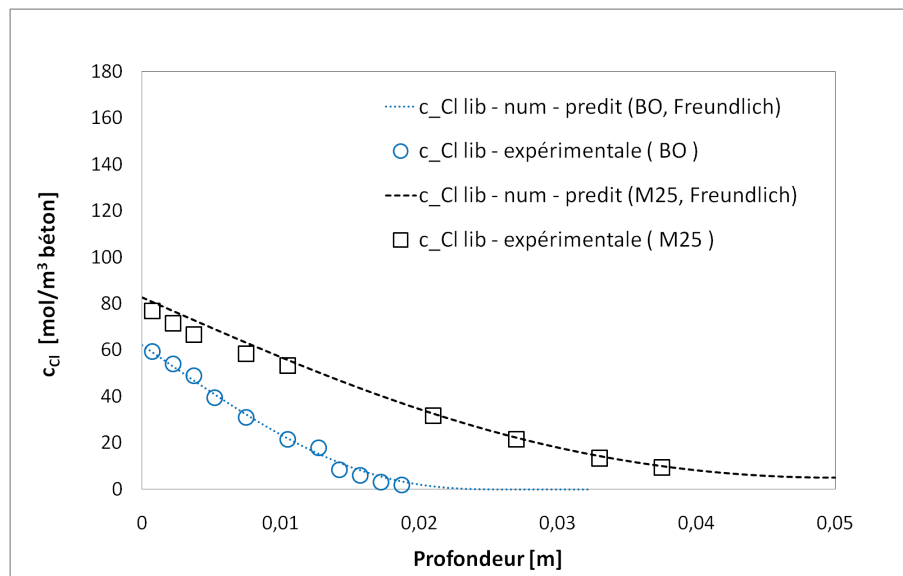


FIGURE 2.14 – Prédiction (avec isotherme de Freundlich) des profils de concentration en chlorures libres pour les bétons M25 et BO (à l’issue d’un essai de diffusion).

$$s_{Cl^-} = \frac{\alpha c_{Cl^-}}{c_{OH^-} + \beta c_{Cl^-}} N_{CSH} + 2 [N_{C_3A} + 0,5N_{C_4AF}]$$

Les paramètres α et β dépendent seulement de la nature du ciment (contrairement à l’isotherme de type Freundlich), puisque cette loi de fixation prend en

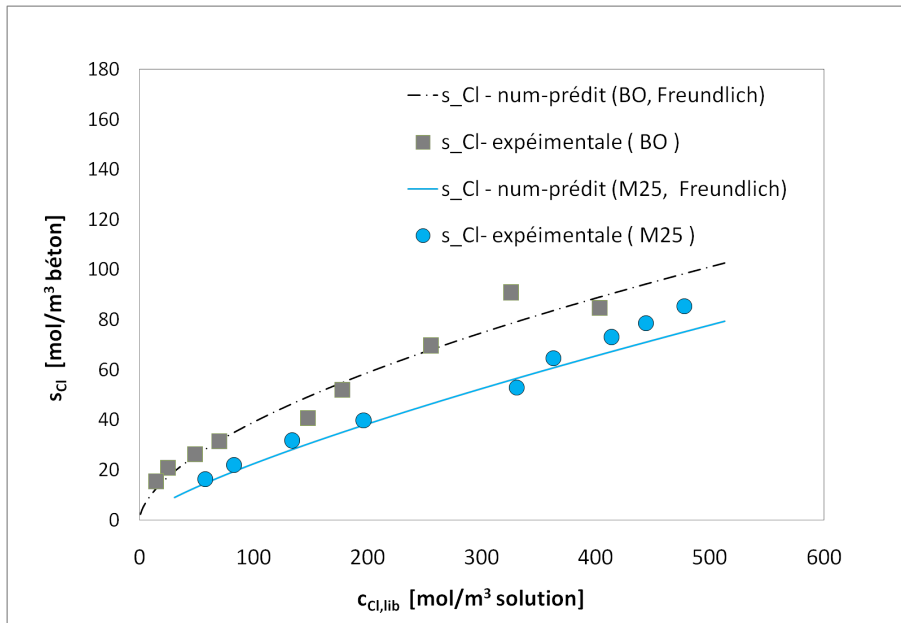


FIGURE 2.15 – Isotherme de Freundlich pour les béton M25 et BO.

compte la composition chimique (teneurs en $C-S-H$, en C_3A et en C_4AF) du béton. Les paramètres de fixation doivent être donc intrinsèques et identiques pour M25 et BO. Afin de fournir un fittage intrinsèque, la fonction objectif porte sur les bétons M25 et BO, est s'écrit :

$$g(\alpha, \mu) = \sum_i (n_{exp,M25}(x_i) - n_{num,M25}(\alpha, \mu)(x_i))^2 + \sum_j (n_{exp,BO}(x_j) - n_{num,BO}(\alpha, \mu)(x_j))^2 \quad (2.4.9)$$

Les valeurs optimisées fittées sont $\alpha = 0,11$ et $\beta = 0,4$. Nous pouvons constater qu'un saut paraît au pied du profil de pénétration des chlorures pour BO (pour M25 le saut est localisé à une profondeur supérieure à 5 cm), ce qui est dû au fait qu'on distingue (avec le modèle DL) la fixation entre les ions chlorure et le C_3A de l'adsorption des ions chlorure sur les $C-S-H$. Cependant, ceci ne peut pas être validé faute de données expérimentales suffisamment fines dans cette zone. Les prédictions numériques des profils de chlorures libres et des isothermes numériques sont illustrées sur les figures 2.17 et 2.18.

Les prédictions des profils des chlorures libres et des isothermes de fixation sont aussi cohérentes avec les données expérimentales. Ce fait valide non seulement les valeurs intrinsèque de α et β trouvées par analyse inverse, mais aussi la pertinence de cette loi analytique décrivant l'isotherme.

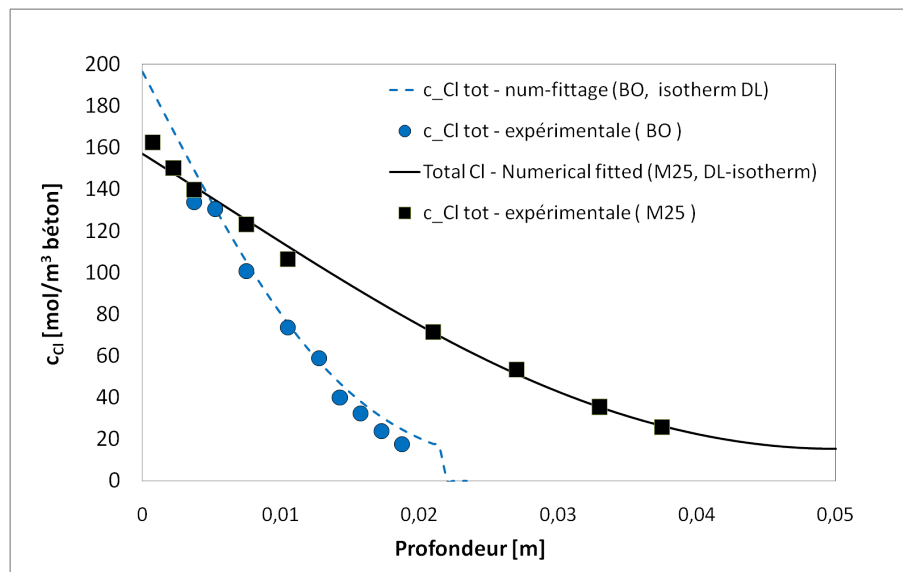


FIGURE 2.16 – Fittage des paramètres intrinsèque DL à partir des profils de chlorures totaux pour les bétons M25 et BO, à l’issue d’un essai de diffusion.

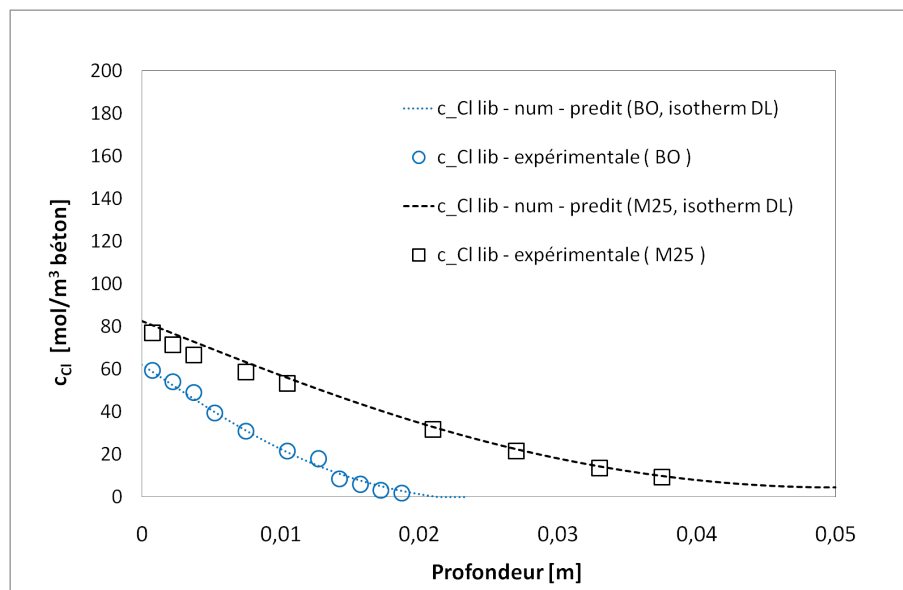


FIGURE 2.17 – Prédiction (avec l’isotherme DL) des profils de concentration des chlorures libres pour les bétons M25 et BO, à l’issue d’un essai de diffusion.

2.4.4 Détermination de la perméabilité intrinsèque à l’eau liquide à partir de la cinétique de séchage

Nous fournissons ensuite un autre exemple d’application de la méthode d’analyse inverse pour identifier la perméabilité intrinsèque à l’eau liquide K_l à partir d’un modèle de transferts hydriques en condition non saturée. Il s’agit d’identifier K_l à

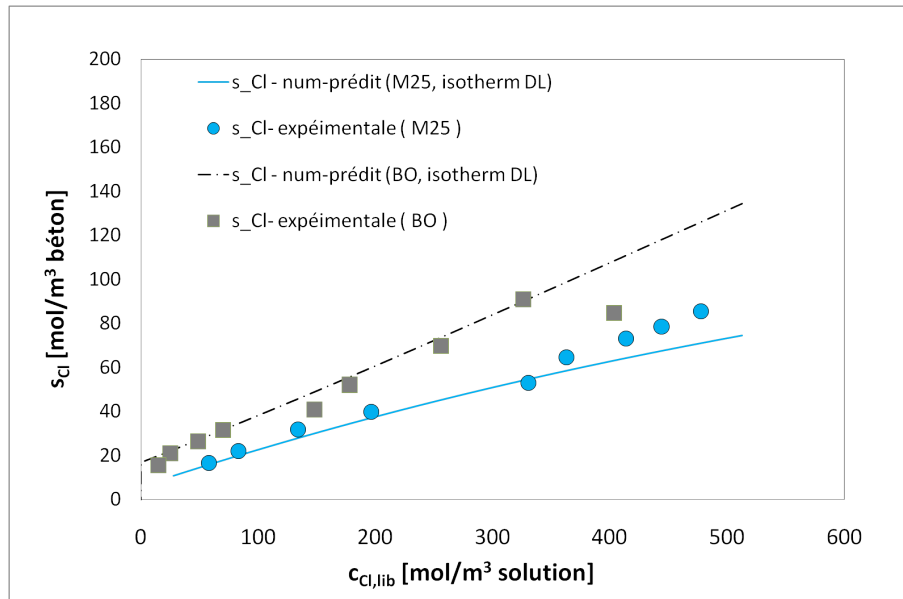


FIGURE 2.18 – Isotherme DL pour les bétons M25 et BO.

partir de la cinétique de la perte de masse issue d'une expérience de séchage d'une éprouvette de béton. Mainguy [115] et Coussy [134] ont appliqué cette méthode sur les matériaux faiblement perméables tels les matériaux cimentaires.

Le matériau testé est le béton M30CV. Une éprouvette cylindre de 11 cm de diamètre et 10 cm de hauteur a été utilisée. Après saturation sous vide pendant 72 heures avec de l'eau pure, l'éprouvette a été emballée avec du papier aluminium adhésif en laissant une seule surface exposée au séchage. Le séchage a été réalisé dans une enceinte où l'environnement a été contrôlé à $HR = 53 \%$ et $T = 20 \pm ^\circ C$. Le suivi de masse a été réalisé pendant 120 jours.

On applique en suite l'analyse inverse en appliquant l'algorithme de Nelder-mead à l'aide un modèle de transfert hydrique [18]. La fonction objectif correspond à celle donnée par l'équation (2.4.10).

$$g(K_l) = \sum_i (w_{exp}(t_i) - w_{num}(K_l)(t_i))^2 \quad (2.4.10)$$

où $w(t_i)$ correspond la perte de masse accumulée à l'instant t_i .

La cinétique numérique qui conduit à une valeur minimale de g et les données expérimentales de suivi de masse sont illustrées sur la figure 2.19. La valeur de K_l déterminée est $6,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2$. Cette valeur est en effet assez proche des résultats obtenus par des méthodes basées sur la théorie de Katz-Thompson. Ces méthodes sont précisées dans la section 3.2.5.

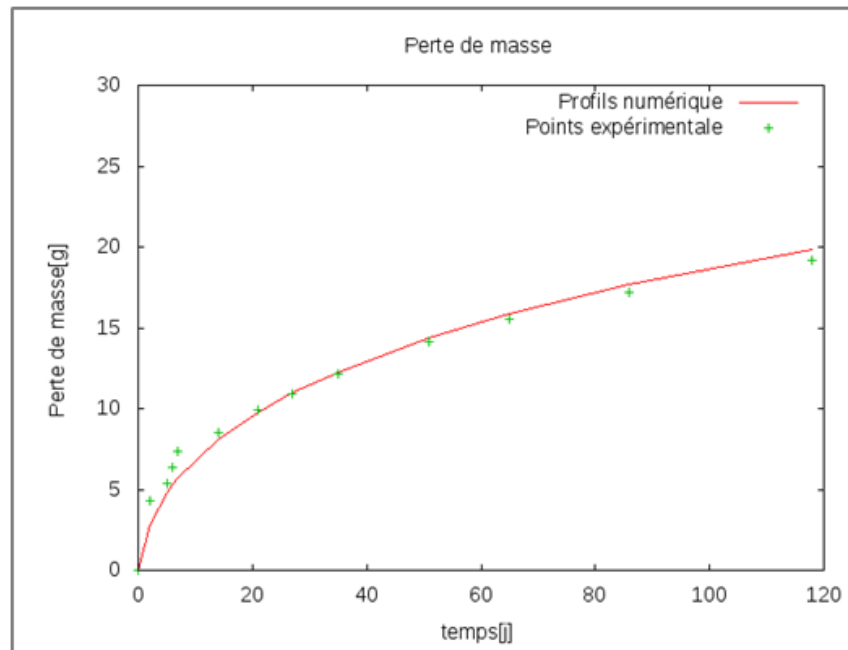


FIGURE 2.19 – Fittage de K_l à partir de la cinétique de la perte de masse du béton M30CV.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté des détails du modèle de niveau II qui décrit les phénomènes de transport des ions en condition saturée, et du modèle de niveau IV qui décrit le couplage des transports hydrique et ionique en condition non saturée, ainsi que la méthode d'analyse inverse pour déterminer des propriétés des matériaux.

Pour le modèle de niveau II (condition saturée), quatre espèces ioniques (Cl^- , OH^- , Na^+ et K^+) sont prises en compte, La diffusion des ions et les interactions électriques entre eux sont introduites à partir de l'équation de Nernst-Planck. L'équation de Poisson est résolue par la condition d'électroneutralité. Les interactions entre les ions et les phases solides ont été décrites par l'isotherme de Freundlich ou l'isotherme à base de la théorie de la double couche. Dans le modèle de niveau IV, (condition non saturée), la loi de Darcy généralisée est utilisée pour décrire l'advection des phases liquide et gazeuse. Le couplage entre le transport des ions et les transferts hydriques est intégré. L'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau est établi par une forme étendue de la loi de Kelvin. L'électro-diffusion des ions est décrite par l'équation de Nernst-Planck. Les interactions ions/matrice sont également prises en compte par l'isotherme de Freundlich.

Différentes isothermes de fixation ont été introduites dans les modèles. L'isotherme empirique de Freundlich et l'isotherme analytique basée sur la théorie de la double couche, qui combine l'adsorption des ions chlorures sur la surface de $C-S-H$ et la formation de sel de Friedel, ont été utilisées dans le modèle. L'isotherme

de Freundlich est une isotherme empirique qui est plus simple à mettre en œuvre dans la pratique surtout afin de réaliser des analyses inverses. L'isotherme fondée sur la théorie de la double couche est basée sur des phénomènes physico-chimiques et prend en compte la composition chimique du matériau. De plus, les paramètres de l'isotherme de double couche sont intrinsèque et ne dépendent que de la nature du ciment. La prise en compte de l'une ou de l'autre des isothermes permet de réaliser des simulations numériques plus ou moins sophistiquées en fonction de la disponibilité des données d'entrée liées au matériau. La cinétique de la fixation des ions chlorure a été considérée. Nous pouvons ainsi simuler des essais où le transport des ions est très rapide conduisant à une durée d'essai insuffisante pour que la fixation des chlorures soit complète. C'est notamment le cas durant un essai d'imbibition avec des solutions chlorées. La fixation des ions alcalins peut également être prise en compte dans le modèle. Cependant, ce type de fixation ne génère pas une grande influence sur les profils de concentration en chlorures (totaux et libres).

Pour réaliser des simulations avec cette plate-forme de modélisation, il faut connaître les propriétés de transport des matériaux, telles que la porosité, le coefficient de diffusion, la perméabilité à l'eau liquide, etc.. Ces paramètres sont des données d'entrée indispensables pour les modèles. Dans le chapitre suivant, des matériaux choisis à étudier dans le cadre de la thèse, ainsi que la caractérisation de leurs propriétés de transport, seront présentées.

Chapitre 3

Propriétés des bétons étudiés

Les phénomènes de transport des ions dans les bétons et des modèles numériques existants ont été présentés dans le chapitre précédent. Les propriétés de transport des matériaux sont des données d'entrée nécessaires pour les modèles. La détermination des propriétés de transport des bétons est donc une tâche indispensable pour simuler le transport des ions dans ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques utilisées pour mesurer les propriétés des matériaux telles que la porosité, le coefficient de diffusion apparent des ions chlorure, la distribution des volumes poreux, etc., sur des bétons ordinaires et sur des bétons avec de fortes teneurs en additions minérales. La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide sera également déduite. Ces résultats obtenus nous permettront d'évaluer et de comparer la durabilité des différents bétons étudiés.

3.1 Matériaux étudiés

Outre des bétons ordinaires qui serviront de référence, des bétons avec de fortes teneurs en additions minérales ont fait l'objet de cette étude. Plusieurs bétons représentatifs ont été choisis (cf. tableau 3.1). Le béton M25 est un béton avec une porosité élevée qui permet d'illustrer facilement les effets de la pénétration d'agents agressifs. Le béton BO se situe dans la gamme des bétons pour les ouvrages d'art. Le béton M30CV est un béton à forte teneur en cendres volantes (30 % en masse par rapport au liant). Le béton BOIII fabriqué à partir de ciment CEM III contient une forte quantité de laitier (62 %).

Les bétons cités ci-dessus ont été fabriqués à l'IFSTTAR. De plus, deux types de bétons ont été fabriqués au Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Lille dans le cadre de l'opération *Approche performantielle et probabiliste de la durée de vie des ouvrages en béton armé*. Ces deux bétons sont notés LR-CEM-I (à partir d'un ciment CEM I) et LR-CEM-III (à partir d'un ciment CEM III/A contenant 43

% de laitier). Les formules de ces bétons sont présentées dans le tableau 3.1.

Le ciment CEM I 52,5 PM ES CP2 (Saint-Vigor, Lafarge) est utilisé pour le béton M25 et M30CV. Le ciment CEM I 52,5 HTS (le Teil, Lafarge) est utilisé pour le BO. Pour le béton BOIII, le ciment utilisé est un CEM III/A 42,5 N PM ES CP1 de Gargenville (Calcia). Les compositions des ciments sont présentées dans le tableau 3.2.

Béton	M25	M30CV	BO	BOIII	LR-CEM-I	LR-CEM-III
Ciment [kg.m ⁻³]	230	353	223	342	400	385
Sable (0-5) [kg.m ⁻³]	899	744	879	715	815	890
Granulats (6-20) [kg.m ⁻³]	1007	1192	986	1036	1025	980
Eau d'ajout [kg.m ⁻³]	193	172	166	186	150	159
Cendres volantes [kg.m ⁻³]		95				
Adjuvant [kg.m ⁻³]		1,1				
Retardateur de prise [kg.m ⁻³]		1,4				
Superplastifiant [kg.m ⁻³]		1,1			1,1	4,4
E/C [-]	0,84	0,49	0,74		0,38	
E/Liant [-]	0,84	0,49	0,52	0,54	0,38	0,41
Rc (28 j) [MPa]	22,2	58,6	48,5	38,5	85,5	75,5

TABLE 3.1 – Formulation et propriétés des bétons étudiés [34].

Constituant		CEM I	CEM I	Cendres volantes
		Le Teil	Saint-Vigor	EDF
		%	%	%
Oxyde de Calcium	CaO	66,31	65,38	3,0
Silice soluble	SiO ₂	21,55	20,54	50
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	2,87	3,59	29
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	2,42	4,13	8,5
Oxyde de sodium	Na ₂ O	0,17	0,18	0,7
Oxyde de potassium	K ₂ O	0,27	0,29	4,5
Anhydride sulfurique	SO ₃	2,03	2,67	0,5

TABLE 3.2 – Compositions chimiques des ciments et des cendres volantes utilisées dans cette étude.

Les éprouvettes confectionnées sont des cylindres de 16 cm de diamètre et 32 cm de hauteur pour les essais mécaniques et de 11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur pour d'autres essais.

Les éprouvettes ont été conservées dans l'eau pour une cure humide avant les tests.

3.2 Caractéristiques des matériaux étudiés

3.2.1 Mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente

La porosité accessible à l'eau ϕ est un indicateur pertinent pour estimer la durabilité du béton. La porosité décrit l'espace total disponible pour les transports de gaz, de liquide et des ions. En général, une porosité peu importante signifie une bonne résistance à la pénétration des chlorures.

Protocole

Le protocole expérimental utilisé pour mesurer la porosité est celui préconisé par l'AFGC/RGCU dans « GranDuBé » [33]. Le dispositif de mesure est illustré sur la figure 3.1. Cependant, pour assurer une bonne précision de mesure, la durée de saturation est portée à 72 heures, dont 4 heures sous vide et 68 heures en présence d'eau pure en maintenant le vide.

La masse volumique apparente du matériau sec est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \quad (3.2.1)$$

où ρ_d est la masse volumique apparente du matériau sec [g.cm^{-3}]. M_{sec} , M_{eau} et M_{air} sont respectivement la masse du corps d'épreuve à l'état sec, la masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air, et la masse du corps d'épreuve immergé [g].

La porosité accessible à l'eau ϕ [%] est donnée par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (3.2.2)$$

Résultats et analyse

Les résultats obtenus avec les bétons étudiés sont listés dans le tableau 3.3.

Parmi les bétons étudiés, le béton M25 est le plus poreux avec une porosité de 15,9%. Le béton LR-CEM-I a la porosité la moins élevée avec 10,3%, grâce à son rapport eau/liant le plus faible (0,38 pour LR-CEM-I contre 0,84 pour M25). Les relations entre la porosité et les autres propriétés de transport seront étudiées plus loin.

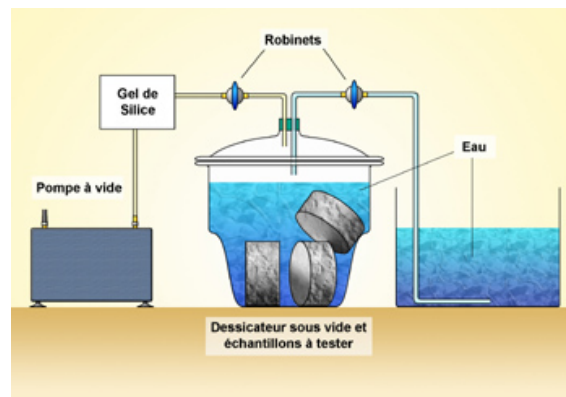


FIGURE 3.1 – Principe de la mesure de la porosité à l'eau.

Matériau	ϕ [%]	ρ_d [g.cm ⁻³]	Matériau	ϕ [%]	ρ_d [g.cm ⁻³]
M25	15,9 ± 0,3	2,24 ± 0,01	M30CV	14,1 ± 0,5	2,28 ± 0,02
BO	12,4 ± 0,4	2,29 ± 0,01	BOIII	15,2 ± 0,6	2,19 ± 0,02
LR-CEM-I	10,3 ± 0,3	2,39 ± 0,01	LR-CEM-III	12,1 ± 0,4	2,34 ± 0,01

TABLE 3.3 – Porosité à l'eau et masse volumique apparente du matrice sec des bétons étudiés à 90 jours.

3.2.2 Etude de la répartition porale par porosimétrie par intrusion de mercure

Principe de la porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion mercure est une technique intéressante pour estimer la macroporosité et la mesoporosité des matériaux cimentaires, car ayant une capacité d'exploration d'une gamme de pores assez large (de 1,8 nm à 60 μ m). Cette technique nous permet de tracer la répartition porale (c'est-à-dire la distribution des volumes poreux en fonction des dimensions des pores) des matériaux. La porosité totale du matériau peut être aussi obtenue. La porosimétrie par intrusion de mercure permet également de déterminer la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide par la méthode de Katz-Thompson (voir la section 3.2.5) à partir d'un rayon critique de percolation.

On obtient à la fin de l'essai la courbe d'intrusion du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du rayon des pores accessibles. Par différentiation logarithmique, on construit également la distribution des volumes poreux en fonction des rayons des pores ($\Delta V / \Delta \log r_p$).

Sur la courbe apparaissent plusieurs pics : ils présentent les rayons principaux des pores envahis. La distribution ne prend pas en compte la microporosité des *C-S-H* ($r_p < 2$ nm). La porosité des bulles d'air ($r_p > 1$ mm) n'apparaît pas non plus



FIGURE 3.2 – Porosimètre au mercure du groupe MDM (Ifsttar).

dans les résultats.

- **Rappel des différents types de pores dans le béton**

Autour de 10 - 20 μm , on détecte les bulles d'air, les défauts de compactage, de serrage ou de mise en œuvre, etc. Au-delà, on distingue généralement trois types de pores [123] :

Le premier mode poreux est classiquement représenté par un pic situé aux 100 - 1000 nm. Il correspond à l'espace poral situé initialement entre les grains de ciment anhydre et partiellement remplis par les hydrates. Il est dû à la présence de la phase liquide, c'est-à-dire l'eau de gâchage qui occupe initialement l'espace entre les grains de ciment. Le volume et la taille caractéristique de ces pores diminuent pendant l'hydratation avec le développement des hydrates qui remplissent progressivement une partie de l'espace préalablement occupé par l'eau.

Le deuxième mode est le mode inter-hydrates, représenté par le pic situé entre 10 - 100 nm. Il peut être attribué à un espace poral lié à l'architecture des amas d'hydrates, correspondant au réseau poreux résiduel après formation des hydrates externes. Il s'agit donc de vides situés entre les amas d'hydrates.

Le troisième mode est le mode poreux intra-hydrates, dont le rayon de pores est inférieur à 2 nm. Il s'agit de la porosité interne aux cristallites du gel C-S-H, due aux molécules H_2O qui font partie intégrante du gel et qui se trouve entre les feuillets de silicates de calcium : ce sont les pores intra cristallites ou inter feuillets. Ce mode poreux est caractéristique des hydrates formés. Ceci correspond à un mode poreux non visible par intrusion de mercure.

Préparation des échantillons et protocole expérimental

L'éprouvette de béton étudié à tester est concassée en morceaux de 5 à 8 mm de diamètre environ. En effet, la taille des échantillons est limitée par le volume des cellules du porosimètre. A l'inverse, il faut garder un volume qui reste représentatif du matériau. Dans notre cas, nous prenons environ 1,5 g de matériau pour chaque analyse. En évitant les gravillons qui ont une porosité très faible, nous avons prélevé plutôt la phase mortier du béton pour le test afin de limiter la dispersion des résultats sur la porosité totale.

Un séchage des échantillons doit être effectué, afin que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au mercure. Nous avons utilisé la méthode suivante [33] : les échantillons ont été déposés dans une étuve sous vide à 45 °C en présence de gel de silice, pendant au moins 14 jours jusqu'à masse constante.

Après séchage, les échantillons ont été analysés. Nous avons suivi ensuite le protocole décrit dans « Méthodes d'essai No.58 » du LCPC [35] pour réaliser l'intrusion de mercure.



FIGURE 3.3 – Traitement des échantillons en étuve sous vide à 45 °C (méthode dite de référence [33] [35]).

Résultats et analyse des résultats d'intrusion de mercure

- Répartitions porales des bétons étudiés

Les répartitions porales des bétons M25, M30CV, BO et BOIII, mesurées après 28 jours et 90 jours de cure humide, sont présentées sur les figures 3.4 - 3.7. Une évolution de la taille des pores entre 28 jours et 90 jours est constatée pour tous les bétons. Les pics des courbes (représentant les modes poreux) se déplacent vers des tailles plus fines au cours du temps. Les pores sont en effet remplis progressivement

par les produits des réactions d'hydratation, ce qui permet de réduire la taille des pores (affinement de la microstructure) et également la porosité totale.

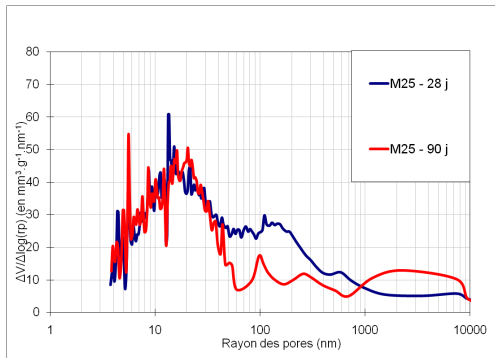


FIGURE 3.4 – Evolution de la répartition porale du béton M25, entre 28 jours et 90 jours.

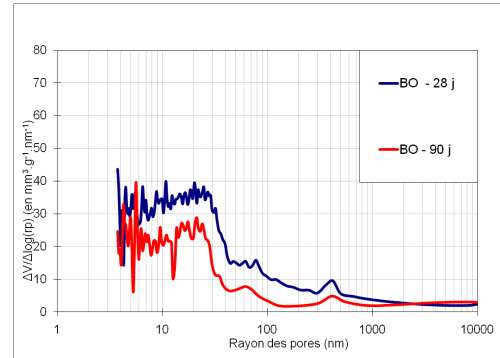


FIGURE 3.5 – Evolution de la répartition porale du béton BO, entre 28 jours et 90 jours.

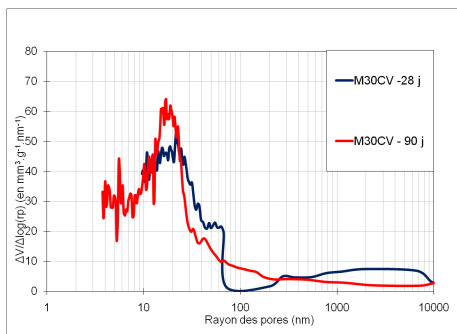


FIGURE 3.6 – Evolution de la répartition porale du béton M30CV, entre 28 jours et 90 jours.

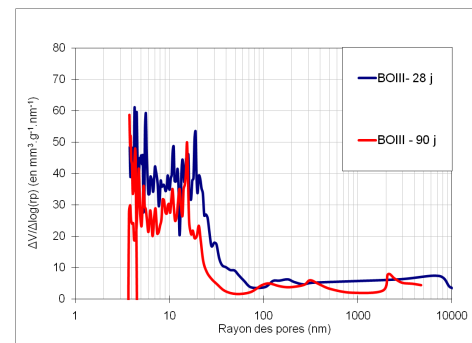


FIGURE 3.7 – Evolution de la répartition porale du béton BOIII, entre 28 jours et 90 jours.

Sur les figures 3.8 et 3.9, nous pouvons constater comme attendu que, la taille des pores est plus grande pour le béton M25 et plus fine pour le béton BOIII, aux échéances de 28 jours et de 90 jours. Le fort rapport E/C du M25 est la raison principale de l'existence d'une microstructure si grossière. Pour le béton M30CV, la quantité du ciment est également faible mais celle-ci est complétée par des cendres volantes qui réagissent à long terme avec la portlandite suivant une réaction pouzzolanique. La microstructure du BOIII a été affinée grâce aux réactions d'hydratation des laitiers (cf. section 1.5).

Les résultats obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure confirment que la répartition porale dépend largement du rapport E/L et de l'avancement des réactions des liants. Les additions minérales (laitiers et cendres volantes) peuvent diminuer les pores. Cependant, la contribution des cendres volantes sur l'amélioration de la microstructure grâce aux réactions pouzzolaniques n'est pas remarquable du fait que la durée de cure a été insuffisante et que les réactions pouzzolaniques sont activées très lentement.

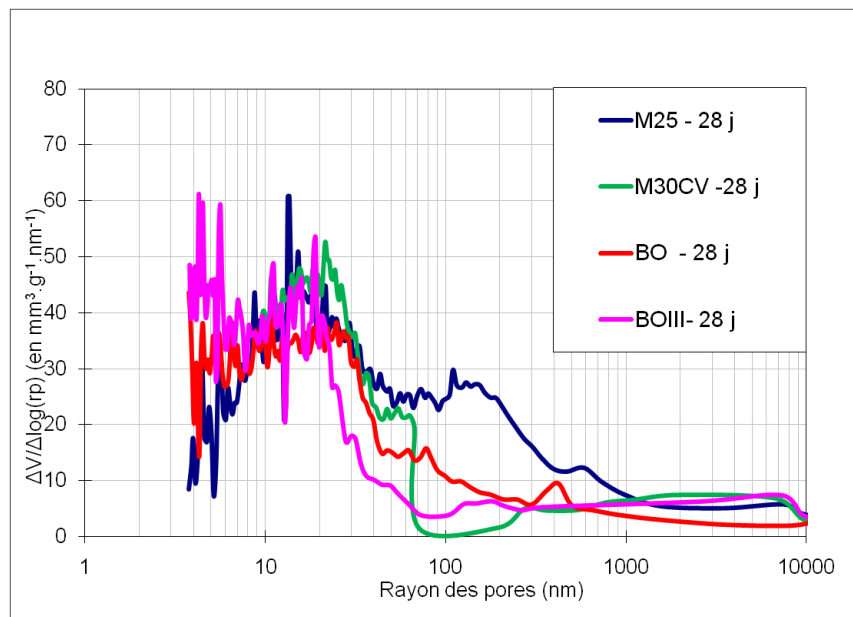


FIGURE 3.8 – Comparaison des répartitions porales des bétons étudiés à l'âge de 28 jours.

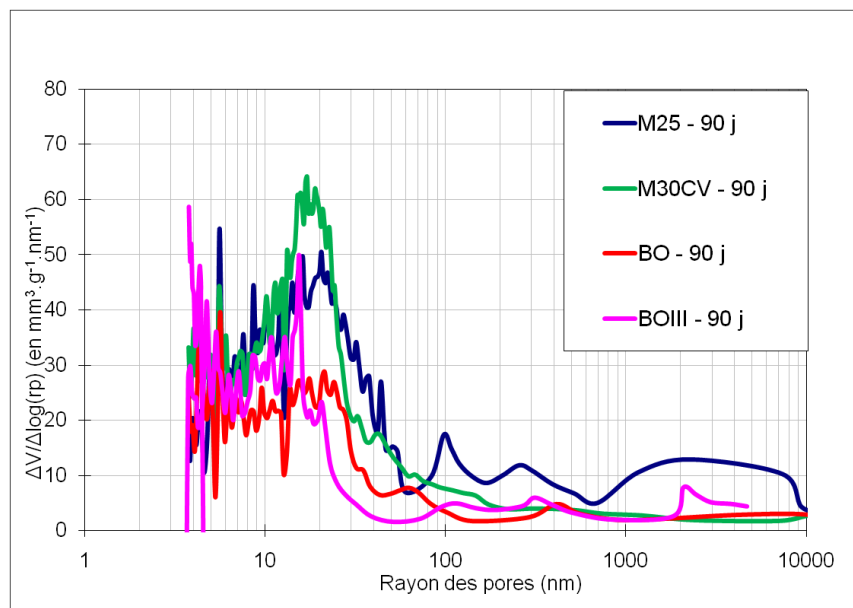


FIGURE 3.9 – Comparaison des répartitions porales des bétons étudiés à l'âge de 90 jours.

3.2.3 Mesure de la résistivité électrique

La résistivité électrique est l'inverse de la conductivité électrique, qui représente la capacité de la matière à mettre en mouvement les charges libres sous l'action d'un champ électrique. La mesure de la résistivité est largement utilisée comme

technique non destructive pour évaluer le taux de corrosion des armatures dans les bétons armés [135] [136]. Pour un béton sain, la résistivité du béton est également un indicateur de durabilité lié à la résistance à pénétration des ions agressives [137] [138] [139]. La résistivité du béton dépend de plusieurs facteurs : la microstructure du béton (taille de pores et la répartition porale), la composition de la solution interstitielle, la teneur en eau du matériaux ainsi que la température.

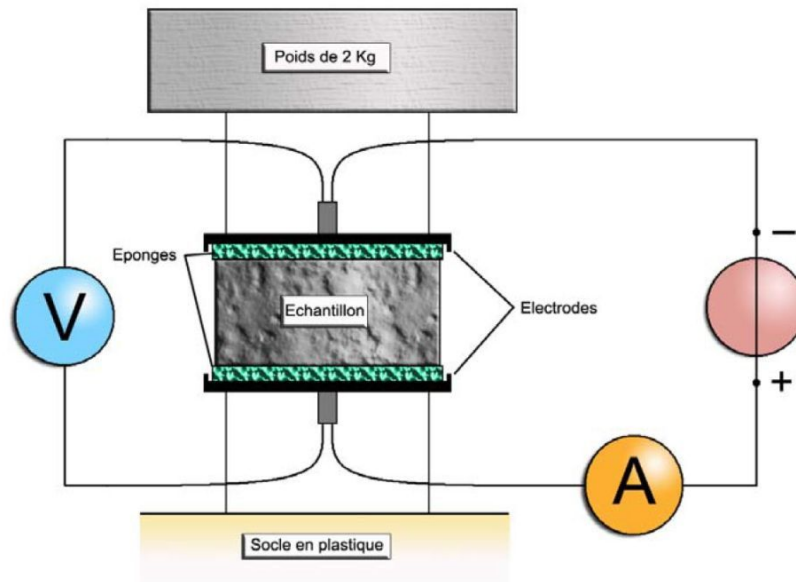


FIGURE 3.10 – Principe de mesure de la résistivité électrique [17].

Cet indicateur est mesuré sur des matériaux saturés par de l'eau pure. Le protocole de mesure est précisé dans « Méthodes d'essai No.58 » [35].

Le corps d'épreuve est un cylindre de 11 cm de diamètre et de 5 cm d'épaisseur. Dans un premier temps, l'éprouvette est mise en saturation sous vide pendant 72 heures en présence d'eau distillée. Après saturation, l'ensemble du dispositif est mis en place : deux éponges minces de diamètre identique à l'échantillon, deux plaques en acier inox munies de connexions électriques et un ohmmètre. On mesure ensuite la résistance électrique de l'ensemble des deux éponges et de l'échantillon R_{tot} [Ω], ainsi que la résistance électrique isolée des éponges saturées R_{ep} [Ω]. Le principe de la mesure est illustré sur la figure 3.10.

La résistivité électrique ρ [$\Omega.m$] des bétons peut être calculée comme suit :

$$\rho = (R_{tot} - R_{ep}) \frac{S}{L} \quad (3.2.3)$$

dont S et L sont respectivement la surface de la section de l'échantillon [m^2] et l'épaisseur de l'échantillon [m].

Les résistivités des bétons étudiés ont été mesurées à 90 jours et à 2 ans (pour

BO, M30CV et BOIII). Les résultats des mesures sont listés dans le tableau 3.4 et sur la figure 3.11.

Age du béton	M25	BO	M30CV	BOIII
90 jours	59,5 ± 2,4	99,5 ± 4,5	122,6 ± 3,9	332,2 ± 2,8
2 ans		103,0 ± 0,5	463,9 ± 4,6	596,0 ± 4,0

TABLE 3.4 – Résistivité des bétons (saturés) [$\Omega \cdot m$]

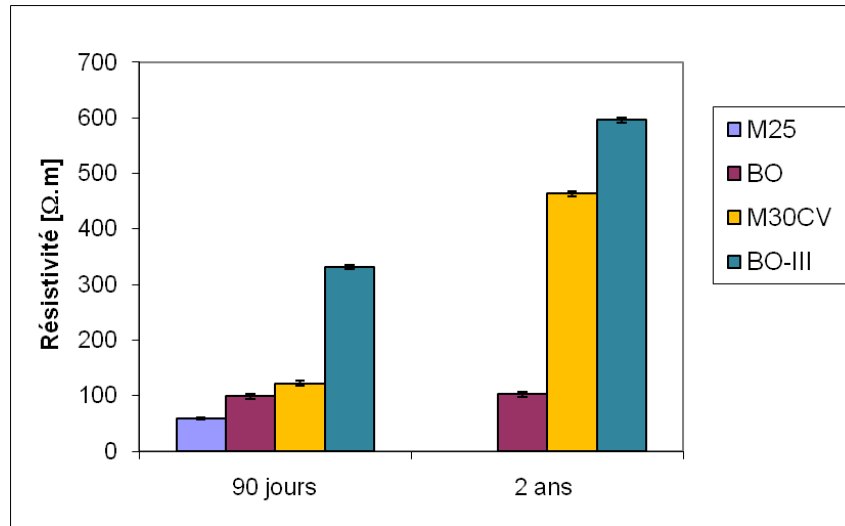


FIGURE 3.11 – Résistivité électrique des bétons étudiés.

Pour le béton BO, la résistivité est identique à 90 jours et à 2 ans, indiquant que l'état d'hydratation et la microstructure n'ont pas beaucoup évolué après 90 jours. Autrement dit, la plupart des réactions d'hydratation des ciments dans ce béton était terminée avant 90 jours.

Les valeurs de résistivité des bétons M30CV et BOIII ont augmenté nettement entre 90 jours et 2 ans. Pour M30CV, la valeur de résistivité mesurée à 2 ans est quatre fois plus grande que la valeur mesurée à 90 jours. Les réactions pouzzolaniques différées des cendres volantes ont formé de nouveaux produits d'hydratation, qui ont densifié la microstructure.

La résistivité du béton BOIII est la plus importante par rapport aux autres bétons. Même si la porosité totale du béton BOIII est assez élevée (15,2 %), ses pores sont plus fins que les bétons à base de ciment CEM I, grâce à l'affinement de la microstructure par l'hydratation du laitier. La connectivité des pores est également susceptible d'être plus faible. La résistance contre la pénétration des ions chlorure du BOIII est donc attendue comme étant la meilleure parmi les bétons étudiés.

Ces résultats de mesure de la résistivité électrique seront utilisés pour calculer la perméabilité à l'eau liquide à partir de la méthode de Katz-Thompson dans la section 3.2.5.

3.2.4 Mesure du coefficient de diffusion apparent à partir d'essais de migration en régime non stationnaire

Le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) est un indicateur qui décrit la vitesse de la pénétration des ions chlorure dans les bétons. Il s'agit du coefficient qui intervient dans la seconde loi de Fick (cf. section 1.3.1). Ce coefficient peut être mesuré par un essai de migration en régime non stationnaire, selon la méthode proposée par Tang et Nilsson [25].

Principe de l'essai

Le dispositif pour l'essai de migration est constitué des composants suivants : deux cellules (amont et aval) avec électrodes, un générateur de tension stabilisée, un voltmètre, un ampèremètre et des joints pour assurer l'étanchéité. Un échantillon est positionné entre deux cellules qui contiennent en amont une solution chlorée et en aval une solution exempte de chlorures. Un champ électrique est imposé afin de faire migrer rapidement les ions chlorure de la cellule amont vers la cellule aval. L'ensemble du dispositif est illustré sur la figure 3.12.

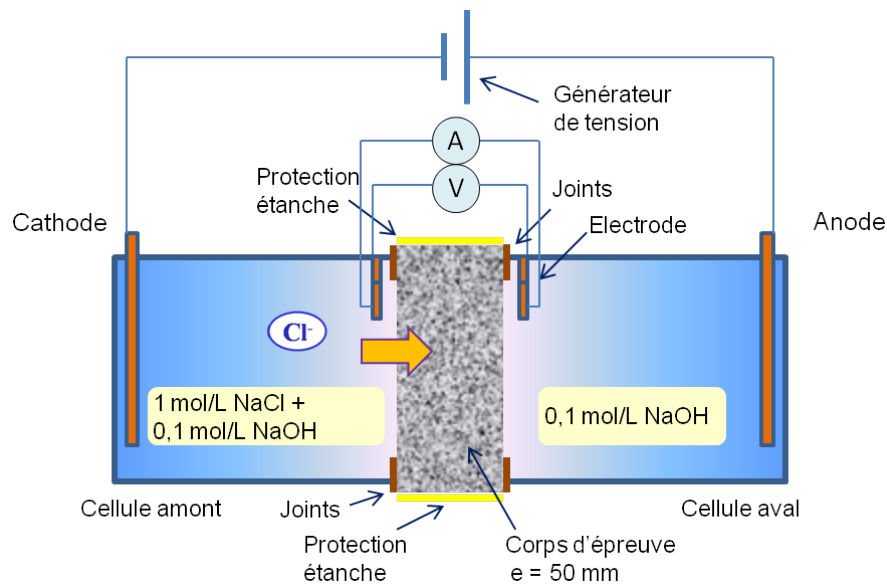


FIGURE 3.12 – Schéma de principe du dispositif de migration sous champ électrique en régime non stationnaire.

Les matériels utilisés dans cette étude sont des équipements de type Germann Instruments : ASTM C 1202-5 Rapid Chloride Permeability Test System (cf. figure 3.13).



FIGURE 3.13 – Essai de migration accéléré sous champs électrique.

Protocole de l'essai de migration

Les corps d'épreuve sont des cylindres de 10 cm de diamètre et de 5 cm d'épaisseur. La solution utilisée pour la migration est à 1 mol.L^{-1} de NaCl.

L'essai de migration se déroule en suivant les étapes décrites ci-dessous [33].

En premier lieu, les éprouvettes sont saturées sous vide pendant 72 heures (y compris 4 heures sous vide) avec une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Après saturation, on réalise l'assemblage du dispositif de migration avec l'éprouvette ainsi saturée. Ensuite, on remplit le compartiment aval par une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et remplit le compartiment amont par une solution de NaCl à 1 mol.L^{-1} + NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Puis, le dispositif est mis en contact avec le générateur, en s'assurant que le potentiel électrique aux bornes de l'éprouvette est stabilisé à 30 V. Nous choisissons la durée de l'essai à partir de l'intensité du courant électrique I mesurée au début d'essai par la condition suivante :

$$3 \times 10^5 \text{ A.s.m}^{-2} \leq I \times \Delta t / S \leq 9 \times 10^5 \text{ A.s.m}^{-2}$$

où Δt la durée de l'essai, S la surface de contact du corps d'épreuve avec la solution [m^2].

On vérifie visuellement l'étanchéité de l'ensemble du dispositif jusqu'à la fin d'essai, en assurant qu'il n'y pas de fuite à l'interface entre les composants.

A la fin de l'essai, on désassemble le dispositif et on procède au fendage de l'éprouvette en deux. La profondeur de pénétration sur la surface fendue est ensuite

mesurée à l'aide d'une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La zone pénétrée par les ions chlorure sera de couleur blanche / gris clair à cause de la précipitation du AgCl . La zone exempte de chlorures sera en gris foncé.

Les voltages aux bornes de l'éprouvette, les intensités du courant et les durées d'essais pour les bétons testés sont cités dans le tableau 3.5.

Matériau	M25	BO	LR-CEM-I	M30CV	LR-CEM-III	BOIII
U [V]	30	30	30	30	30	30
I [mA]	92,2	36,1	31,9	16,0	10,9	10,9
Δt [h]	6	48	48	72	72	96

TABLE 3.5 – Paramètres des essais de migration pour les bétons étudiés.

Résultats et analyses

Les figures 3.14 - 3.17 illustrent quelques résultats (profondeur de pénétration) des essais de migration pour différents bétons.

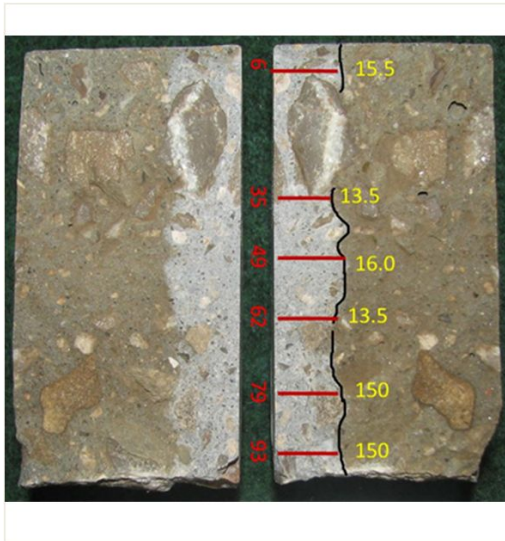


FIGURE 3.14 – Profondeur de pénétration des chlorures pour le béton M30CV (migration pendant 72 h).

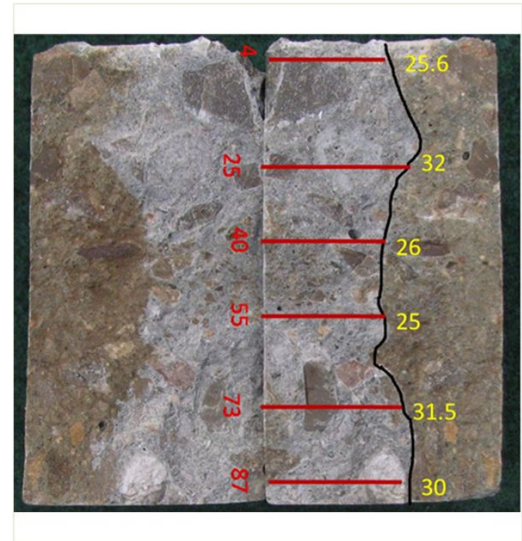


FIGURE 3.15 – Profondeur de pénétration des chlorures pour le béton BO (migration pendant 48 h).

• Calcul du coefficient de diffusion apparent

Selon le mode opératoire recommandé dans « GranDuBé » [33], le coefficient de diffusion apparent D_{app} [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] est calculé par l'équation (3.2.4) [25] :

$$D_{app} = \frac{RT}{ZF} \frac{L}{\Delta E} \frac{(X_d - \alpha\sqrt{X_d})}{\Delta t} \quad (3.2.4)$$

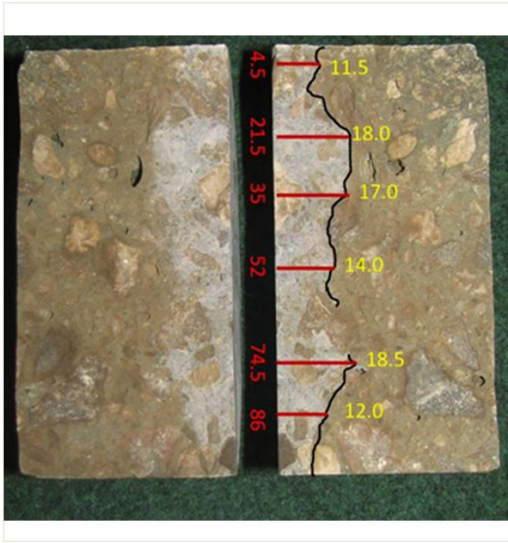


FIGURE 3.16 – Profondeur de pénétration des chlorures pour le béton LR-CEM-I (migration pendant 48 h).

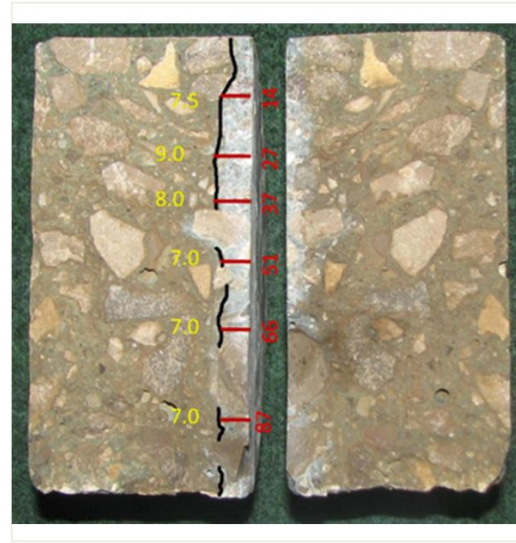


FIGURE 3.17 – Profondeur de pénétration des chlorures pour le béton LR-CEM-III (migration pendant 72 h).

où X_d est la profondeur moyenne de pénétration des ions chlorure mesurée par colorimétrie [m], Δt la durée de l'essai [s], ΔE la différence de potentiel aux bornes du corps d'épreuve [V], L l'épaisseur du corps d'épreuve [m]. R , F , T et Z sont respectivement la constante des gaz parfaits (égale à $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$), la constante de Faraday (égale à $96487 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), la température [K] et la valence de l'ion chlorure (égale à 1).

Les termes auxiliaire α et ξ sont donnés par les équations (3.2.5) et (3.2.6).

$$\alpha = 2\xi \sqrt{\frac{RTL}{ZF\Delta E}} \quad (3.2.5)$$

et

$$\xi = ERF^{-1} \left(1 - 2\frac{c_d}{c_0} \right) \quad (3.2.6)$$

où ERF^{-1} est l'inverse de la fonction erreur ERF . c_0 est la solution du compartiment amont ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans notre cas) et c_d est la concentration en chlorures libres en X_d (supposée égale à $0,070 \text{ [mol}\cdot\text{L}^{-1}]$, en considérant le cas particulier des bétons de base CEM I [140]). ξ a pour valeur 1,044 pour $c_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les valeurs de D_{app} pour les différents bétons étudiés sont synthétisées dans le tableau 3.6 et comparées sur la figure 3.18. La valeur de D_{app} du M25 est beaucoup plus élevée que celle d'autres bétons, du fait que sa microstructure est la plus grossière. Comme attendu, les bétons avec des laitiers (BOIII et LR-CEM-III) présentent les meilleures résistances contre la pénétration des ions chlorures.

Il faut noter que les bétons n'étaient pas du même âge lors des essais de migration.

Le béton M25 et LR-CEM-I étaient âgés de 6 mois et les autres étaient âgés de 8 - 9 mois. Cependant, après 6 mois d'hydratation, on peut considérer que les bétons M25 et LR-CEM-I avaient atteint un niveau d'hydratation stabilisée et que l'évolution de leurs propriétés de transport reste très limitée. Les valeurs de D_{app} mesurées pour M25 et LR-CEM-I à l'âge de 6 mois sont donc valables pour être comparées qualitativement avec les autres bétons âgés de 8 - 9 mois.

Matériaux	D_{app} [$m^2.s^{-1}$]	Matériaux	D_{app} [$m^2.s^{-1}$]
BO (9 mois)	$5,45 \pm 0,55 \times 10^{-12}$	M25 (6 mois)	$3,56 \pm 0,33 \times 10^{-11}$
M30CV (9 mois)	$2,35 \pm 0,21 \times 10^{-12}$	LR-CEM-I (6 mois)	$2,99 \pm 0,45 \times 10^{-12}$
BOIII (9 mois)	$4,46 \pm 0,9 \times 10^{-13}$	LR-CEM-III (8 mois)	$1,00 \pm 0,19 \times 10^{-12}$

TABLE 3.6 – Coefficients de diffusion apparent D_{app} pour les bétons étudiés, obtenus par essai de migration. L'âge de béton est indiqué entre parenthèses.

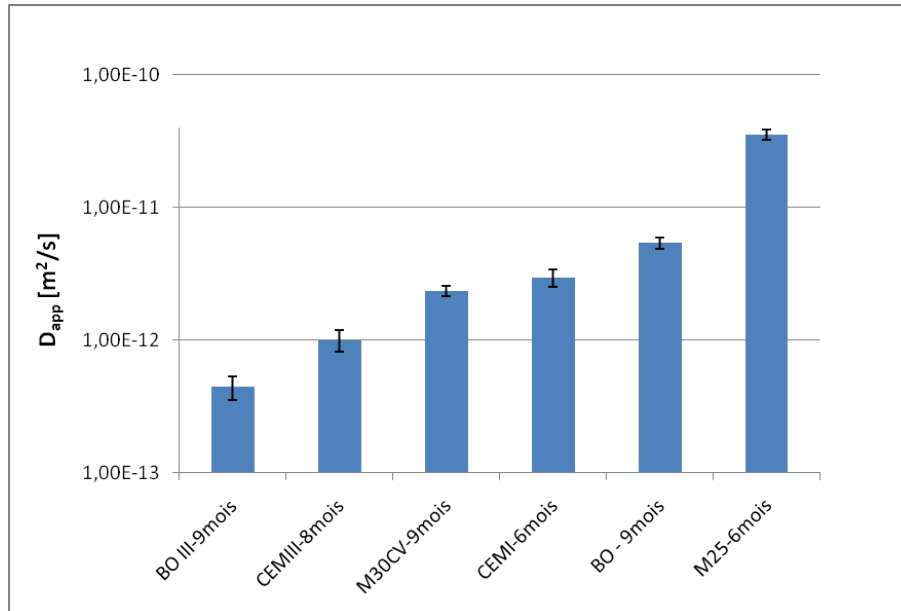


FIGURE 3.18 – Comparaison entre les coefficients de diffusion apparent D_{app} mesurés par des essais de migration. L'âge de l'éprouvette lors de l'essai est précisé.

3.2.5 Estimation de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide

La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K_l) est un paramètre clé (cf. équation (2.2.10)) qui décrit la vitesse de transport de la phase liquide par capillarité. K_l peut être estimée indirectement à partir du diamètre critique de pores obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure et du facteur de formation du matériau (formule de Katz-Thompson [118]). Deux méthodes (appelées ici Katz-Thompson-I et Katz-

Thompson II) ont été appliquées. Elles utilisent différentes solution pour déterminer le facteur de formation (qui représente la tortuosité du matériau).

La théorie de Katz-Thompson, développée à la base pour des roches, a été appliquée pour les matériaux cimentaires par Garboczi [141]. La méthode de Katz-Thompson I (abrégée KT-I) est décrite par l'équation (3.2.7). Le facteur de formation est estimé par le rapport de la résistivité du béton saturé à celle de la solution interstitielle saturante (cf. section 3.2.3).

$$K_l = \frac{1}{226} \frac{\sigma}{\sigma_0} r_c^2 \quad (3.2.7)$$

r_c est le rayon critique [m] de percolation du matériau déterminé par intrusion de mercure (cf. figure 3.19). Le rapport σ/σ_0 représente l'inverse du facteur de formation : σ et σ_0 sont respectivement la conductivité électrique du matériau saturé en eau et la conductivité électrique de la solution interstitielle des pores. σ_0 est calculé par l'équation suivante :

$$\sigma_0 = \frac{F^2}{RT} \sum_i D_i z_i c_i \quad (3.2.8)$$

où D_i , z_i et c_i sont respectivement le coefficient de diffusion dans l'eau diluée [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] pour l'ion i (cf. tableau 2.1.2), la concentration [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] et la valence [-] de l'espèce ionique i .

Avec la méthode de Katz-Thompson II (abrégé KT-II), le facteur de formation est estimé à partir des seuls résultats d'intrusion de mercure [142] [143]. Cette méthode est fondée sur la séparation du réseau poreux en deux classes de canaux [144]. On se donne r une taille de pore inférieure au rayon critique r_c . On considère que tous les pores de rayon supérieur à r ont une conductance hydraulique nulle, tandis que ceux de rayon inférieur ont une conductance fixée correspondant à celle d'un pore cylindrique de rayon r . La conductance hydraulique (g_h) des pores de rayon r peut être calculée par l'équation (3.2.9) :

$$g_h(r) = \phi_E \frac{1}{89} \frac{L}{r_c} r^3 S(r) \quad (3.2.9)$$

où r est la taille de pore inférieure à r_c , $S(r)$ est la fraction volumique de pores connectés à l'amas infini de rayon inférieur à r ($S(r > r_c) = 0$ et $g_h(r > r_c) = 0$). L désigne une taille caractéristique de l'échantillon subissant l'intrusion de mercure.

La théorie de Katz-Thompson consiste à maximiser la conductance pour se rapprocher au mieux des valeurs réelles. Nous retenons donc la valeur r_h qui maximise $r^3 S(r)$ (pour $r < r_c$), comme illustré sur la figure 3.20. La perméabilité intrinsèque K_l est ensuite donnée par l'équation (3.2.10) [144] :

$$K_l = \phi_E \frac{1}{89} \frac{r_h}{r_c} r_h^2 S(r_h) \quad (3.2.10)$$

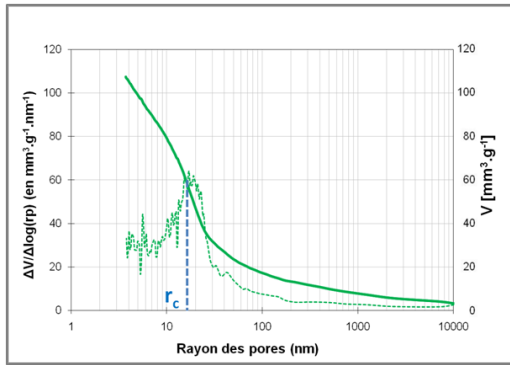


FIGURE 3.19 – Détermination de r_c à partir de la distribution des volumes poreux obtenue par PIM.

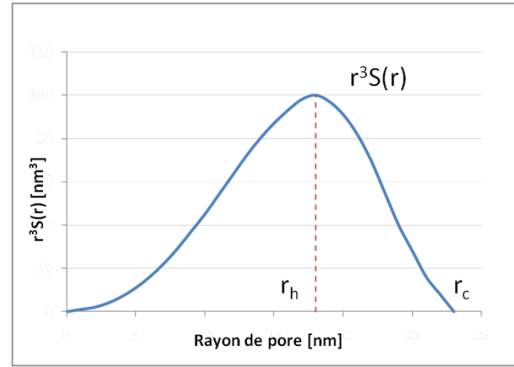


FIGURE 3.20 – Détermination de r_h (pour $r < r_c$) à partir de la distribution des volumes poreux.

Les résultats de mesure de la résistivité (cf. section 3.2.3) et les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) (cf. section 3.2.2) des bétons M25, BO, M30CV et BOIII (à l'âge de 90 jours) ont été sélectionnés, pour calculer les valeurs de K_l en utilisant respectivement les méthodes de K&T I et K&T II. Les concentrations en ions dans les bétons sont obtenues dans la littérature [8]. Les résultats sont listés dans le tableau 3.2.5.

Béton	M25	BO	M30CV	BOIII
c_{Cl} [mol.m ⁻³ solution]	0	0	0	49,5
c_{Na} [mol.m ⁻³ solution]	34,3	120	17,8	34,3
c_K [mol.m ⁻³ solution]	53,6	220	81,3	53,6
c_{OH} [mol.m ⁻³ solution]	87,9	340	99,1	87,9
ϕ [-]	0,159	0,124	0,141	0,152
σ_0 [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]	2,3	8,9	2,7	2,7
σ [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
r_c [m]	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$
KT-I	$1,4 \times 10^{-20}$	$2,2 \times 10^{-21}$	$4,0 \times 10^{-21}$	$1,3 \times 10^{-21}$
KT-II	$1,0 \times 10^{-20}$	$1,2 \times 10^{-21}$	$5,3 \times 10^{-21}$	$3,2 \times 10^{-21}$

TABLE 3.7 – Valeurs de K_l obtenues par les méthodes de Katz-Thompson I et II[m²].

La figure 3.21 illustre la comparaison entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Les résultats sont assez cohérents pour les bétons étudiés.

En comparant ces deux méthodes basées sur la théorie de Katz-Thompson, la méthode KT-I nécessite à la fois les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure (pour déterminer r_c) et les résultats de mesure de résistivité électrique (pour disposer du facteur de formation), alors que la méthode KT-II détermine ces deux paramètres à partir seulement des résultats de porosimétrie par intrusion de mercure. La méthode KT-II est ce faisant plus pratique d'emploi. Cependant, de grandes incertitudes sont introduites par cette méthode, puisque la taille des échantillons uti-

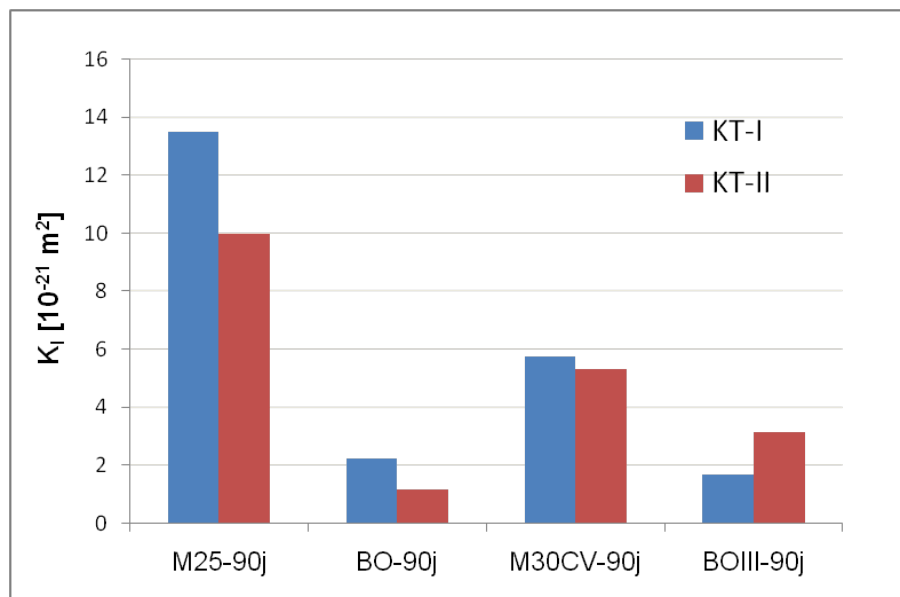


FIGURE 3.21 – Comparaison des valeurs de K_I pour les bétons étudiés obtenues par les méthodes de Katz-Thompson (KT-I et KT-II).

lisés pour la mesure de la distribution des volumes poreux par intrusion au mercure (des morceaux à base de mortier) n'est pas parfaitement représentative du béton étudié en comparant avec la dimension caractéristique utilisée pour la mesure de la résistivité (un cylindre de béton de 10 cm et de diamètre et 5 cm de hauteur).

3.2.6 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux étudiés, ainsi que les techniques expérimentales nécessaires à l'identification des propriétés des bétons ont été présentés.

La porosité accessible à l'eau, la masse volumique apparente et la résistivité des bétons ont été mesurées directement. A l'aide de la porosimétrie par intrusion du mercure, la microstructure des bétons a été étudiée. La répartition porale des bétons a été obtenue. Il a été confirmé que les additions minérales (cendres volantes et laitiers) raffinent la microstructure du matériau. Le coefficient apparent de diffusion des ions chlorure a été estimé par un essai de migration accéléré sous champ électrique. Enfin, la perméabilité à l'eau liquide a également été estimée par les méthodes de Karts-Thompson à partir des résultats du mesure de la résistivité et de porosimétrie par intrusion au mercure.

Le béton M25 d'étude est le matériau plus poreux étant donné son rapport E/C (0,84). Par conséquent, la porosité accessible à l'eau et le coefficient de diffusion apparent de ce béton sont les plus élevés de la gamme étudiée, et avec la résistivité la plus faible. Rappelons que nous avons choisi ce béton car il permet d'illustrer facilement les effets de la pénétration d'agents agressifs et des cinétiques raisonnables.

Pour les deux autres bétons à base de ciment CEM I, LR-CEM-I a une porosité plus faible que BO, et les autres propriétés de transport sont meilleures. Concernant le béton M30CV, l'influence de l'action pouzzolanique des cendres volantes sur l'évolution des propriétés au cours du temps du béton est notable entre 90 jours et 2 ans. Pour les deux autres bétons avec des fortes teneurs en laitier BOIII et LR-CEM-III, leurs porosités sont élevées, mais leurs résistivités sont les plus importantes et les valeurs de D_{app} sont les plus faibles. Ces bétons présentent une résistance exceptionnelle à la pénétration des ions chlorure.

La porosité accessible à l'eau est sans doute un indicateur important, mais souvent insuffisant. Les bétons BOIII et M30CV étudiés ont d'excellentes propriétés de transfert même si leur porosité reste élevée (par rapport aux bétons à base de CEM I). La notion de microstructure est en effet cruciale pour qualifier les propriétés de transfert. L'analyse de la distribution des volumes poreux permet d'expliquer la différence entre les bétons sur le plan de leurs propriétés de transport. La taille de pores du béton BOIII est en effet la plus faible parmi tous les bétons testés, ce qui explique son faible coefficient de diffusion apparent et sa valeur importante de résistivité.

Les bétons étudiés présentent des caractéristiques très variées. Outre des bétons à base de CEM I, les mesures sur les bétons M30CV et BOIII nous ont permis d'enrichir nos connaissances sur l'influence des additions minérales concernant les propriétés de transport des bétons. Ces bétons seront employés par la suite pour illustrer le fonctionnement des modèles développés.

Des discussions plus approfondies sur les propriétés des matériaux étudiés se trouvent dans les chapitres suivants pour analyser les résultats des essais de diffusion (condition saturée) et des essais d'imbibition (condition non saturée).

Chapitre 4

Diffusion des chlorures en milieu saturé et validation du modèle de transport de niveau II

Ce chapitre présente des études expérimentales et numériques servant à la validation du modèle de transport de niveau II sous condition saturée. Ce modèle peut être considéré comme un outil d'ingénieurs utile pour la prédiction de la durée de vie d'un ouvrage en béton armé.

La première section du chapitre présente une campagne expérimentale de diffusion avec des solutions de différentes concentrations en ions chlorure et avec différentes durées d'exposition. La campagne a été menée sur différents bétons. Ces essais nous permettent d'obtenir des profils en ions chlorure (libres et totaux), ainsi que des isothermes de fixation des chlorures.

Dans les sections suivantes, les coefficients effectifs de diffusion et les paramètres de fixation pour les bétons étudiés seront déterminés par analyse inverse des profils en chlorures totaux. Des simulations prédictives seront ensuite réalisées afin de valider le modèle de transport de niveau II en comparant les profils prédits avec les données expérimentales.

Outre les données expérimentales de laboratoire, les données *in situ* portant sur des profils de teneur en chlorures totaux au sein d'un élément en béton armé, exposé à un environnement marin, feront également l'objet d'une étude. Après détermination par analyse inverse des paramètres de transport du béton armé, une estimation de la durée de vie de l'élément de béton sera proposée.

4.1 Essais de diffusion (condition saturée)

L'essai de diffusion [145] [146] nous permet de simuler les phénomènes de transport des ions dans des matériaux sous des conditions parfaitement contrôlées, telles que la concentration en ions chlorure dans le milieu extérieur, la durée d'exposition, etc.. A certaines échéances, les profils de teneur en chlorures totaux et les profils de concentration en chlorures libres peuvent être obtenus. Ces profils nous offrent la possibilité de déterminer les propriétés des matériaux (tels que le coefficient de diffusion effectif D_{eff} et les paramètres de fixation des ions chlorure) par des méthodes diverses. Les profils obtenus serviront également pour confronter les études numériques (en comparant des données de sortie du modèle avec les résultats expérimentaux) afin de valider notre modèle de transport ionique en milieu saturé.

Les essais ont été réalisés sur les bétons M25, M30CV, BO et BOIII (cf. section 3.1). Les bétons LR-CEM-I et LR-CEM-III (cf. tableau 3.1) fabriqués au Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Lille ont été également inclus dans cette campagne d'essai de diffusion.

4.1.1 Description de l'essai

Campagne de l'essai de diffusion

Deux groupes d'essais ont été réalisés avec des solutions de différentes concentrations (30 g.L^{-1} et 165 g.L^{-1}) en NaCl. Pour une concentration donnée, des éprouvettes ont été divisées en sous-groupes avec des durées d'exposition différentes.

Dans le premier groupe d'essai, la solution de contact est une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} (soit $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions chlorures) + NaOH à 4 g.L^{-1} (soit $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Cette condition est similaire à celle de l'eau de mer dont la concentration des ions chlorure est d'environ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les durées d'exposition choisies sont d'environ 3 mois et de 5 - 7 mois. Tous les corps d'épreuve de ce groupe sont donc exposés à une solution de contact de concentration considérée comme *normale*.

Pour le deuxième groupe d'essai (concentration *élevée*), la solution de contact est une solution de NaCl à 165 g.L^{-1} ($2,82 \text{ mol.L}^{-1}$) + NaOH à 4 g.L^{-1} ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui correspond à la recommandation de la méthode Nordtest pour réaliser un essai de diffusion accéléré (NT Build 443) [147]. Pour ce groupe d'essai, la durée d'exposition est, soit compris entre 27 et 35 jours, soit compris entre 70 et 80 jours.

Les détails de la campagne de l'essai sont donnés dans le tableaux 4.1.1.

Matériau	30 g.L ⁻¹ NaCl	165 g.L ⁻¹ NaCl
M25	90 jours et 150 jours	27 jours
BO	84 jours et 210 jours	
M30CV	90 jours	35 jours et 80 jours
LR-CEMI	201 jours	35 jours
BOIII	90 jours et 208 jours	73 jours
LR-CEMIII	126 jours et 210 jours	35 jours

TABLE 4.1 – Campagne d’essais de diffusion en condition saturée.

Protocole de l’essai de diffusion

Les corps d’épreuve sont des cylindres de 11 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. Le protocole de l’essai est décrit par les étapes suivantes [35] :

Pour chaque béton et pour chaque échéance d’exposition, trois éprouvettes ont été d’abord prélevées par sciage à partir de différents échantillons de béton. Les surfaces des éprouvettes ont été ensuite couvertes par une résine époxy pour ne laisser que la face inférieure exposée au milieu extérieur. Cette résine époxy était un mélange d’une résine, d’un durcisseur et de filler calcaire. Après la mise en œuvre de la résine époxy, les éprouvettes ont été séchées pendant environ 6 heures. Puis, les échantillons ont été mis en saturation sous vide avec une solution de NaOH à 0,1 mol.L⁻¹ pendant 72 heures (dont 4 heures sous vide). Après ce préconditionnement, les éprouvettes ont été mises en contact avec une solution de NaCl à 30 g.L⁻¹ + NaOH à 4 g.L⁻¹ pour les expériences à concentration normale, ou avec une solution de NaCl 165 g.L⁻¹ + NaOH à 4 g.L⁻¹ pour le groupe à concentration élevée. La durée de l’essai peut varier selon des propriétés des bétons et la concentration des solutions de contact.

Les éprouvettes reposaient sur des appuis dans les bacs de solution. En effet il ne fallait pas que la surface de contact repose au fond du bac. La surface exposée est ainsi immergée complètement dans la solution de contact (cf. figure 4.1).

Les solutions de contact ont été renouvelées toutes les deux semaines.

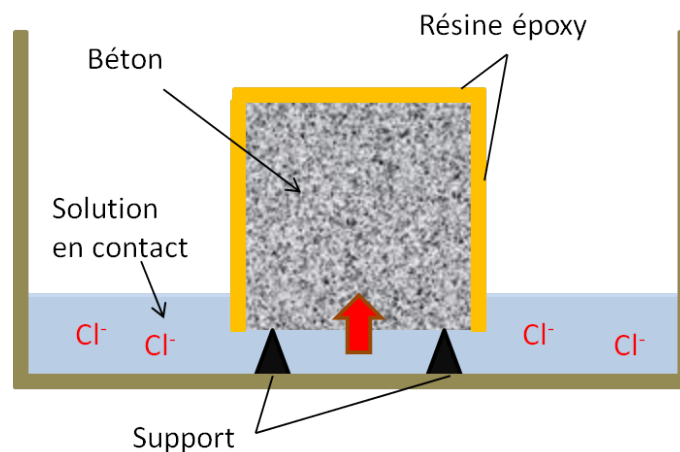


FIGURE 4.1 – Essai de diffusion. Immersion de la face inférieure dans la solution de contact de NaCl.

Extraction et dosage des chlorures libres et totaux

A la fin de la phase d'exposition, une des trois éprouvettes est fendue pour mesurer la profondeur de pénétration des ions chlorure à l'aide d'une projection d'une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [148] (cf. section 3.2.4).

Les deux autres éprouvettes ont été utilisées pour prélever des poudres du béton (par grignotage) à différentes profondeurs. Cette étape est suivie par une analyse chimique pour examiner la concentration en chlorures libres (mise en solution) et totaux (mise en solution puis attaque acide) dans les poudres. L'ensemble des traitements nous permet d'obtenir des profils de chlorures libres et totaux.

Le principe et le protocole du grignotage et des protocoles pour le dosage de chlorures sont ceux préconisés par les *Méthodes d'essais NO.58* [35] et par [149]. La mise en solution des chlorures totaux et libres est précisée dans l'annexe E du mémoire.

4.1.2 Résultats et analyse

Profondeur de pénétration

Des profondeurs de pénétration des chlorures dans les bétons à différentes échéances d'exposition ont été mesurées sur des échantillons fendus à l'aide d'une projection d'une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les figures 4.2 à 4.5 donnent des exemples de mesures de la profondeur de pénétration sur une éprouvette de M25 testée suivant le scénario [30 g, 90 j] (c'est-à-dire exposée à 30 g.L^{-1} de NaCl pendant 90 jours), une éprouvette de BO de scénario [30 g, 90 j], et deux éprouvettes de M30CV pour les scénarios [30 g, 90 j] et [165 g, 80 j]. Evidemment, la résistance à la pénétration des chlorures pour le béton M25 est la plus faible, puisque la profondeur de pénétration dans M25 est trois fois plus importante que celle obtenue pour les deux autres bétons pour des échéances d'exposition équivalentes. La profondeur de pénétration mesurée sur l'éprouvette de M30CV du scénario [165 g, 80 j] est nettement plus importante que celle obtenue avec [30 g, 90 j], confirmant le fait que la solution avec une forte concentration en NaCl accélère nettement la pénétration des ions chlorure.

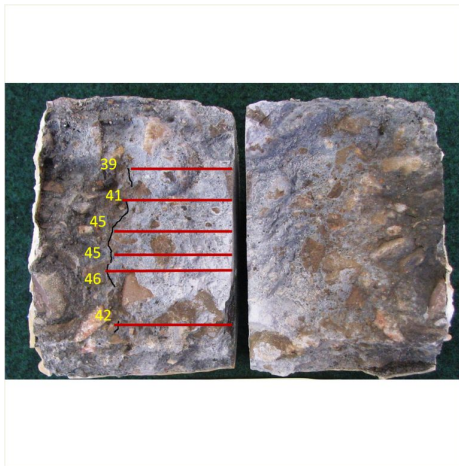


FIGURE 4.2 – Profondeur de pénétration pour le béton M25 : exposé pendant 90 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl. Age du béton au début d'essai : 10 mois.



FIGURE 4.3 – Profondeur de pénétration pour le béton BO : exposé pendant 90 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl. Age du béton au début d'essai : 10 mois.

Les valeurs de la profondeur de pénétration des chlorures pour tous les bétons testés sont listées dans le tableau 4.2 et sont comparées sur la figure 4.6. Les essais avec une forte concentration en NaCl et courte durée d'exposition ont données des profondeurs de pénétration similaires à celles des essais avec une concentration en NaCl normale avec des durées beaucoup plus longues. L'efficacité des essais de diffusion accélérée avec une solution de forte concentration en ions chlorure est donc évidente.

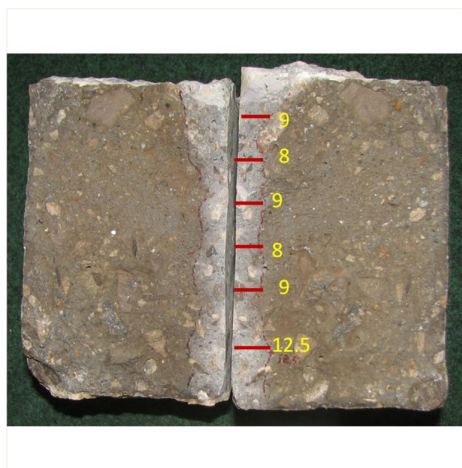


FIGURE 4.4 – Profondeur de pénétration pour le béton M30CV : exposé pendant 90 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl. Age du béton au début d’essai : 24 mois.

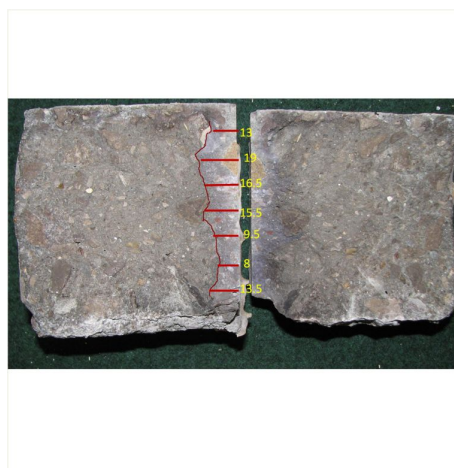


FIGURE 4.5 – Profondeur de pénétration pour le béton M30CV : exposé pendant 80 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl. Age du béton au début d’essai : 20 mois.

Matériau	Age du béton	Scénario	Profondeur de pénétration [mm]
M25	10 mois	[30 g, 90 j]	$43,0 \pm 2,8$
M25	5mois	[165 g, 27 j]	$28,9 \pm 1,5$
BO	10 mois	[30 g, 84 j]	$12,2 \pm 1,2$
BO	10 mois	[30 g, 210 j]	$16,0 \pm 3,3$
LR-CEM-I	7 mois	[30 g, 221 j]	$8,1 \pm 1,1$
LR-CEM-I	14 mois	[165 g, 35 j]	$9,1 \pm 1,9$
M30CV	24 mois	[30 g, 90 j]	$9,3 \pm 1,7$
M30CV	18 mois	[165 g, 35 j]	$10,1 \pm 2,9$
M30CV	20 mois	[165 g, 80 j]	$13,6 \pm 3,9$
BOIII	24 mois	[30 g, 90 j]	$6,8 \pm 1,5$
BOIII	15 mois	[30 g, 208 j]	$7,9 \pm 1,4$
BOIII	12 mois	[165 g, 73 j]	$12,5 \pm 4,9$
LR-CEM-III	6 mois	[30 g, 126 j]	$2,0 \pm 0,4$
LR-CEM-III	6 mois	[30 g, 210 j]	$5,0 \pm 1,8$
LR-CEM-III	18 mois	[165 g, 35 j]	$8,8 \pm 4,9$

TABLE 4.2 – Profondeur de pénétration [mm] des ions chlorure à la suite d’essais de diffusion avec des solutions à 30 g.L^{-1} de NaCl et à 165 g.L^{-1} de NaCl.

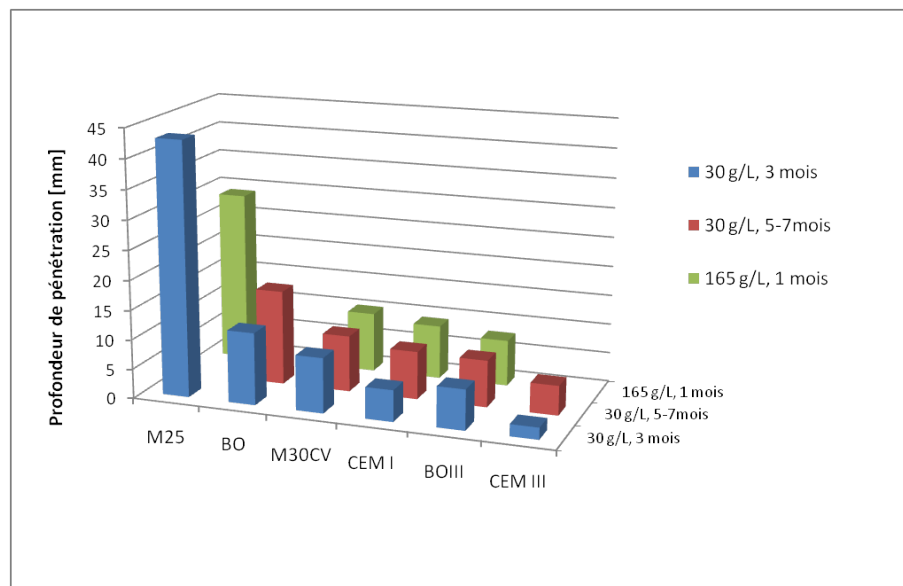


FIGURE 4.6 – Profondeur de pénétration des chlorures à la suite d’essais de diffusion avec des solutions de contact de 30 g.L^{-1} de NaCl et de 165 g.L^{-1} de NaCl.

Profils de la concentration en chlorures et isothermes de fixation

Les profils de la quantité en chlorures totaux et libres pour chaque béton, à différentes durées d'exposition et avec différentes solutions de contact, ont été regroupés pour mettre à évidence l'évolution des profils de chlorures au cours du temps. Ensuite les profils ont été synthétisés pour l'ensemble des bétons à une même échéance d'exposition afin de comparer les comportements vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure.

La figure 4.7 représente les profils de chlorures totaux et les profils de chlorures libres pour le béton M25 et pour différents scénarios. Les profils de [30 g, 150 j] ont atteint une profondeur de 5 cm.

Les isothermes de fixation du M25 à différentes concentrations de NaCl obtenues par la méthode des profils sont assez cohérentes, comme illustrées sur la figure 4.8.

Les profils de chlorures totaux et libres obtenus pour le béton BO avec des scénarii [30 g, 84 j] et [30 g, 210 j] sont représentés sur la figure 4.9. Les profils correspondant à [30 g, 210 j] sont logiquement beaucoup plus avancés. La figure 4.10 représente les isothermes de fixation pour BO.

Les résultats pour le béton LR-CEM-I sont représentés sur la figure 4.11 et la figure 4.12. Les isothermes obtenues avec les scénarii [30 g, 120 j] et [165 g, 35 j] sont également cohérentes.

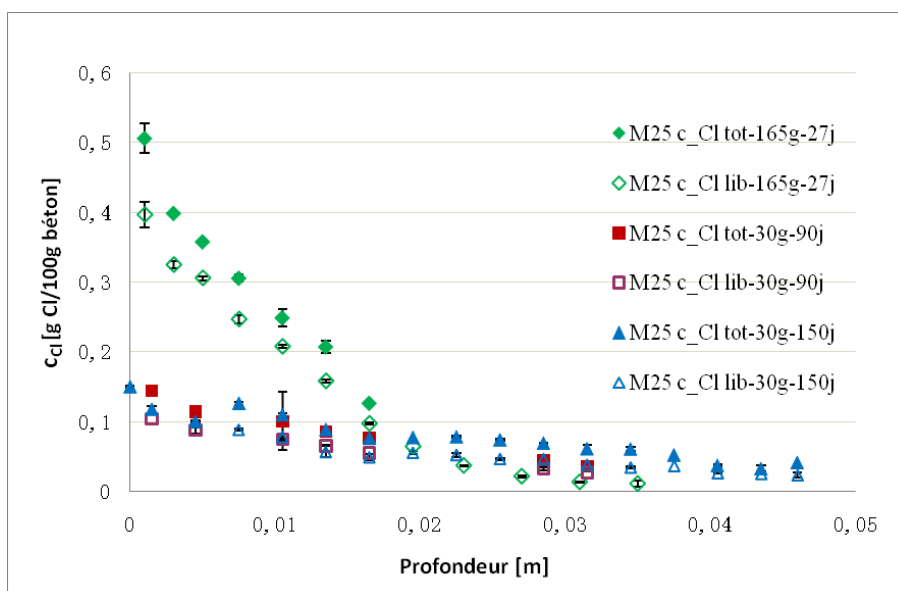


FIGURE 4.7 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton M25 obtenus à l'issue d'essais de diffusion : 90 jours, 150 jours à 30 g.L⁻¹ de NaCl et 27 jours à 165 g.L⁻¹ de NaCl.

La figure 4.13 présente les profils pour M30CV avec les scénarios [30 g, 90 j], [165

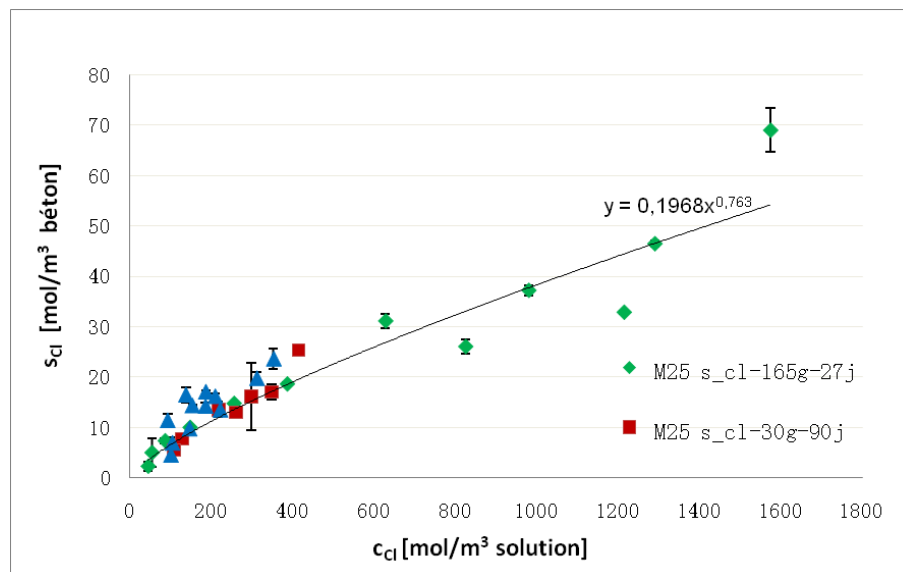


FIGURE 4.8 – Isothermes de fixation pour le béton M25 à l'issue d'essais de diffusion : 90 jours, 150 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl et 27 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

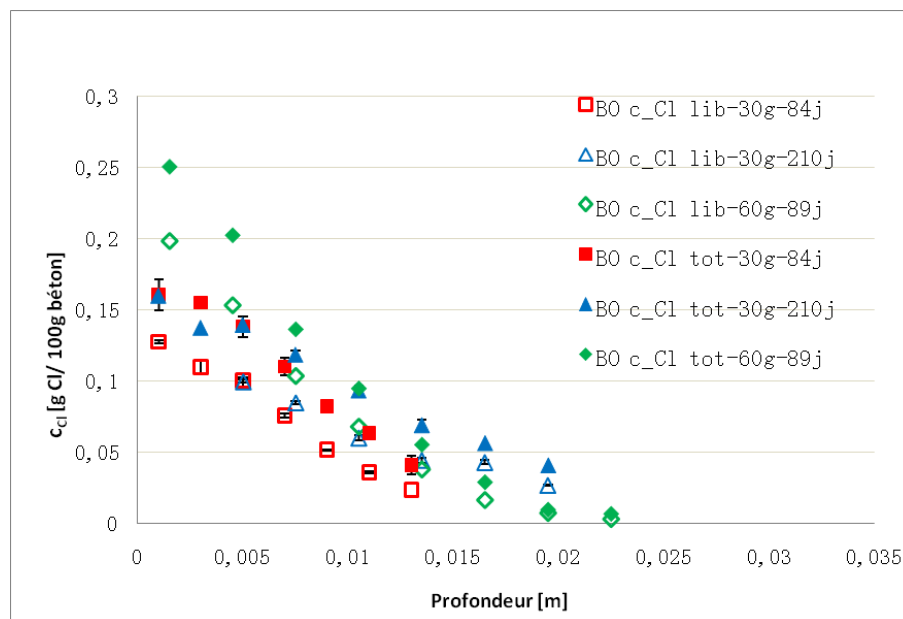


FIGURE 4.9 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton BO obtenus par des essais de diffusion : 84 jours, 210 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl et 89 jours à 60 g.L^{-1} de NaCl.

g, 35 j] et [165 g, 80 j]. Les isothermes sont illustrées sur la figure 4.14. Nous pouvons constater que les isothermes sont très dispersées, et que l'isotherme correspondant à [30 g, 90 j] se détache nettement des autres isothermes obtenues avec une solution de contact à 165 g.L^{-1} de NaCl. Une variation de la capacité de fixation des éprouvettes en fonction de leur âge pourrait constituer une explication. En effet, l'échantillon

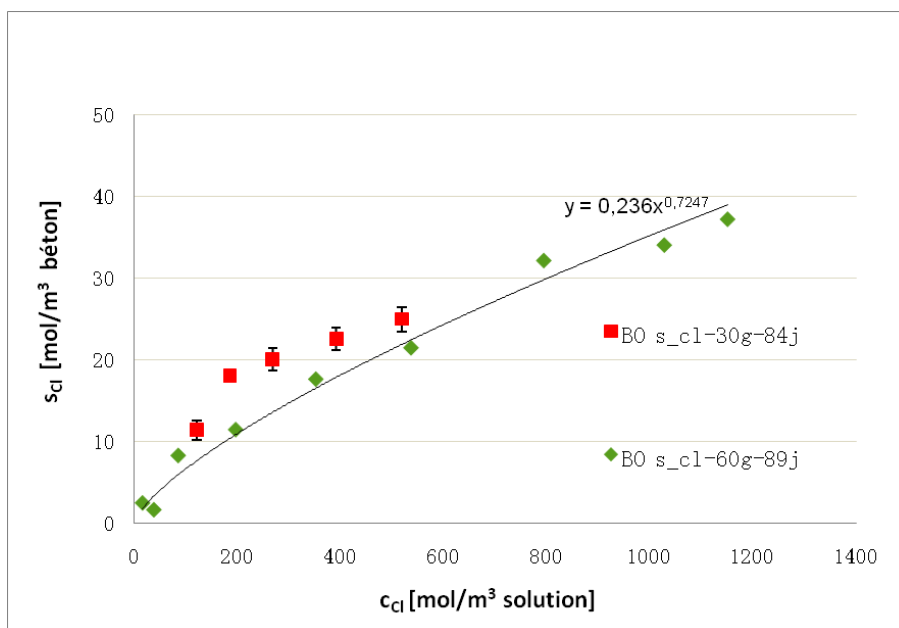


FIGURE 4.10 – Isothermes de fixation dans le cas du béton BO à l’issue d’essais de diffusion : 84 jours, 210 jours à 30 g.L⁻¹ de NaCl et 89 jours à 60 g.L⁻¹ de NaCl.

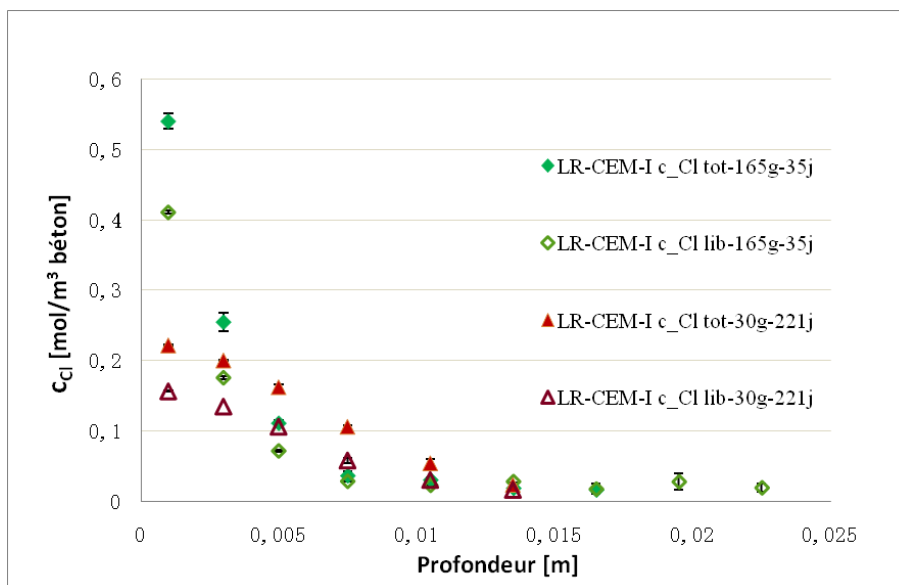


FIGURE 4.11 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton LR-CEM-I à l’issue d’essais de diffusion : 120 jours, 221 jours à 30 g.L⁻¹ de NaCl et 35 jours à 165 g.L⁻¹ de NaCl.

pour le scénario à 30 g.L⁻¹ est plus âgé (24 mois) que les échantillons des scénarios à 165 g.L⁻¹ (18 mois-20 mois). Des réactions pouzzolaniques plus prononcées après 24 mois de cure pourraient éventuellement augmenter la quantité d’hydrates disponibles (*C-S-H*) pour la fixation des ions chlorure [76].

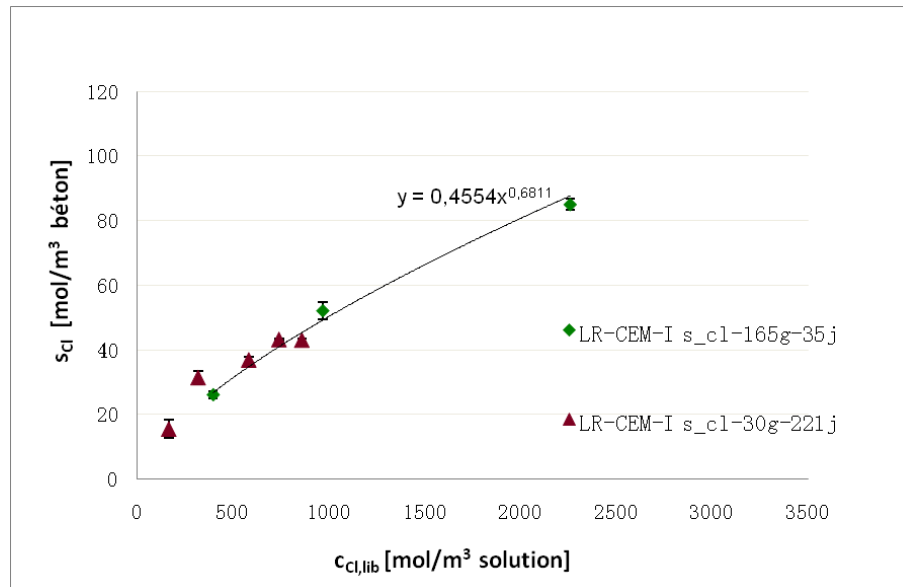


FIGURE 4.12 – Isothermes de fixation dans le cas du béton LR-CEM-I à l’issue d’essais de diffusion : 90 jours, 221 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl et 35 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

Le ciment de type CEM-III contient lui-même initialement des ions chlorure. Ainsi, dans le béton BOIII, qui est fabriqué avec un ciment de type CEM-III, nous détectons la présence d’ions chlorure dans toutes les tranches le long de l’éprouvette, comme cela est illustré sur la figure 4.15. Outre la zone éventuellement atteinte par la solution de contact de NaCl, les ions chlorure (totaux et libres) avec une concentration même faible et stable (environ $0,02\text{-}0,05 \text{ g}$ de chlorures pour 100 g de béton) correspondent aux ions qui sont apportés par le ciment. Les isothermes de fixation pour BOIII sont illustrées sur la figure 4.16. Un écart peut être constaté entre les isothermes issues des différents scénarii. L’hydratation du ciment CEM-III pourrait également être fortement différée. En conséquence, les éprouvettes de différents âges de BOIII (cf. tableau 4.2) possèdent des capacités de fixation différentes.

Les profils de LR-CEM-III sont présentés sur la figure 4.17. Une teneur en chlorures totaux existe également initialement dans le béton LR-CEM-III (environ $0,01\text{-}0,03 \text{ [g Cl/100 g béton]}$), un peu plus faible que celle de BOIII. Les isothermes de LR-CEM-III sont présentées sur la figure 4.17. Bien que le nombre de points soit très limité, nous pouvons constater un écart entre les isothermes, ce qui est lié également aux différents âges des éprouvettes.

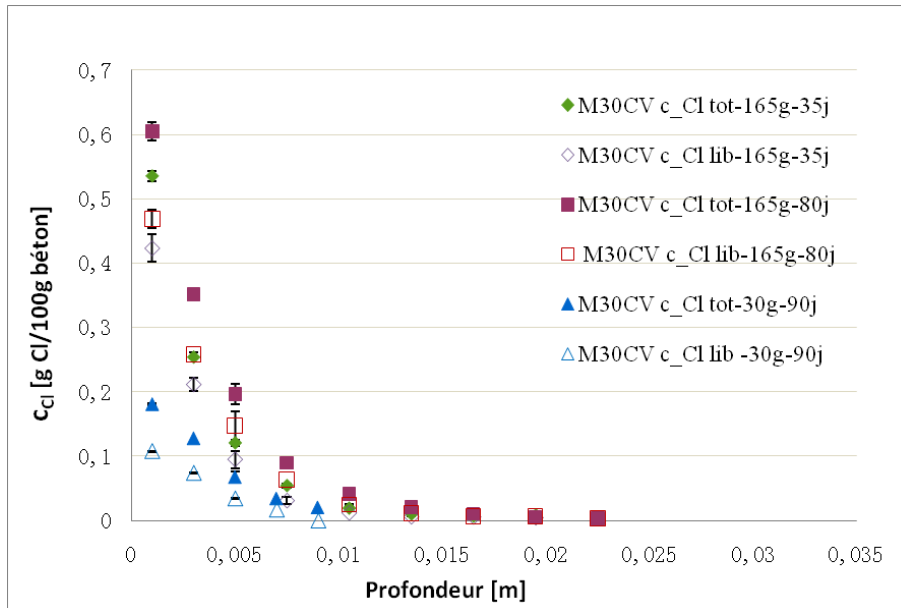


FIGURE 4.13 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton M30CV à l’issue d’essais de diffusion : 90 jours et 215 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl, 35 jours et 80 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

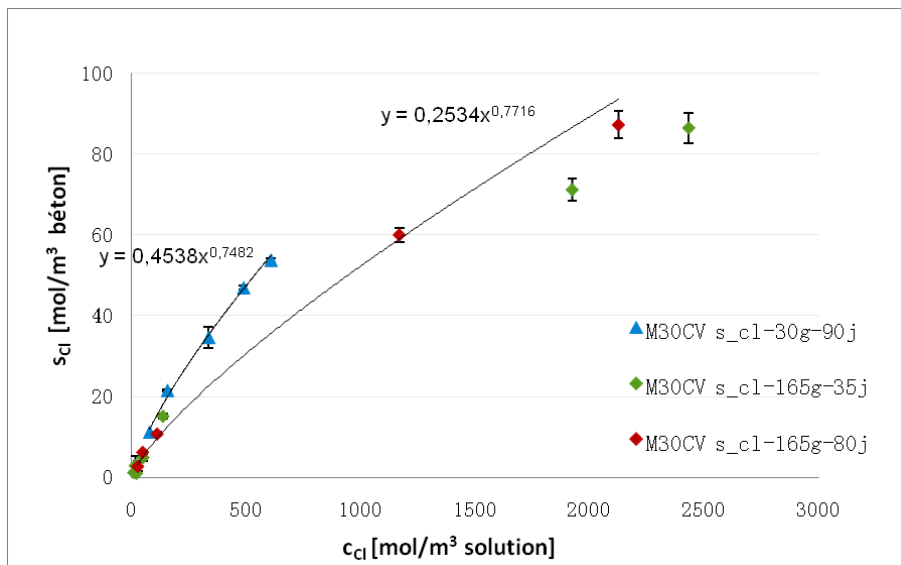


FIGURE 4.14 – Isothermes de fixation pour le béton M30CV à l’issue d’essais de diffusion : 120 jours et 210 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl, 35 jours et 80 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

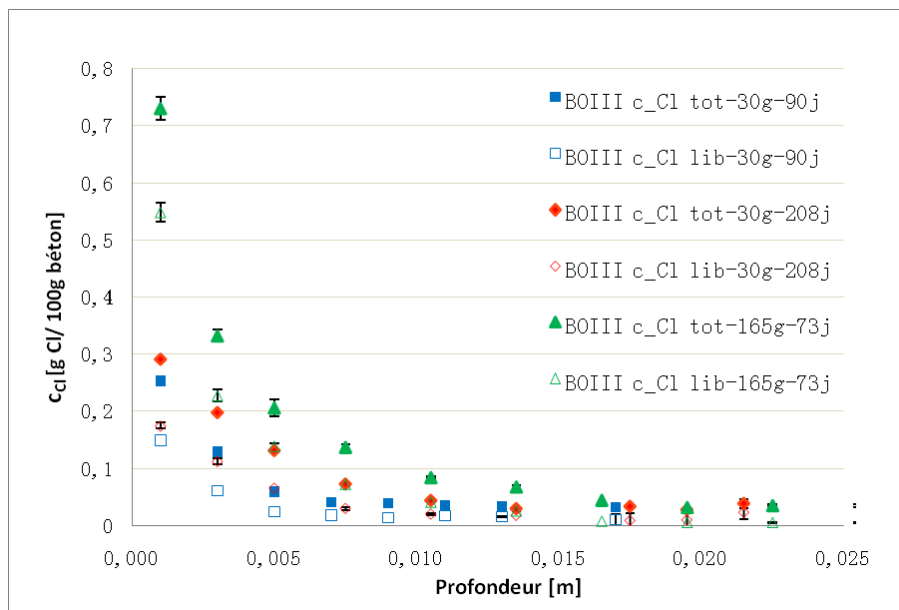


FIGURE 4.15 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton BOIII à l'issue d'essais de diffusion : 90 jours et 208 jours à 30 g.L⁻¹ de NaCl, 35 jours et 70 jours à 165 g.L⁻¹ de NaCl.

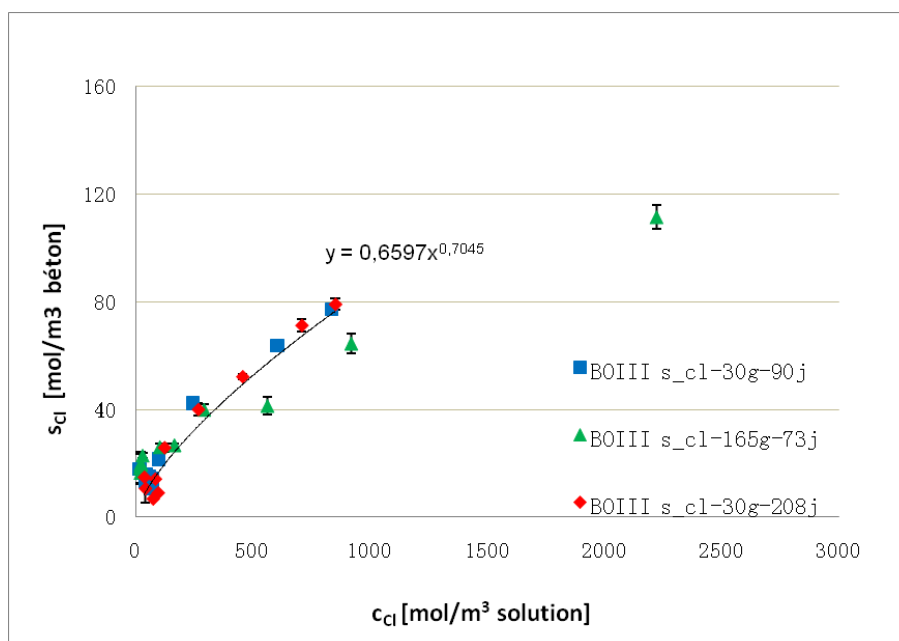


FIGURE 4.16 – Isothermes de fixation dans le cas du béton BOIII à l'issue d'essais de diffusion : 90 jours et 208 jours à 30 g.L⁻¹ de NaCl, 35 jours et 70 jours à 165 g.L⁻¹ de NaCl.

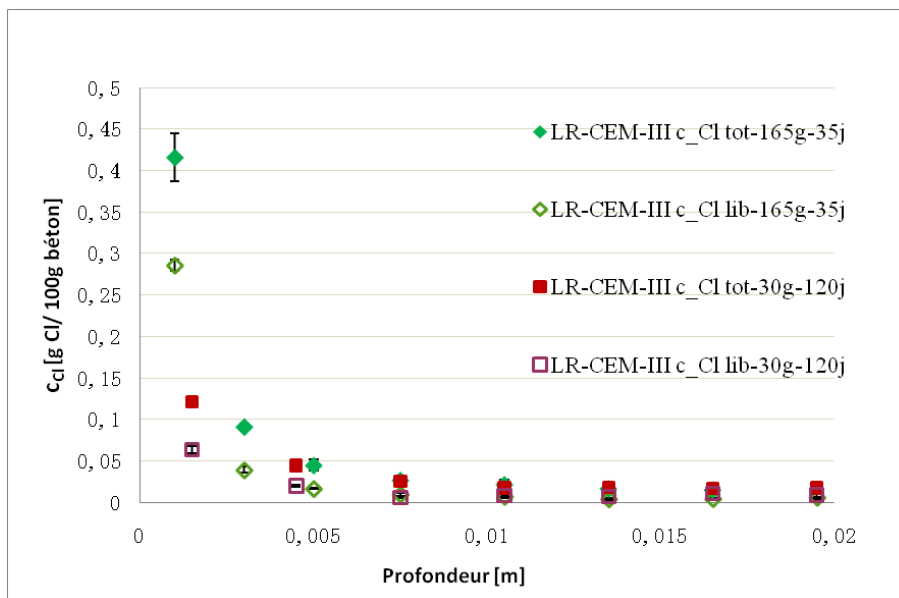


FIGURE 4.17 – Profils de chlorures totaux et libres dans le cas du béton LR-CEMIII à l’issue d’essais de diffusion : 120 jours et 221 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl, et 35 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

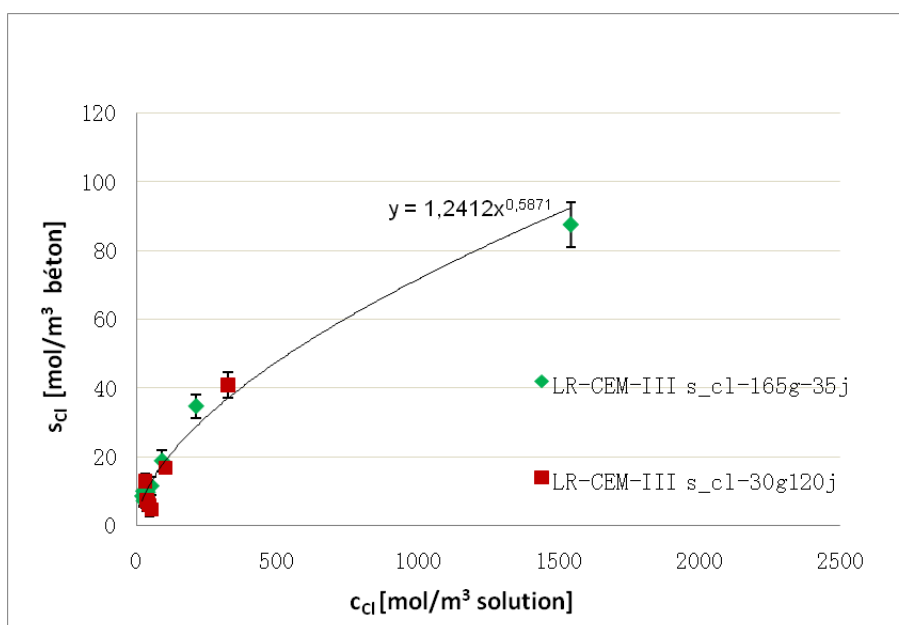


FIGURE 4.18 – Isothermes de fixation dans le cas du béton LR-CEMIII à l’issue d’essais de diffusion : 120 jours et 221 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl, et 35 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

Comparaison des résultats de diffusion

La figure 4.19 regroupe les profils de chlorures totaux dans les éprouvettes de M25, BO, M30CV et BOIII exposés à 30 g.L^{-1} NaCl pendant 3 mois. Pour BO et M25 qui sont à base d'un ciment CEM-I, les ions chlorures ont pénétrés plus rapidement (en comparaison avec les deux autres bétons qui contiennent des additions minérales). Pour les profils observés sur M30CV et BOIII, la pénétration des chlorures est moins accentuée que pour M25 et BO. Les profils pour M30CV et BOIII sont également assez proches. Notons que pour BOIII, à partir de 1 cm depuis la surface, les points correspondent aux chlorures initialement présents dans le béton.

Le profil de chlorures pour BOIII présente une concentration en chlorures totaux plus forte en surface. Cependant, ce fait ne suffit pas pour conclure que la capacité de fixation de chlorures pour BOIII est plus élevée que celle obtenue pour les autres bétons, puisque la teneur en chlorures près de la surface dépend aussi de la porosité et de la masse volumique du matériau. Pour répondre à cette question, il faut donc comparer les isothermes de fixation (voir des paragraphes suivants).

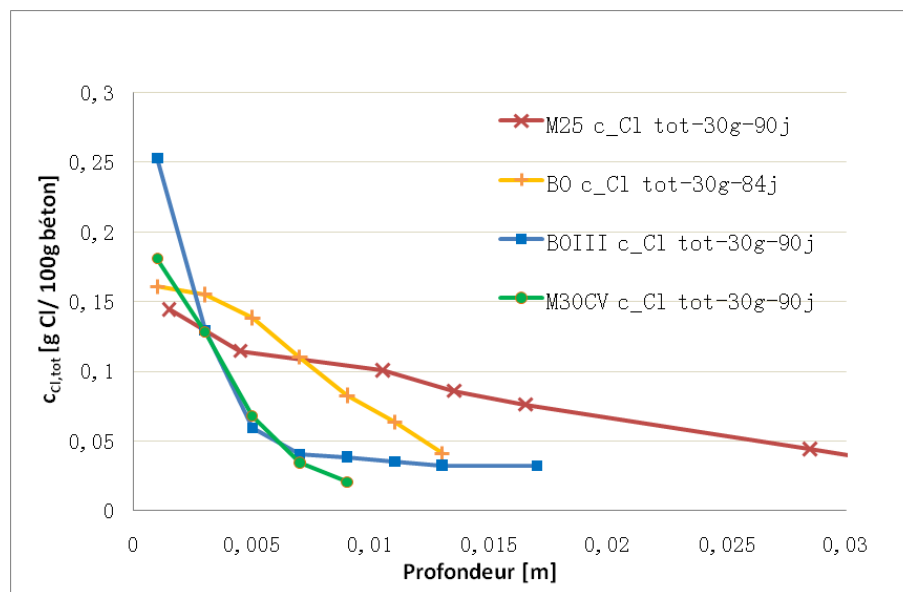


FIGURE 4.19 – Profils de chlorures totaux dans les bétons à l’issue des essais de diffusion : 90 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl.

Les profils de chlorures totaux des scénarios de 30 g.L^{-1} pendant 7 mois pour les bétons BO, LR-CEM-I, BOIII et LR-CEM-III sont comparés sur la figure 4.20. Les profils pour les bétons à base de CEM I (BO et LR-CEM-I) prouvent une pénétration plus importante que les profils pour les bétons avec laitiers (BOIII LR-CEM-III). En comparant avec BOIII, le béton LR-CEM-III a une porosité moins élevée car le E/C est plus faible (cf. section 3.1). Les chlorures pénètrent moins profondément dans le béton LR-CEM-III en raison de meilleures propriétés de transport.

La figure 4.21 regroupe les profils de chlorures totaux des bétons M25, M30CV,

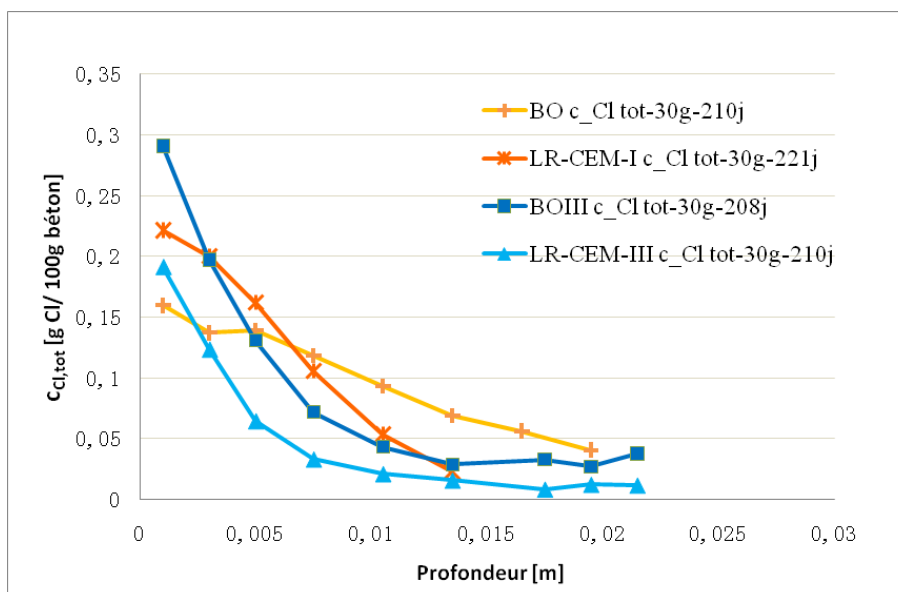


FIGURE 4.20 – Profils de teneur en chlorures totaux dans les bétons à l’issue d’essais de diffusion : 210 jours à 30 g.L^{-1} de NaCl.

LR-CEM-I, BOIII et LR-CEM-III pour le scénario [165g 35j] ([165g 27j] pour M25). Nous tirons les mêmes observations que pour les essais avec des solutions de 30 g.L^{-1} de NaCl. La pénétration des ions chlorure est plus rapide dans le M25, et plus lente dans LR-CEM-III. D’ailleurs, les profils obtenus pour M30CV et pour LR-CEM-I sont superposés, indiquant une résistance similaire à la pénétration des chlorures. Rappelons que le rapport E/L est de 0,52 pour M30CV contre 0,38 pour le béton LR-CEM-I. Le béton M30CV contient moins de liant que LR-CEM-I mais offre une résistance équivalente à la pénétration des chlorures. L’avantage d’utiliser des bétons contenant des cendres volantes est évident vis-à-vis de la durabilité du béton.

Les isothermes obtenues par la méthode des profils à partir des essais avec des solutions à 30 g.L^{-1} de NaCl et à 165 g.L^{-1} de NaCl sont regroupées sur les figures 4.22 et 4.23. Toutes les isothermes sont regroupées respectivement sur la figure 4.24. Pour les trois bétons à base de CEM-I, la capacité de fixation décroît en fonction du rapport E/C (0,38 - 0,84), puisque la quantité de *C-S-H* diminue quand le rapport E/C augmente. Les essais avec des solutions à 165 g.L^{-1} de NaCl et à 30 g.L^{-1} de NaCl ont donné des résultats similaires au niveau des isothermes de fixation. Ce fait confirme que, lorsque l’hydratation du ciment dans le béton tend à stabilisée, la fixation des ions chlorure ne dépend pas de la durée d’essai ni de la concentration des chlorures dans la solution de contact. Les essais de diffusion avec une solution de concentration à 30 g.L^{-1} nous permettent d’obtenir les isothermes de fixation dans un domaine compris entre 0 et $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (de solution) en chlorures. Cependant, les essais avec forte concentration en chlorures élargissent nettement le domaine de l’isotherme jusqu’à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorures, ce qui nous permet d’obtenir des informations plus complètes sur la forme des isothermes (notons que pour des conditions particulières comme celles des cycles marin d’humidification-

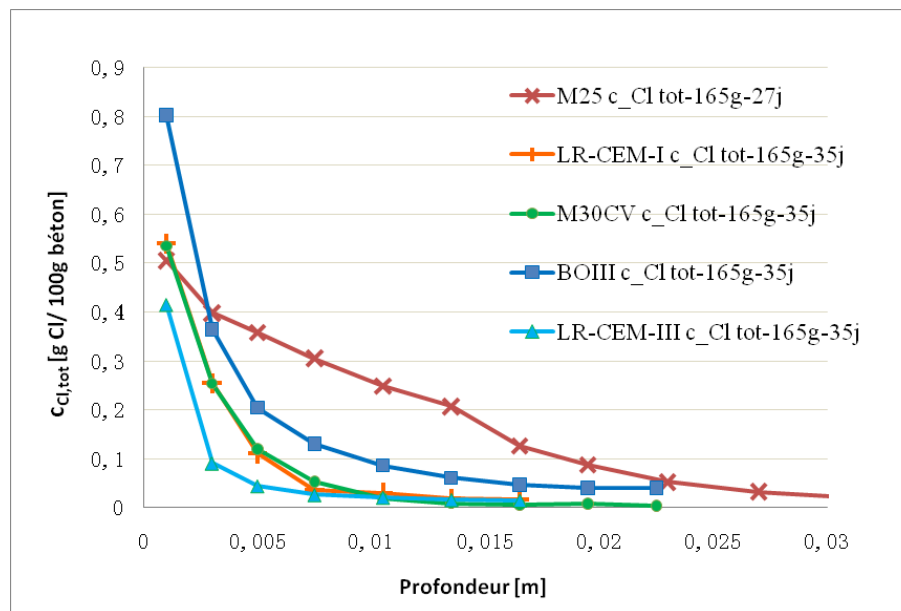


FIGURE 4.21 – Profils de chlorures totaux dans les bétons issus des essais de diffusion : 35 jours à 165 g.L^{-1} de NaCl.

séchage, la concentration en ions chlorure dans la zone proche de la surface du béton peut être très élevée).

La capacité de fixation des ions chlorures est nettement plus importante pour les bétons à base de laitiers. La comparaison montre que la capacité de fixation du BOIII est légèrement plus élevée que celle de LR-CEM-III. En effet, le ciment utilisé pour fabriquer BOIII contient plus de laitier (62 %) que le ciment pour LR-CEM-III (43 %). Bien que BOIII ait un rapport E/L qui est plus important que LR-CEM-III, une plus forte teneur en laitiers conduit à une capacité accentuée de fixation des ions chlorure pour ce dernier béton.

Les isothermes pour le béton M30CV sont assez dispersées. Puisque les réactions différées de pouzzolanité entre les cendres volantes et la portlandite dure dans le temps, ces réactions modifient les interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire dans les éprouvettes au cours du temps. Les bétons contenant des laitiers sont également susceptibles d'avoir des propriétés différentes à cause des réactions tardives d'hydratation. Ce qui peut conduire à une capacité accrue de fixation des chlorures.

En effet, l'addition de cendres volantes et de laitiers contribuent nettement à améliorer les propriétés des bétons. En premier lieu, l'effet de tassement des particules fines des cendres volantes contribuent à diminuer la perméabilité du matériau en formant une microstructure plus tortueuse et plus faiblement connectée. Les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure portant sur la distribution de taille des pores (cf. section 3.2.2) ont confirmé que les bétons BOIII et M30CV ont une microstructure plus fine que les bétons BO et M25. En deuxième lieu, à cause du

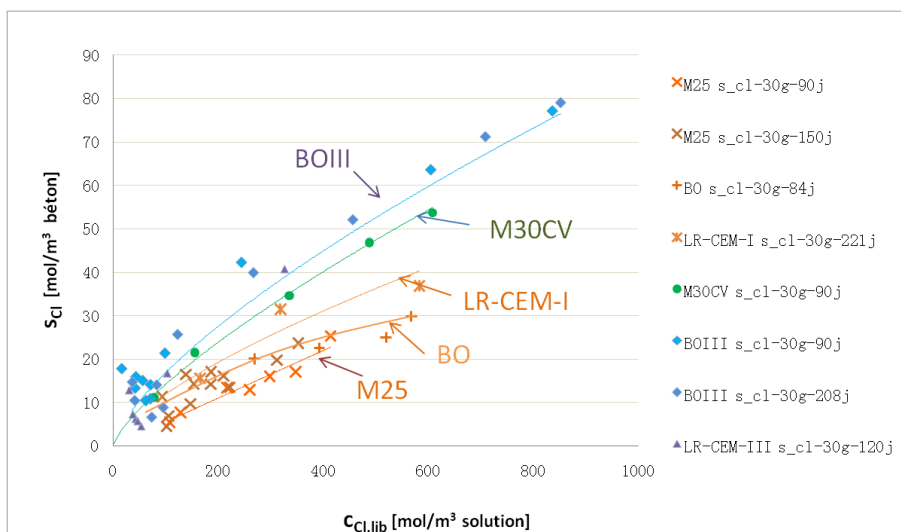


FIGURE 4.22 – Isothermes de fixation dans les bétons : scenarii avec une solution de contact à 30 g.L⁻¹ de NaCl.

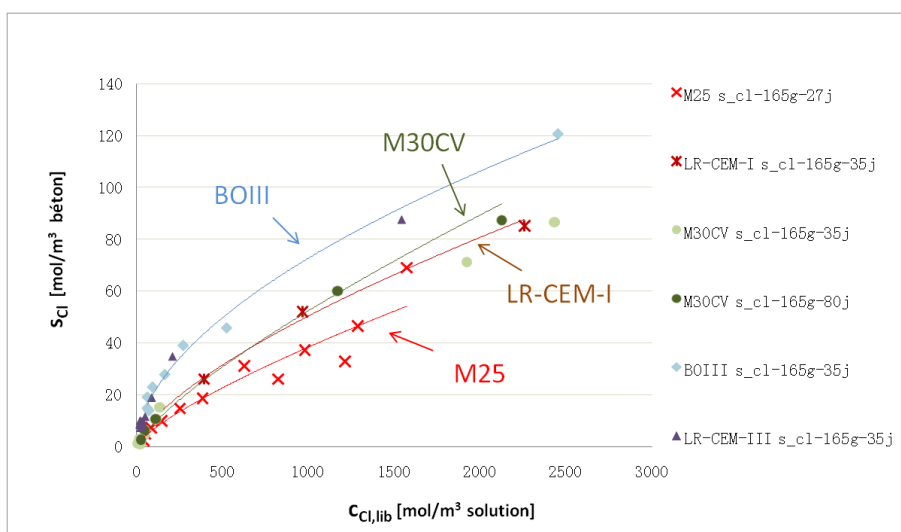


FIGURE 4.23 – Isothermes de fixation dans les bétons : scenarii avec une solution de contact à 165 g.L⁻¹ de NaCl.

prolongement des réactions pouzzolaniques ou des réactions d'hydratation latentes impliquant les laitiers, la quantité de $C-S-H$ s'accroît continuellement [76]. La formation du gel de $C-S-H$ additif augmente la capacité de fixation (par adsorption physique) des ions chlorure. En troisième lieu, l'addition des cendres volantes ou des laitiers introduit plus des cations (telles que Ca^{2+} , Al^{3+} , etc.) dans la solution interstitielle du béton. Ces ions pourraient réagir avec des ions chlorure en formant des sels de Friedel, ce qui peut également ralentir le déplacement des chlorures [73].

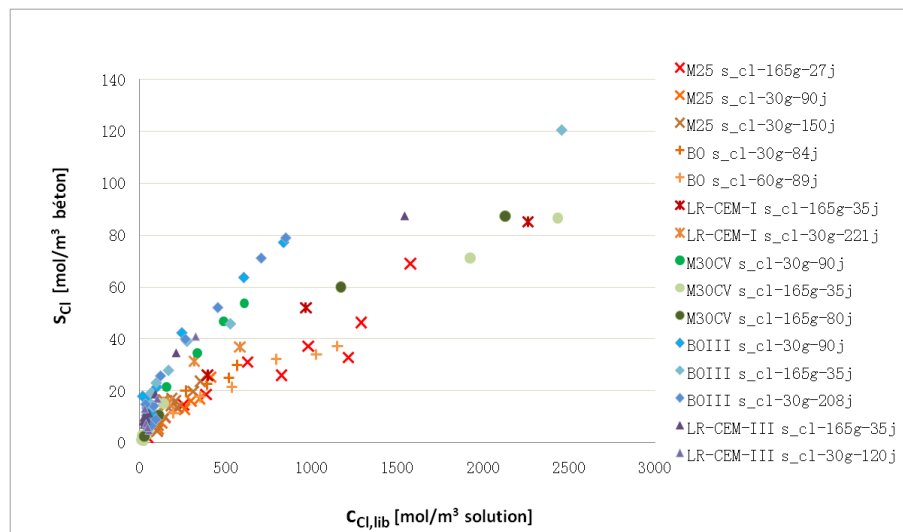


FIGURE 4.24 – Isothermes de fixation dans les bétons : regroupement de tous les résultats (différents bétons et scénarii).

4.1.3 Détermination du coefficient de diffusion apparent des ions chlorure par la méthode ERF basée sur la deuxième loi de Fick

Colleparidi *et al.* [44] ont proposé une méthode basée sur la seconde loi de Fick, pour décrire les profils de chlorures au cours du temps à partir du coefficient de diffusion apparent D_{app} . Ceci correspond à l'utilisation de l'équation (4.1.1).

$$C(x, t) = C_i + (C_s - C_i)ERF\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app}t}}\right) \quad (4.1.1)$$

$C(x, t)$ est la concentration (ou teneur) en chlorures libres (ou totaux) en fonction du temps et de la profondeur, C_s est la teneur en chlorures à la surface du béton, C_i est la teneur initiale dans le béton, et t est la durée d'exposition. Cette relation peut être exprimée en chlorures libres ou totaux, sous l'hypothèse que l'isotherme de fixation est linéaire et que D_{eff} est constant (donc D_{app} est constant).

Ce modèle est souvent utilisé pour déterminer le D_{app} si un profil de chlorures est disponible et si le temps d'exposition est connu, ce qui est le cas dans nos études. A partir des profils de chlorures issus des essais de diffusion, nous pouvons déterminer les valeurs de D_{app} par analyse inverse. La valeur exacte de la teneur (ou concentration) en chlorure à la surface C_s peut être également obtenue (des mesures expérimentales offrent des données à quelque millimètres de la surface même, mais jamais au niveau de la surface, c'est-à-dire $x = 0$).

L'essai de diffusion nous offre à la fois les profils de chlorures totaux et les profils de chlorures libres. Cependant, les deux types de profils ne donnent pas les mêmes

valeurs de D_{app} puisque l'isotherme de fixation des ions chlorure n'est pas linéaire. Nous calculons alors le $D_{app,tot}$ et $D_{app,lib}$ respectivement à partir des deux profils. La valeur moyenne de $D_{app,tot}$ et $D_{app,lib}$ est considérée comme le coefficient de diffusion apparent du matériau. En même temps, nous pouvons également estimer $C_{s,tot}$ et $C_{s,lib}$ à partir des deux profils.

Pour illustrer cette méthode, nous cherchons les valeurs de D_{app} et de C_s à partir des profils de chlorures totaux et libres du béton M25 correspondant au scénario [165 g, 27 j]. Les quantités initiales de chlorures totaux et libres sont nulles. Le temps d'exposition est de 27 jours. A l'aide de l'outil solveur d'Excel, nous obtenons $D_{app,tot} = 46,63 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $C_{s,tot} = 0,5062 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$. De la même manière, nous déduisons $D_{app,lib} = 44,78 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $C_{s,lib} = 0,4122 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$ à partir du profil de chlorures libres. Les profils numériques simulés avec la fonction ERF et les données expérimentales sont présentés sur la figure 4.25.

Pour le cas où le matériau contient initialement des chlorures, comme c'est le cas pour le béton BOIII, nous devons d'abord déterminer les quantités initiales en chlorures totaux $C_{i,tot}$ et libres $C_{i,lib}$. L'exemple donné a correspondu aux profils du béton BOIII pour le scénario [30 g, 208 j]. $C_{i,tot}$ est calculée à partir de la valeur moyenne des trois derniers points en fin du profil expérimental de chlorures totaux où on trouve $C_{i,tot} = 0,0318 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$. De la même manière, nous obtenons $C_{i,lib} = 0,0151 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$. Le temps d'exposition est de 208 jours. Le résultat du solveur d'Excel fournit $D_{app,tot} = 0,6902 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $C_{s,tot} = 0,3389 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$ à partir du profil de chlorures totaux et $D_{app,lib} = 0,5414 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $C_{s,lib} = 0,2102 \text{ g Cl}/100 \text{ g béton}$ à partir du profil de chlorures libres. Les profils sont illustrés sur la figure 4.26.

Les valeurs D_{app} des bétons étudiés obtenues par la méthode décrite ci-dessus sont listées dans le tableau 4.1.3. Pour le même béton, les valeurs D_{app} déterminées à partir de différents scénarii sont assez proches. A partir des valeurs de D_{app} , nous pouvons évaluer les différents niveaux de résistance à la pénétration des chlorures pour différents bétons. D_{app} pour le béton M25 est nettement plus grand que ceux pour les bétons BOIII et LR-CEM-III, signifiant une résistance beaucoup plus importante pour les bétons contenant des laitiers en comparaison avec le béton M25.

Dans la section 3.2.4, nous avons déjà présenté la technique de l'essai de migration accéléré qui nous permet de mesurer directement D_{app} . Les valeurs de D_{app} pour différents bétons, déterminées à partir des essais de diffusion et celles mesurées à l'aide des essais de migration accéléré, sont comparées et illustrées sur la figure 4.27. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en général cohérents. La fiabilité des essais de diffusion que nous avons réalisés peut aussi être établie.

Le coefficient apparent de diffusion des ion chlorure D_{app} est un des indicateurs de durabilité recommandé par AFGC [11]. Cependant, D_{app} ne permet pas de distinguer la contribution de la capacité de fixation des chlorures des phases solides par rapport à la résistance à la pénétration des chlorures qu'offre le matériau. Pour des matériaux contenant des additions minérales tels que des cendres volantes ou des laitiers, D_{app}

Matériaux	Age des bétons	Scénarii	$D_{app,lib}$	$D_{app,tot}$		$D_{app,moy}$
				$10^{-12} [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$		
M25	10 mois	[30 g, 90 j]	50,2	48,0	49,1	
M25	10 mois	[30 g, 150 j]	54,9	63,3	59,1	
M25	5mois	[165 g, 27j]	44,8	46,6	45,7	
BO	10 mois	[30 g, 84 j]	6,50	8,83	7,66	
BO	10 mois	[30 g, 210 j]	6,35	6,81	6,58	
LR-CEM-I	7 mois	[30 g, 221 j]	1,68	2,07	1,87	
LR-CEM-I	14 mois	[165 g, 35 j]	1,70	2,0	1,85	
M30CV	24 mois	[30 g, 90 j]	1,40	1,66	1,53	
M30CV	18 mois	[165 g, 35 j]	2,21	2,20	2,20	
M30CV	20 mois	[165 g, 80 j]	1,43	1,56	1,50	
BOIII	24 mois	[30 g, 90 j]	0,45	0,56	0,50	
BOIII	15 mois	[30 g, 208 j]	0,54	0,69	0,62	
LR-CEM-III	6 mois	[30 g, 126 j]	0,37	0,52	0,45	
LR-CEM-III	6 mois	[30 g, 210 j]	0,48	0,54	0,51	
LR-CEM-III	18 mois	[165, g 35 j]	0,45	0,61	0,53	

TABLE 4.3 – Coefficient de diffusion apparent D_{app} mesuré à partir des profils en chlorures totaux et libres par méthode *ERF*.

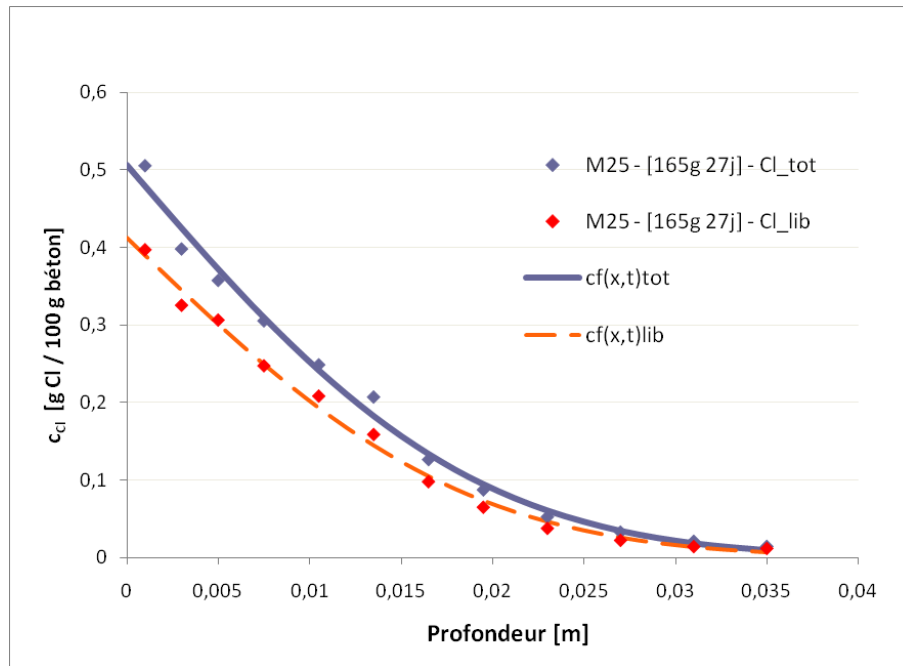


FIGURE 4.25 – Estimation par la méthode ERF de D_{app} et C_s du béton M25 à partir des profils de diffusion correspondant au scénario [165 g, 27 j].

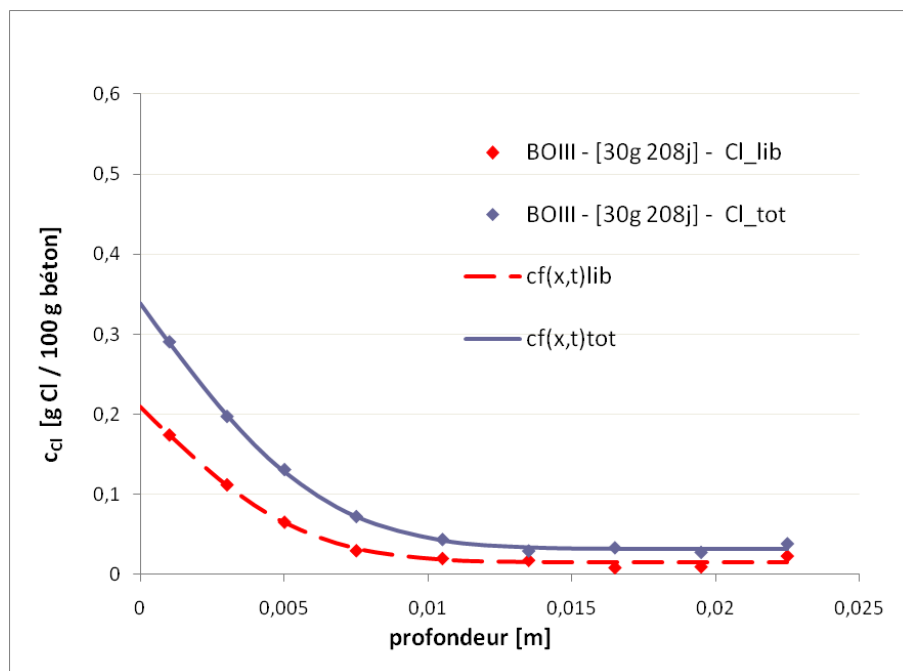


FIGURE 4.26 – Estimation par la méthode ERF de D_{app} et C_s du béton BOIII à partir des profils de diffusion correspondant au scénario [30 g, 208 j].

dépend fortement de l'âge du béton puisque la capacité de fixation des matériaux évolue au cours du temps à cause des réactions différées en jeu.

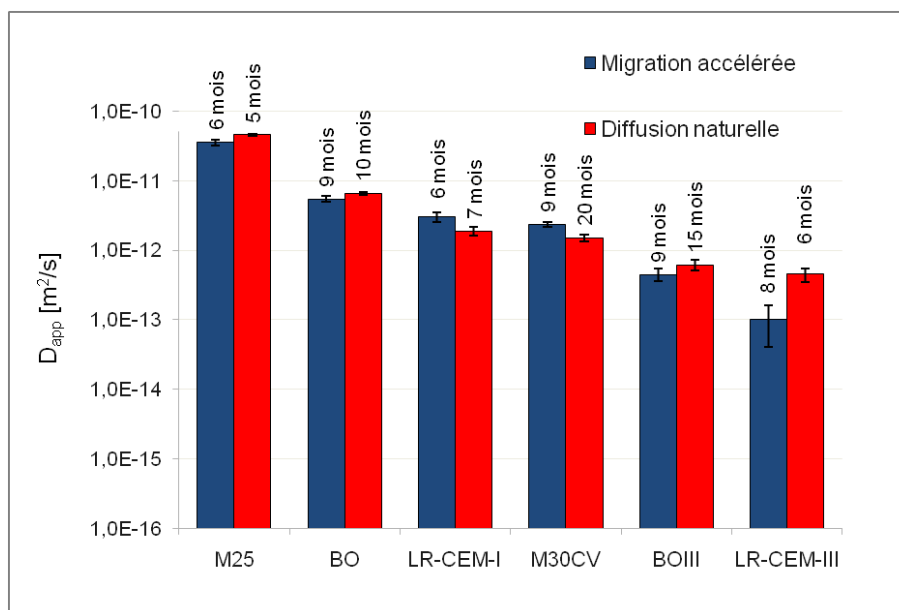


FIGURE 4.27 – Comparaison entre les valeurs de D_{app} des bétons étudiés déterminées à partir des essais de migration accéléré et celles déterminées par essais de diffusion.

4.2 Détermination du coefficient de diffusion effectif et des paramètres de fixation des ions chlorure par analyse inverse

Le coefficient effectif de diffusion D_{eff} et les paramètres d'isotherme de fixation sont des paramètres importants pour simuler le transport des ions chlorure et prédire les profils de la pénétration des chlorures dans les bétons [26] [8]. Ces paramètres sont également des données d'entrée indispensables pour nos modèles de transport ionique. D_{eff} est souvent déterminé à partir d'essais de migration en régime stationnaire [45] [150]. Dans nos études, les essais de diffusion nous permettent également de déterminer ces paramètres par analyse inverse à l'aide du modèle de transport décrit dans la section 2.1 [40] [34].

L'obtention de D_{eff} et des paramètres de fixation des chlorures complète l'ensemble des données d'entrée du modèle et nous permet de prédire les profils de chlorures (libres et totaux) pour différentes durées d'exposition et avec des solutions de contact de concentrations différentes. L'étude dans cette section a pour but de valider le modèle en comparant les données de sortie du modèle (résultats prédits, tels que les profils de chlorures libres et totaux) avec les profils expérimentaux issus des essais de diffusion.

L'isotherme de type Freundlich (cf. équation 1.2.2) a été choisie dans cette étude de fittage-prédiction en raison de sa simplicité par rapport à l'isotherme basée sur la théorie de la double couche (cf. équation 1.2.7) [34]). L'algorithme de Nelder-Mead

(cf. section 2.4.2) a été utilisé pour chercher les valeurs optimales des paramètres à déterminer.

Méthodologie de la détermination

L'application de l'analyse inverse pour la détermination de la perméabilité à l'eau (optimisation unidimensionnelle) et des paramètres de fixation des chlorures (optimisation bidimensionnelle) a été présentée dans la section 2.4.3. Ici, nous tentons une détermination conjointe de D_{eff} et des deux paramètres de Freundlich, ce qui correspond donc à une analyse tridimensionnelle. Cependant, bien que l'algorithme de Nelder-Mead soit utilisable pour un fittage avec trois variables indépendantes, un calcul à trois dimensions est toujours plus coûteux en temps de calcul. Il convient donc de chercher des relations liant les variables indéterminées afin de diminuer le nombre de variables indépendantes et de considérer un problème d'optimisation bidimensionnelle à la place d'un problème tridimensionnel.

La teneur en chlorures totaux à la surface ($C_{s,tot}$) peut être obtenue par la méthode utilisant la fonction ERF (cf. section 4.1.3) à partir des profils de chlorures totaux. Nous pouvons alors déduire facilement la relation entre les deux paramètres de fixation grâce à $C_{s,tot}$ et à la concentration de la solution de contact C_0 qui est connue. La dimension de l'algorithme passe alors à 2 et l'optimisation devient plus efficace. La méthode de fittage-validation est décrite comme suit (pour une isotherme de type Freundlich).

En premier lieu, nous déterminons la valeur de la teneur en chlorures totaux en surface ($C_{s,tot}$) par extrapolation avec la fonction ERF des données expérimentales de chlorures totaux. Puis, nous exprimons μ en fonction de γ , de la porosité ϕ , de la condition limite C_0 (concentration en chlorures dans la solution de contact) et de $C_{s,tot}$ obtenue par extrapolation).

En tout point du matériau, nous avons :

$$c_{tot} = \phi c_{lib} + s_{Cl} = \phi c_{lib} + \mu c_{lib}^\gamma \quad (4.2.1)$$

Au niveau de la surface, l'équation (4.2.1) devient donc :

$$C_{s,tot} = \phi C_0 + \mu C_0^\gamma \quad (4.2.2)$$

Nous déduisons donc que :

$$\mu = \frac{(C_{s,tot} - \phi C_0)}{C_0^\gamma} \quad (4.2.3)$$

Ainsi s_{Cl} dépend seulement de γ . Le profil de chlorures totaux n'est donc fonction que de deux paramètres (D_{eff} et γ) à la place de trois.

Nous cherchons une combinaison optimale (D_{eff}, γ) à partir du profil expérimental de chlorures totaux en appliquant l'algorithme de Nelder-Mead.

Enfin, nous pouvons prédire le profil de chlorures libres à la même échéance en utilisant D_{eff} et γ fittés à partir de l'étape précédente, afin de valider les résultats de l'estimation.

Estimation de D_{eff} et de γ à partir des profils expérimentaux de chlorures totaux

Nous réalisons ensuite des analyses inverses pour identifier les valeurs optimales pour (D_{eff}, γ) à partir d'un profil de chlorures totaux pour chaque béton : M25 [165 g, 27 j], BO [30 g, 84 j], LR-CEM-I [165 g, 35 j], M30CV [165 g, 35 j], BOIII [30 g, 90 j] et LR-CEM-III [30 g, 126 j]. Les essais de diffusion sur les éprouvettes en contact avec une solution à 165 g.L⁻¹ de NaCl + 4 g.L⁻¹ de NaOH correspondent à 2820 mol.m⁻³ de Cl⁻ et 2920 mol.m⁻³ de Na⁺. Les essais en contact avec une solution à 30 g.L⁻¹ de NaCl + 4 g.L⁻¹ de NaOH correspondent à 513 mol.m⁻³ de Cl⁻ et 613 mol.m⁻³ de Na⁺. Notons qu'avant l'essai de diffusion, les éprouvettes ont été saturées avec une solution de NaOH à 0,1 mol.L⁻¹ pendant 72 heures (dont 4 heures sous vide). Nous considérons donc que, la concentration en Na⁺ au sein des bétons peut être égale à celle dans la solution de saturation, et que la concentration en K⁺ a été diluée à un niveau négligeable, à cause des échanges ioniques entre la solution interstitielle du béton et la solution de saturation dont le volume est largement important. Nous tenons alors dans le calcul que $c_{Na^+}(ini) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_{K^+}(ini) = 0 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour illustrer un exemple de calcul, les données d'entrée, les conditions limites et les conditions initiales pour le béton M25 [165 g, 27 j] et pour BO [30 g, 90 j] sont listées dans le tableau 4.4. Le potentiel électrique local ψ est nul dans le cas de diffusion.

Les profils numériques qui fournissent un meilleur fittage des données expérimentales sont illustrés sur la figure 4.28. Les valeurs optimisées de D_{eff} et du paramètre du Freundlich γ fittés par analyse inverse sont listées dans le tableau 4.5. Les valeurs du paramètre μ déduites à partir de l'équation (4.2.3) sont également présentées.

Validation des résultats de fittage

Baroghel-Bouny [151] a réalisé des mesures de D_{eff} par des essais de migration sur les mêmes bétons que ceux étudiés ici. Les valeurs de D_{eff} fittées par analyse inverse sont bien cohérentes avec les valeurs mesurées, comme celle illustrée sur la figure 4.29. Par cette comparaison, la validation des paramètres fittés, ainsi que la méthode que nous utilisons pour les identifier, sont mises en évidence.

Nous disposons dorénavant de toutes données d'entrée nécessaires pour simuler le transport des ions chlorure dans les bétons étudiés. Dans la section suivante, des

	Variables	Unité	M25 [165 g, 27 j]	BO [30 g, 90 j]
Propriétés	ϕ	[-]	0,159	0,120
	D_{eff}	[m ² .s ⁻¹]	à fitter	à fitter
	γ	[-]	à fitter	à fitter
Conditions initiales	c_{Cl^-} (ini)	[mol.m ⁻³]	0	0
	c_{Na^+} (ini)	[mol.m ⁻³]	100	100
	c_{K^+} (ini)	[mol.m ⁻³]	0	0
	ψ (ini)	[V]	0	0
Conditions aux limites	c_{Cl^-} (lim)	[mol.m ⁻³]	2820	513
	c_{Na^+} (lim)	[mol.m ⁻³]	2920	613
	c_{K^+} (lim)	[mol.m ⁻³]	0	0
	ψ (lim)	[V]	0	0

TABLE 4.4 – Données d’entrée, conditions initiales et conditions aux limites pour M25 [165 g, 27 j] et BO [30 g, 90 j]. Pour les calculs d’optimisation de (D_{eff}, γ) à partir du modèle de niveau II.

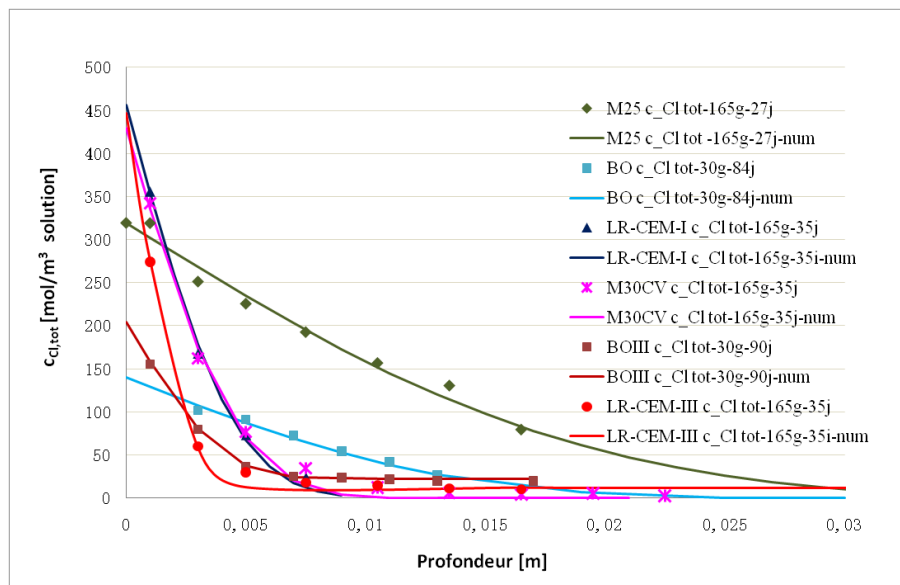


FIGURE 4.28 – Résultat de fittage des coefficients effectifs de diffusion D_{eff} et du paramètre γ de Freundlich pour différents bétons par analyse inverse.

études prédictives seront réalisées pour valider le modèle de transport de niveau II.

Concernant le paramètre de fixation de Freundlich, γ est généralement considéré comme un facteur qui dépend faiblement de la composition du béton et des conditions d’essai (durée d’exposition, concentration de la solution de contact, etc.) [34]. Rappelons que les valeurs de γ déterminées par analyse inverse dans la dernière section sont déterminés à partir d’un profil de teneur en chlorures totaux. Cependant, la valeur de γ peut être également déduite par fittage direct des données

Matériau	Scénario	D_{eff} [10^{-12} m ² .s ⁻¹]	γ [-]	μ [-](déduit)
M25	[165 g, 27 j]	9,25	0,558	0,955
BO	[30 g, 84 j]	1,08	0,537	0,787
LR-CEM-I	[165 g, 35 j]	0,852	0,805	0,325
M30CV	[165 g, 35 j]	0,394	0,737	0,277
BOIII	[30 g, 90 j]	0,132	0,59	1,457
LR-CEM-III	[30 g, 126 j]	0,103	0,803	1,024

TABLE 4.5 – Valeurs des $D_{Cl,eff}$ et du paramètre γ de l’isotherme de Freundlich déterminées par analyse inverse des profils de chlorures totaux.

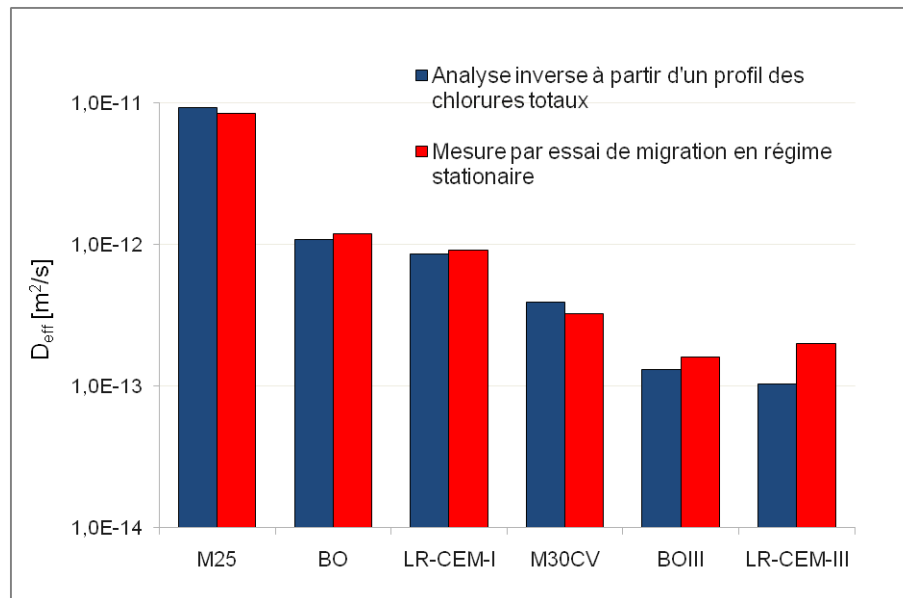


FIGURE 4.29 – Comparaison entre les valeurs de D_{eff} obtenues par analyse inverse et les valeurs mesurées par essai de migration en régimes stationnaires [151].

expérimentales des isothermes, qui ont été obtenues par la méthode dite des *profils*. Les résultats déduits de l’analyse inverse et les résultats de fittage direct des données expérimentales sont confrontés sur la figure 4.30.

Les valeurs de γ obtenues par les deux méthodes sont assez cohérentes. On note des valeurs moyennes pour γ de 0,65 par analyse inverse des profils de chlorures totaux et de 0,69 par fittage direct des isothermes obtenues par la méthode des *profils*. Cependant il demeure trop approximatif d’utiliser une valeur unique pour γ quelque soit le matériau étudié pour intégrer la fixation des ions chlorure dans un modèle. C’est pourquoi, dans la section suivante, nous choisiront les valeurs de γ spécifiques à chaque béton.

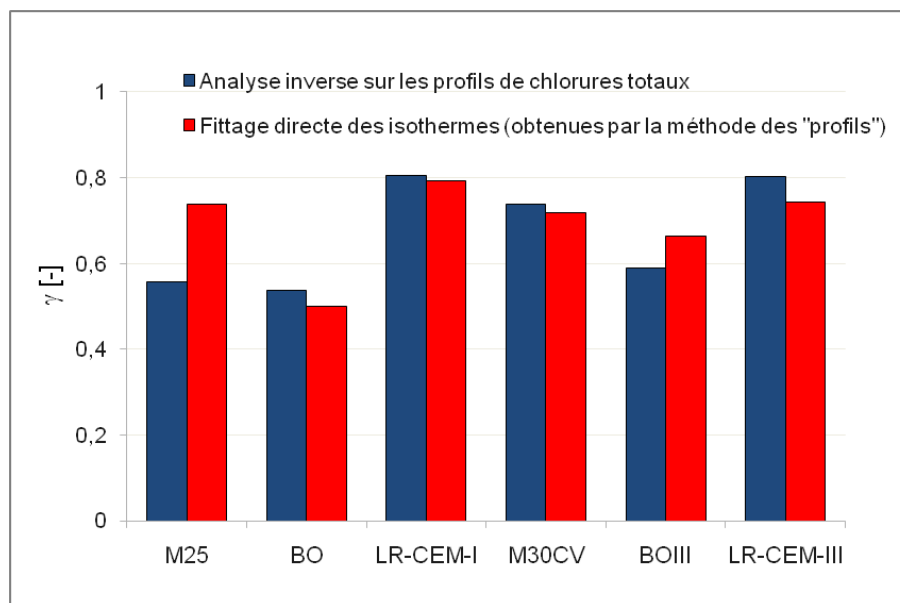


FIGURE 4.30 – Comparaison entre les valeurs de γ obtenues par analyse inverse des profils de teneur en chlorures totaux et les valeurs obtenues par la méthode dite des *profils* suivi d'un fittage direct des isothermes.

4.3 Validation du modèle de transport de niveau II (conditions saturées)

4.3.1 Prédiction des profils de concentration en chlorures et des isothermes de fixation

La détermination par analyse inverse de certaines propriétés (D_{eff} et le paramètre de fixation γ) des bétons (cf. section 4.2 et tableau 4.2) nous a permis de fournir des données d'entrée pour le modèle de transport en milieu saturé, afin de réaliser des calculs prédictifs. Dans cette section, nous utilisons le modèle de niveau II, pour prédire la pénétration des chlorures totaux et libres pour des concentrations différentes en chlorures dans la solution de contact, et pour des durées d'exposition variables. Cette étude prédictive nous permettra de vérifier la pertinence des valeurs des paramètres identifiés par analyse inverse, mais surtout de valider le modèle de transport de niveau II en condition saturée.

Ces études prédictives ont été réalisées pour prédire des profils de chlorures pour des scénarii (issus des essais de diffusion) détaillés dans le tableau 4.3.1 :

Matériaux	Scénarii à prédire
M25	[30 g, 90 j], [30 g, 150 j]
BO	[60 g, 82 j]
LR-CEM-I	[30 g, 221 j]
M30CV	[165 g, 80 j], [30 g, 90 j]
BOIII	[30 g, 208 j], [165 g, 73 j]
LR-CEM-III	[30 g, 120 j]

TABLE 4.6 – Etudes prédictives envisagées.

Les profils numériques prédits ainsi que les profils expérimentaux sont comparés sur les figures 4.31 - 4.48 pour les différents bétons étudiés. En tant qu'indicateur de la qualité de la prédiction, les coefficients de corrélation R^2 pour chaque prédiction des profils de chlorures totaux sont également listés dans le tableau 4.3.1. Ces coefficients sont tous proches de 1, indiquant ainsi une bonne qualité de la prédiction.

Pour le béton M25, nous avons identifié les paramètres D_{eff} et γ à partir du profil de chlorures totaux correspondant au scénario [165 g, 27 j], et avons prédit ensuite les profils de chlorures totaux pour les scénarii [30 g, 90 j] et [30 g, 150 j], ainsi que les profils de chlorures libres correspondant à ces trois mêmes scénarii. Sur la figure 4.31, le profil numérique correspondant au fittage se distingue des autres profils prédit par un trait plus épais. Les données expérimentales et les profils numériques prédictifs sont également ajoutées sur cette même figure. Les prédictions des profils

Matériaux et scénarii		D_{eff} [10^{-12} m ² .s ⁻¹]	γ [-]	μ [-]	R^2 [-]
Fittage	M25 [165 g, 27 j]	9,20	0,558	0,955	0,976
Prédiction	M25 [30 g, 90 j]				0,971
Prédiction	M25 [30 g, 150 j]				0,954
Fittage	BO [30g 84j]	1,08	0,537	0,787	0,983
Prédiction	BO [60 g, 82 j]				0,976
Fittage	LR-CEM-I [165 g, 35 j]	0,85	0,805	0,325	0,996
Prédiction	LR-CEM-I [30 g, 221 j]				0,975
Fittage	M30CV [165 g, 35 j]	0,39	0,737	0,277	0,994
Prédiction	M30CV [165 g, 80 j]				0,988
Prédiction	M30CV [30 g, 90 j]				0,927
Fittage	BOIII [30 g, 90 j]	0,13	0,59	1,457	0,999
Prédiction	BOIII [30 g, 208 j]				0,965
Prédiction	BOIII [165 g, 73 j]				0,934
Fittage	LR-CEM-III [30 g, 126 j]	0,10	0,578	1,024	0,993
Prédiction	LR-CEM-III [30 g, 210 j]				0,962
Prédiction	LR-CEM-III [165 g, 35 j]				0,935

TABLE 4.7 – Synthèse des résultats R^2 (coefficient de corrélation) des prédictions des profils de chlorures totaux issus des essais de diffusion sur les bétons d'études.

de chlorures libres et la simulation de l'isotherme de fixation sont illustrées sur les figures 4.32 et 4.33. Les profils prédits coïncident tous aux valeurs expérimentales.

Dans la cadre de la thèse, l'essai de diffusion avec une concentration élevée (165 g.L⁻¹ de NaCl) n'a pas été réalisé pour BO. Néanmoins, des données expérimentales similaires sont disponibles dans la littérature [18]. Ainsi, des profils issues d'essais de diffusion avec 60 g.L⁻¹ de NaCl pendant 89 jours ([60 g, 89 j]) ont été utilisés. Nous avons fitté D_{eff} et γ sur le profil [30 g, 84 j] et prédit les profils correspondant à [60 g, 82 j]. Les résultats sont illustrés sur la figure 4.34. Les prédictions des profils de chlorures libres et l'isotherme sont aussi illustrées et comparées aux données expérimentales sur les figures 4.35 et 4.36.

Pour le béton LR-CEM-I, D_{eff} et γ ont été obtenus à partir du fittage du profil de chlorures totaux [165 g, 35 j] à forte concentration comme pour le M25, et les prédictions ont été réalisées pour les profils (chlorures totaux et libres) au scénario [30 g, 221 j]. Les figures 4.37 - 4.39 présentent les résultats de fittage et de prédiction. La prédiction des profils [30 g, 221 j] est concluante. La pertinence des valeurs fittées

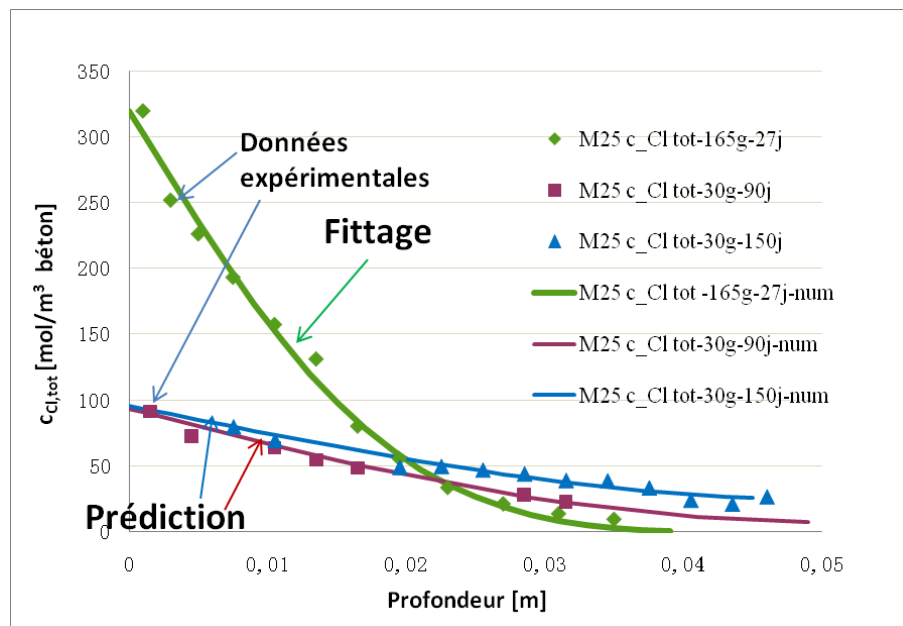


FIGURE 4.31 – M25 : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 27 jours pour une solution de contact à 165 g.L^{-1} de NaCl, et prédiction des profils de chlorures totaux à 90 jours et à 150 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

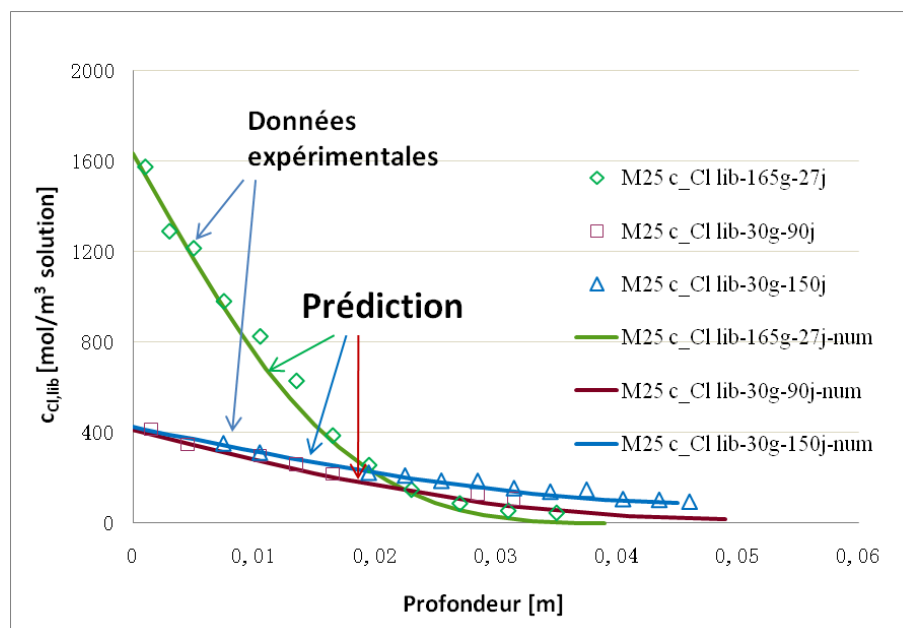


FIGURE 4.32 – M25 : prédiction des profils de chlorures libres à 27 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl, et à 90 jours, 150 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

est donc établie.

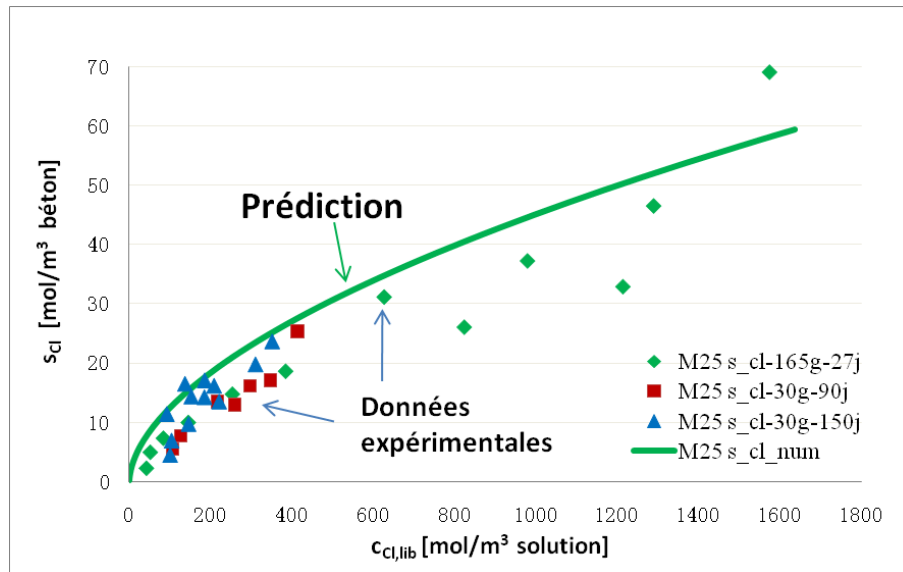


FIGURE 4.33 – M25 : prédiction de l’isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 90 jours et 150 jours d’exposition à une solution de contact de 30 g.L^{-1} NaCl.

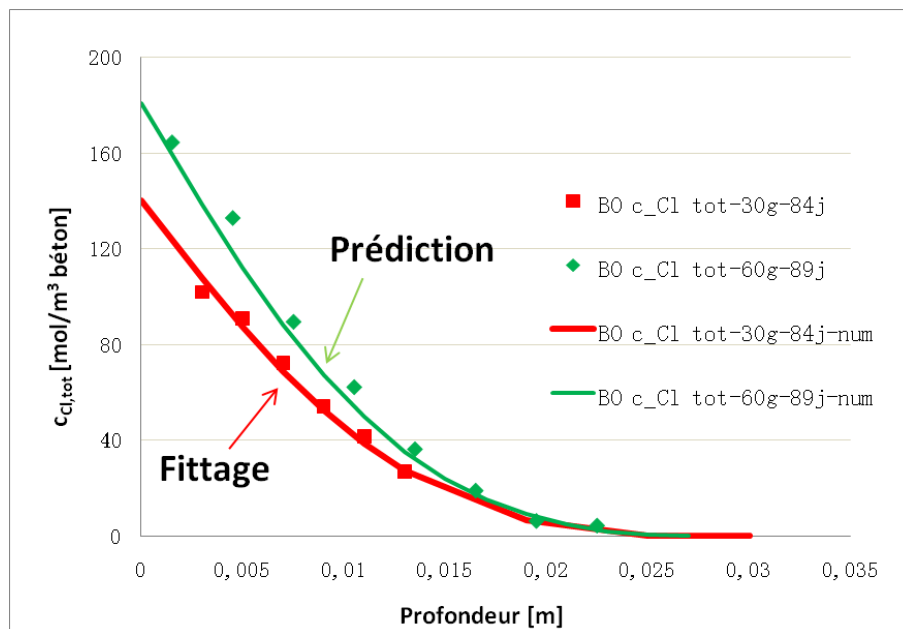


FIGURE 4.34 – BO : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 84 jours pour une solution de contact à 30 g.L^{-1} de NaCl, et prédiction des profils de chlorures totaux à 89 jours pour 60 g.L^{-1} NaCl comme concentration extérieure.

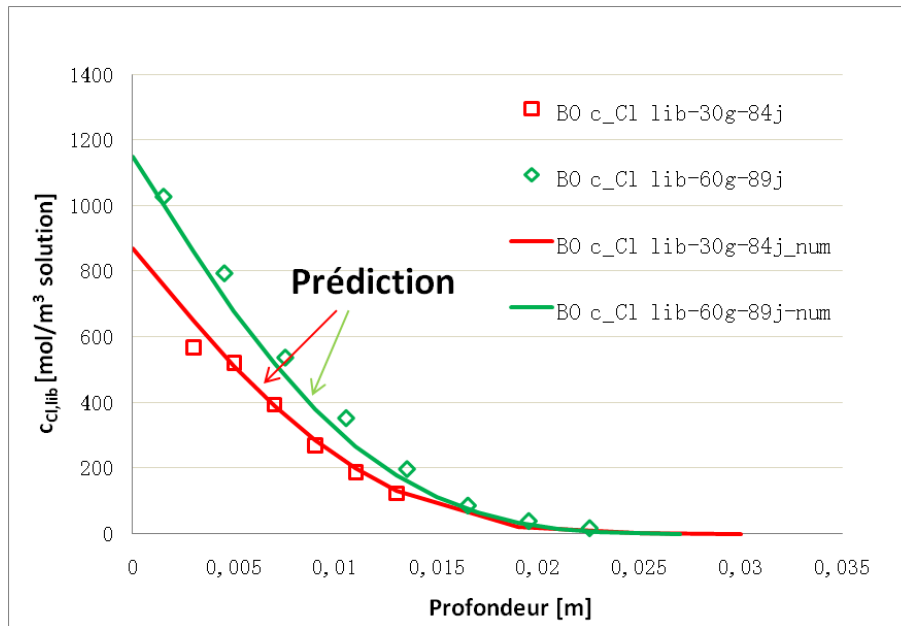


FIGURE 4.35 – BO : prédiction des profils de chlorures libres à 84 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl et à 89 jours pour 60 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

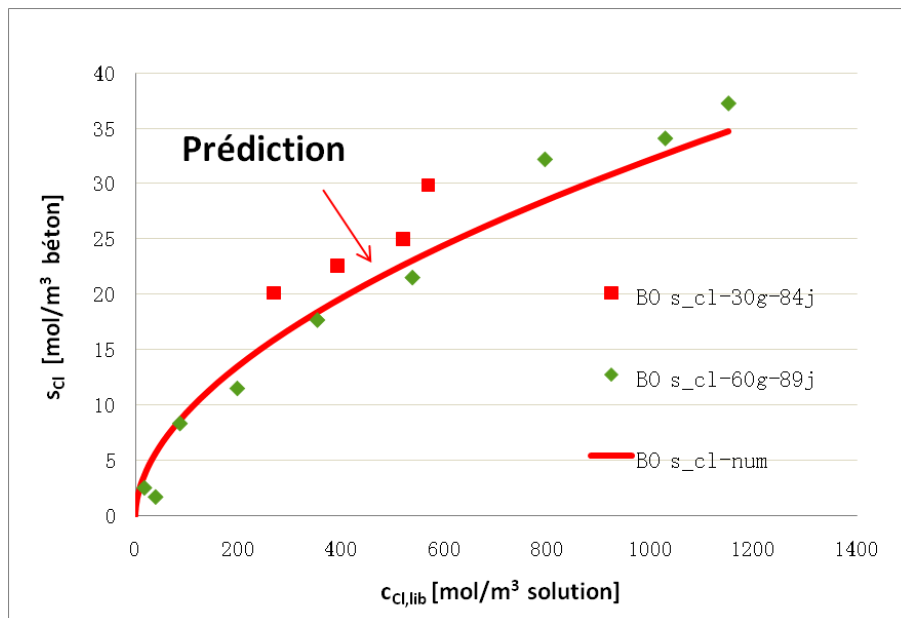


FIGURE 4.36 – BO : prédiction de l'isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 84 jours et 89 jours d'exposition à une solution de contact de 60 g.L^{-1} de NaCl.

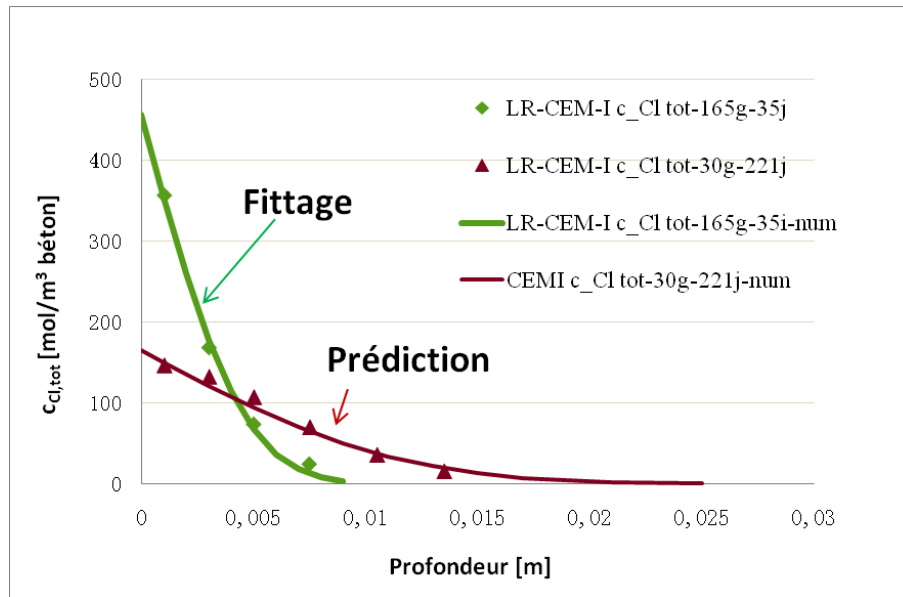


FIGURE 4.37 – LR-CEM-I : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 35 jours pour une solution de contact à 165 g.L^{-1} de NaCl, et prédiction des profils de chlorures totaux à 221 jours pour 30 g.L^{-1} NaCl comme concentration extérieure.

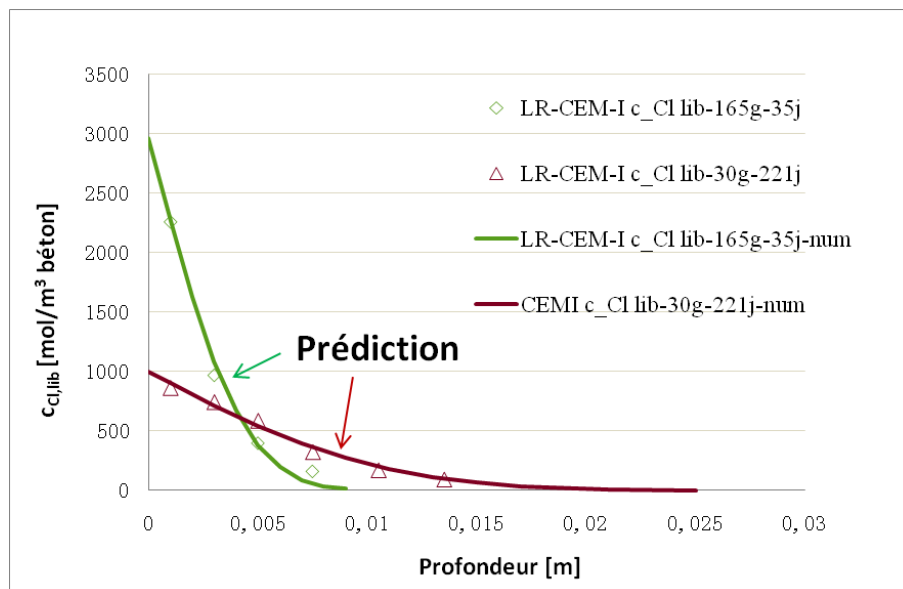


FIGURE 4.38 – LR-CEM-I : prédiction des profils de chlorures libres à 35 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl et à 221 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

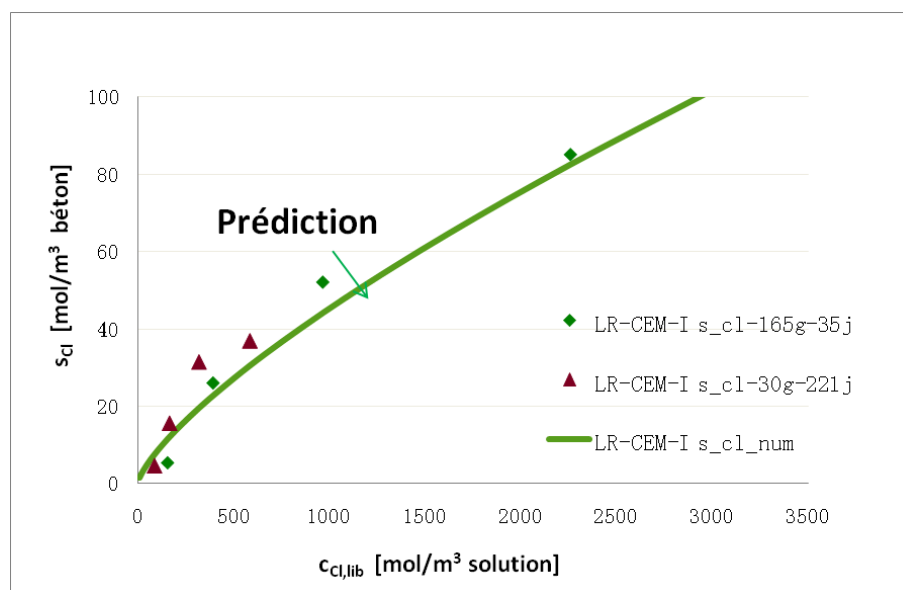


FIGURE 4.39 – LR-CEM-I : prédiction de l'isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 221 jours d'exposition à une solution de 30 g.L^{-1} de NaCl.

Dans le cas du béton M30CV, nous sommes partis du profil de chlorures totaux [165 g, 35 j] et avons prédit ensuite les profils [165 g, 80 j] et [30 g, 90 j]. Sur la figure 4.40, nous pouvons constater que, sur les profils de chlorures totaux [30 g, 90 j], un écart existe entre les points expérimentaux près du bord et le profil numérique prédit. Cela correspond à l'observation faite sur la figure 4.42 quant à la capacité de fixation correspondant au scénario [30 g, 90 j] qui est légèrement plus importante que les autres. En effet, les éprouvettes correspondant au cas [30 g, 90 j] sont plus âgées que les autres éprouvettes lors de l'essai (cf. tableau 4.3.1). A cause des réactions pozzolaniques tardives des cendres volantes, ces éprouvettes contiennent donc plus de *C-S-H* qui pourraient fixer plus d'ions chlorures. En conséquence, ces éprouvettes illustrent une capacité de fixation plus forte.

Scénarii	[30 g, 90 j]	[165 g, 35 j]	[165 g, 80 j]
Age	27 mois	18 mois	20 mois

TABLE 4.8 – L'âge des éprouvettes M30CV au début d'essai de diffusion.

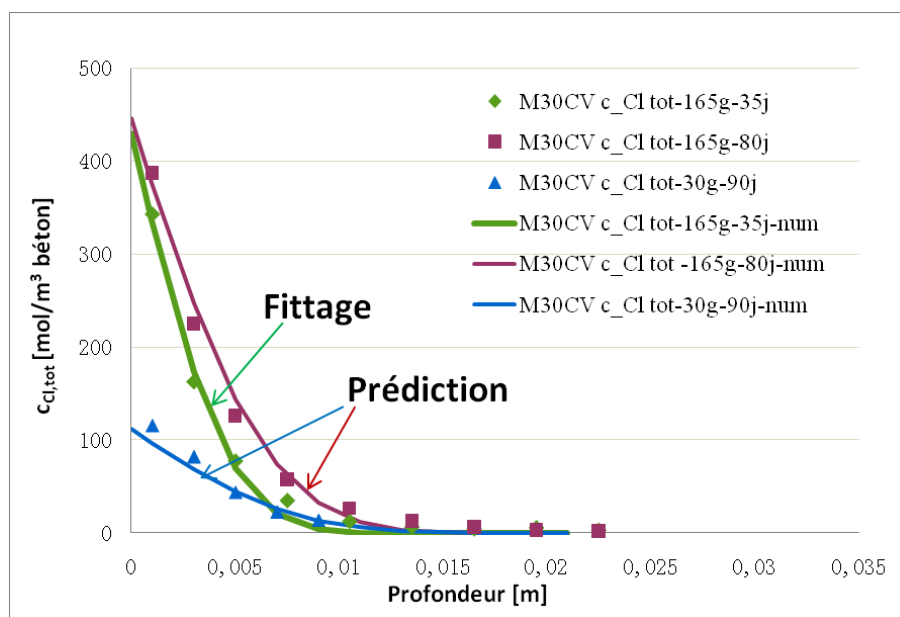


FIGURE 4.40 – M30CV : Fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 35 jours pour une solution de contact à 165 g.L^{-1} de NaCl, et prédiction des profils de chlorures totaux à 90 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl et à 80 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

Pour le béton BOIII qui est à base de CEM III avec une forte teneur en laitiers, le fittage a été réalisé sur le profil de chlorures totaux correspondant aux scénarii [30 g, 90 j]. Les profils correspondant aux scénarii [30 g, 208 j] et [165 g, 73 j] ont été prédits. Les profils prédits et les données expérimentales de chlorures totaux et libres sont présentés sur les figures 4.43 et 4.44. La prédiction de l'isotherme est illustrée sur la figure 4.45. La prédiction est satisfaisante pour le profil [30 g, 208 j], mais

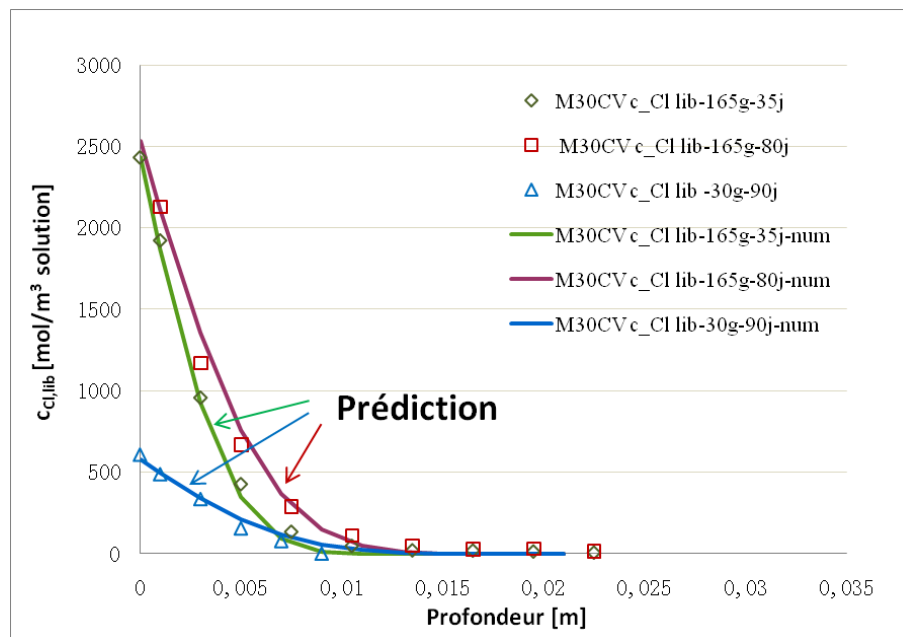


FIGURE 4.41 – M30CV : prédiction des profils de chlorures libres à 35, 80 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl et à 90 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

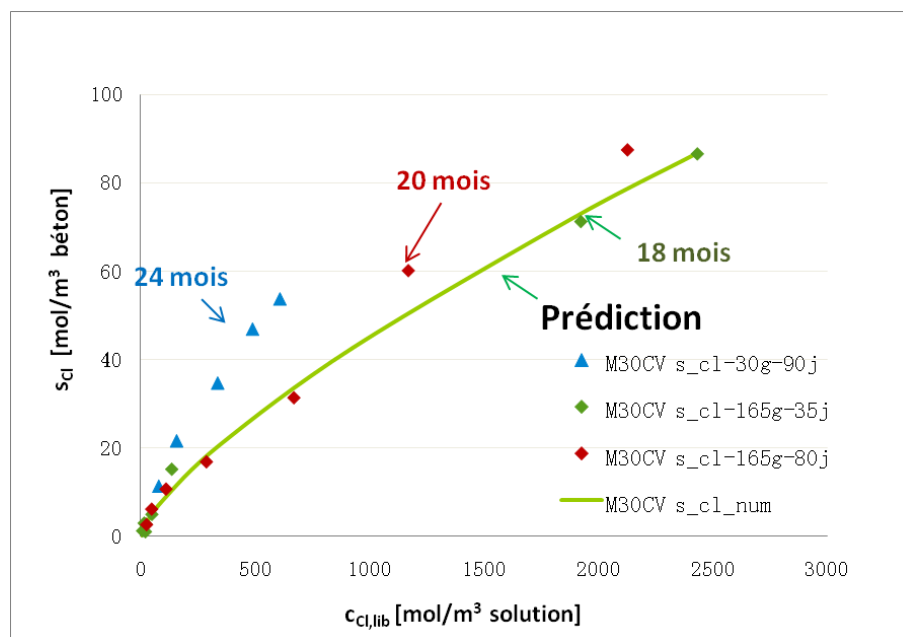


FIGURE 4.42 – M30CV : prédiction de l'isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 80 jours d'exposition à une solution de 165 g.L^{-1} de NaCl et 90 jours d'exposition à une solution de 30 g.L^{-1} de NaCl.

pour le scénario [165 g, 73 j], les points expérimentaux entre 5 et 10 mm n'ont pas été retrouvés par la prédiction. Puisque l'éprouvette correspondant à [165 g, 73 j] est plus jeune que les autres éprouvettes, la variation au niveau de la microstructure et des propriétés de transport du matériau est susceptible d'être à l'origine de cette incohérence.

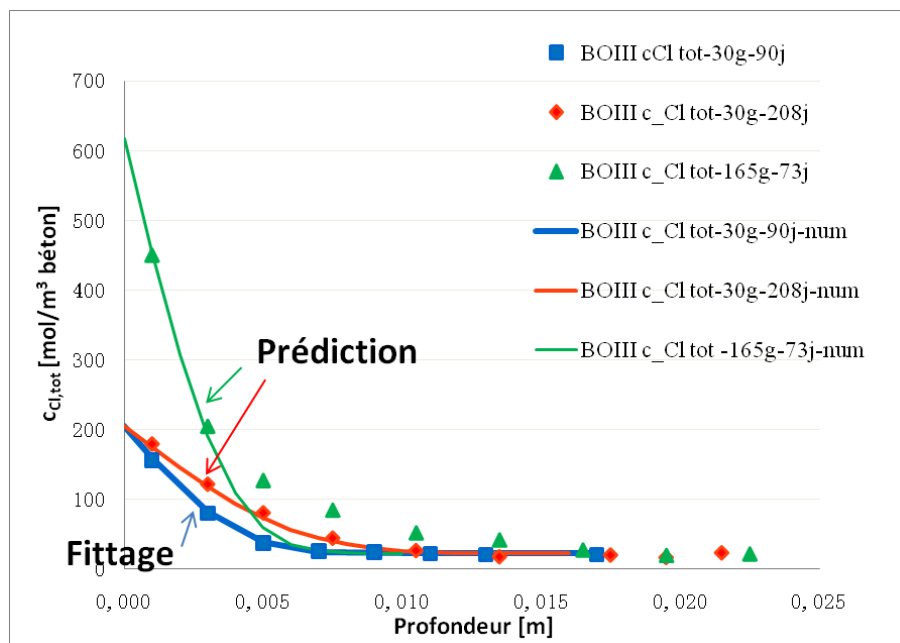


FIGURE 4.43 – BOIII : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 90 jours pour une solution de contact à 30 g.L⁻¹ de NaCl et prédiction des profils chlorures totaux à 208 jours pour 30 g.L⁻¹ de NaCl et à 73 jours pour 165 g.L⁻¹ de NaCl comme concentration extérieure.

Pour le béton LR-CEM-III également à base de CEM-III, D_{eff} et γ ont été fittés à partir du profil de chlorures totaux [165 g, 35 j]. Nous avons prédit ensuite les profils de chlorures totaux et libres correspondant au cas [30 g, 120 j]. Les résultats sont illustrés sur les figures 4.46 et 4.47. La prédiction de l'isotherme est illustrée sur la figure 4.48. Les prédictions sont tout à fait satisfaisantes.

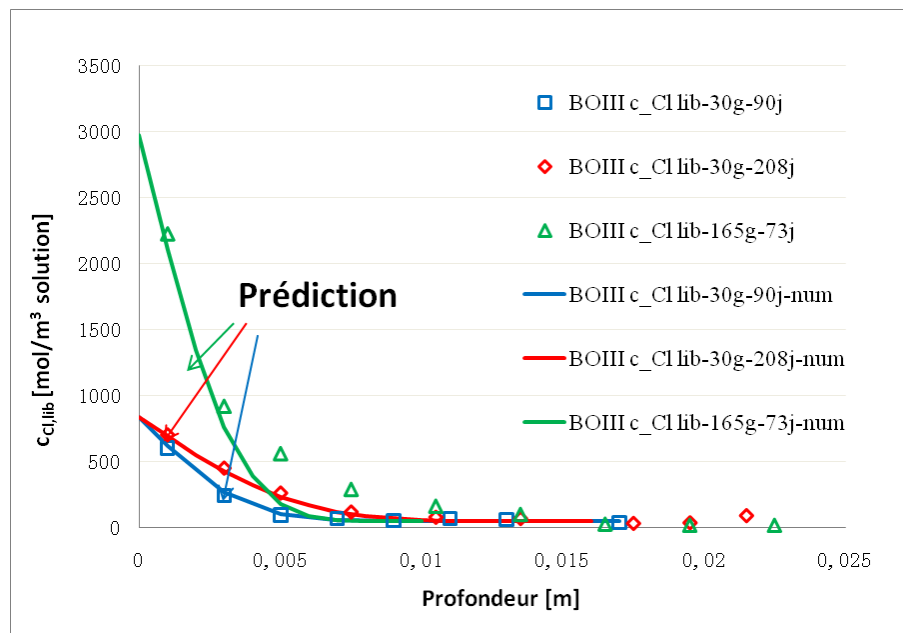


FIGURE 4.44 – BOIII : prédiction des profils de chlorures libres à 90, 208 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl et à 73 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

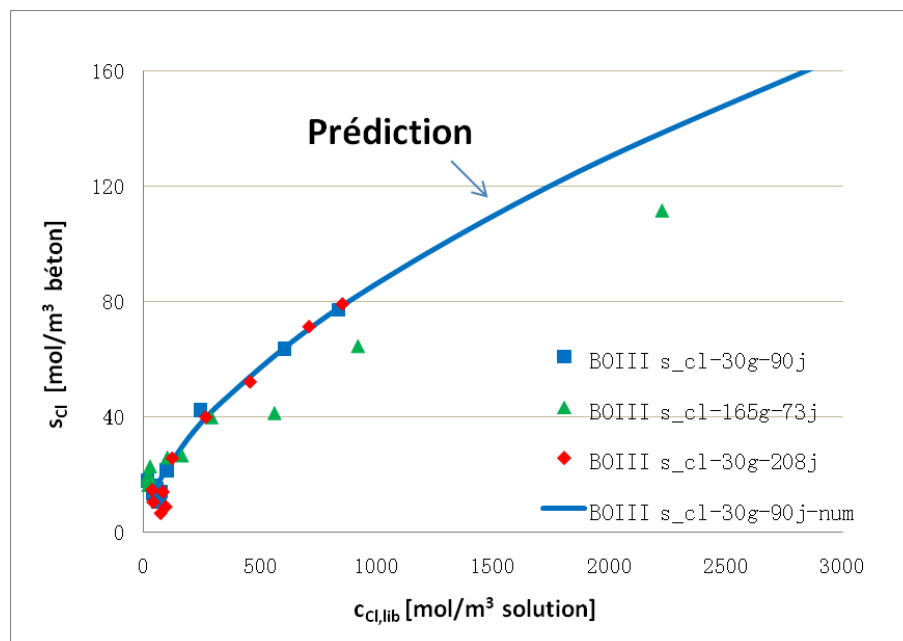


FIGURE 4.45 – BOIII : prédiction de l'isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 90 jours et 208 jours d'exposition à une solution extérieure de 30 g.L^{-1} de NaCl et après 73 jours d'exposition à une solution de 165 g.L^{-1} de NaCl.

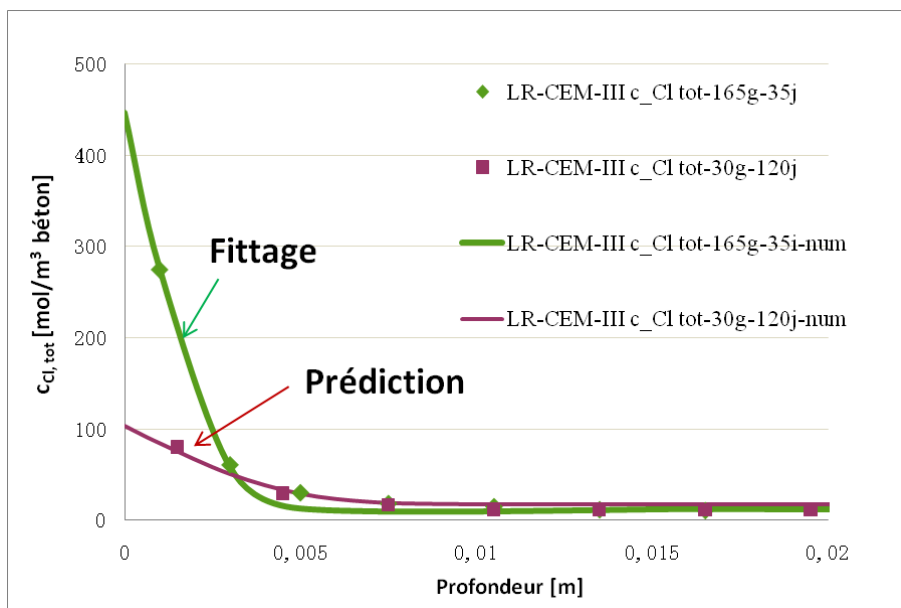


FIGURE 4.46 – LR-CEM-III : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 35 jours pour une solution de contact à 165 g.L^{-1} de NaCl et prédiction des profils de chlorures totaux à 120 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

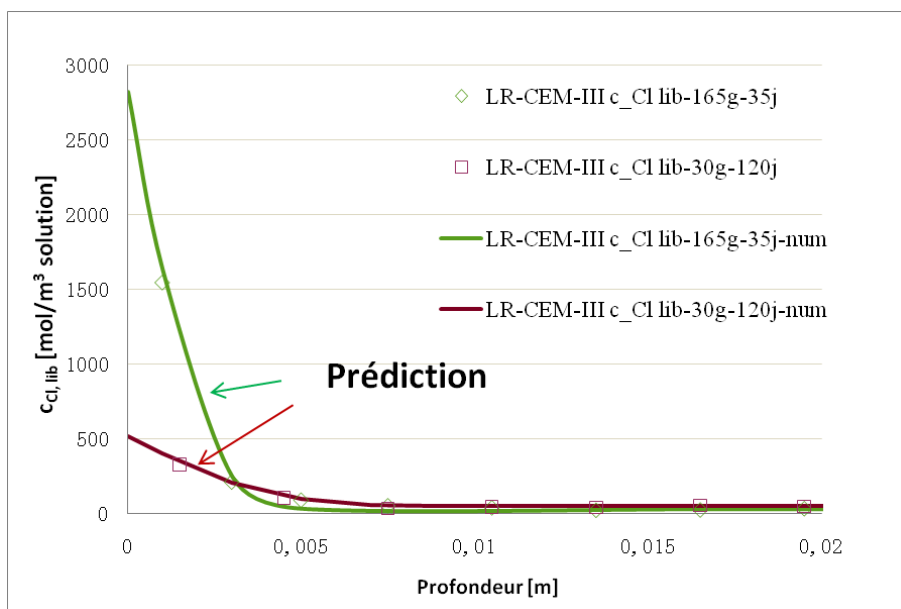


FIGURE 4.47 – LR-CEM-III : prédiction des profils de chlorures libres à 35 jours pour 165 g.L^{-1} de NaCl et à 120 jours pour 30 g.L^{-1} de NaCl comme concentration extérieure.

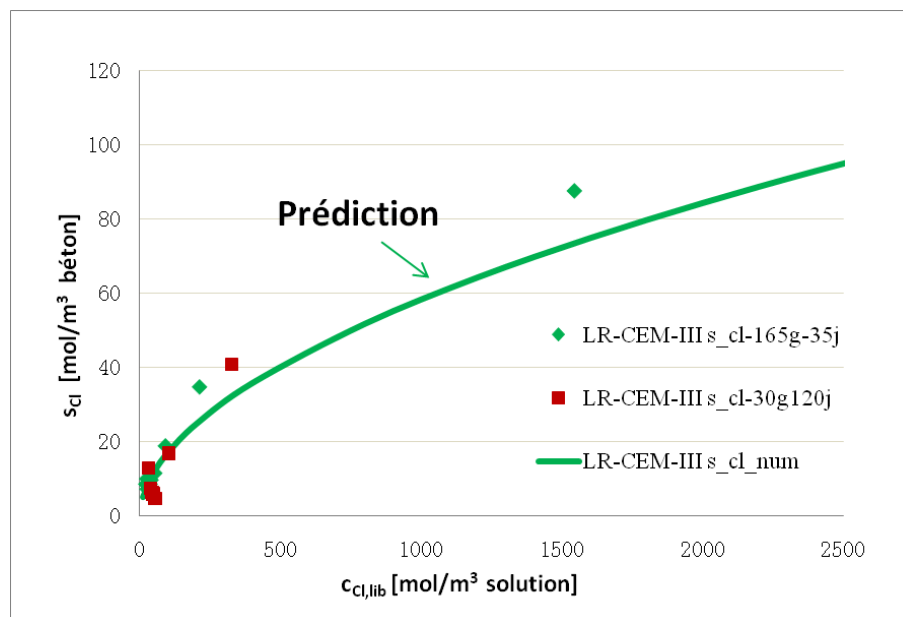


FIGURE 4.48 – LR-CEM-III : prédiction de l'isotherme de fixation des chlorures et comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des profils après 120 jours d'exposition à une solution de 30 g.L⁻¹ de NaCl.

4.3.2 Comparaison avec des résultats issus de la littérature sur mortier

Francy [63] a réalisé des essais de diffusion sur un mortier M1N (à base de CEM-I, E/C=0,50, S/C=3, porosité à l'eau $\phi=0,13$. L'âge du mortier était de 3 mois au début d'essai). La solution de contact a une concentration de 20 g.L^{-1} d'ions chlorure. Les durées d'exposition étaient de 1 jour, 7 jours et 32 jours (scénarii notés [20 g, 1 j], [20 g, 7 j] et [20 g, 32 j]). Les profils de chlorures totaux ont été mesurés par Francy et sont exploités dans notre étude. D_{eff} et γ ont été fittés à partir du profil de chlorures totaux [20 g, 7 j] pour prédire les profils de chlorures totaux des scénarii [20 g, 1 j] et [20 g, 32 j]. Les résultats sont listés dans le tableau 4.3.2. Les profils numériques et les données expérimentales sont comparés sur la figure 4.49. Bien que de petits écarts existent pour les points au pied du profil, la prédiction est globalement satisfaisante.

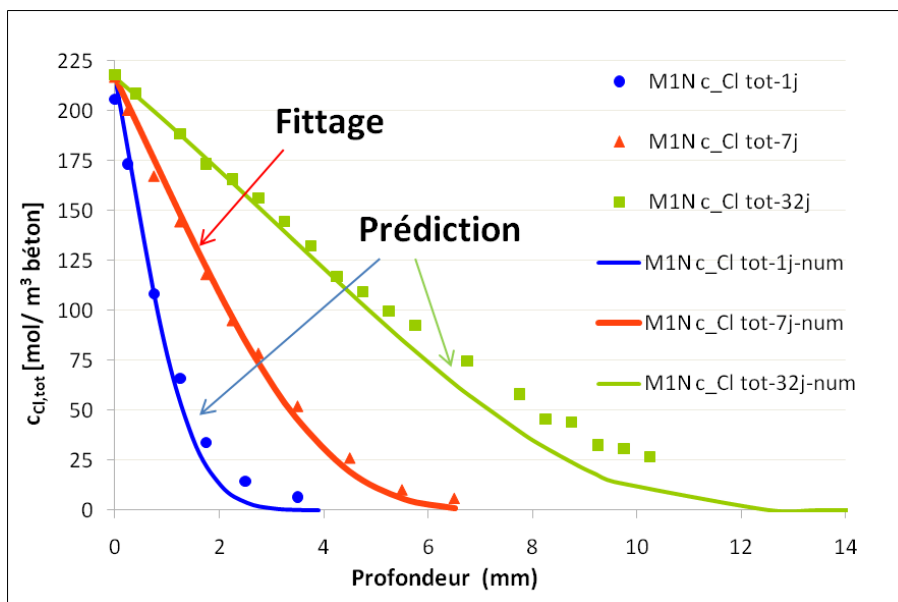


FIGURE 4.49 – Mortier M1N [63] : fittage de D_{eff} et γ sur le profil de chlorures totaux à 7 jours et prédiction des profils des chlorures totaux à 1 jour et à 31 jours. Solution de contact à 20 g.L^{-1} de NaCl.

Scénarii		D_{eff}	γ	μ	R^2
		$10^{-12} [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$	[-]	[-]	[-]
Fittage	M1N [20 g, 7 j]	2,07	0,79	0,95	0,994
Prédiction	M1N [20 g, 1 j]				0,968
Prédiction	M1N [20 g, 32 j]				0,959

TABLE 4.9 – Fittage et prédiction des profils de chlorures totaux pour le mortier M1N.

4.3.3 Conclusion

Après l'obtention du coefficient de diffusion effectif D_{eff} et des paramètres de fixation de type Freundlich par analyse inverse d'un profil de la teneur en chlorures totaux à échéance donnée, les études numériques prédictives ont été ensuite réalisées pour simuler les essais de diffusion, afin de valider le modèle de transport de niveau II en condition saturée.

Pour chaque béton, D_{eff} et γ ont été identifiés à partir d'un seul profil de la teneur en chlorures totaux. La relation entre γ et μ a été établie à l'aide de la concentration en chlorures de la solution de contact et la concentration en chlorures totaux mesurée à la surface du béton (extrapolée par une fonction *erf*). Les valeurs de D_{eff} et de γ obtenues ont été vérifiées par des comparaisons des résultats de l'analyse inverse avec les résultats obtenus par mesures expérimentales directes (paramètres de fixation obtenus par la méthode des profils) ou tirés de la littérature (D_{eff} déterminé par d'essais de migration).

En comparaison avec d'autres méthodes pour déterminer le coefficient de diffusion (tel que l'essai de migration) ou les paramètres de fixation (par exemple la méthode des profils), la méthode inverse proposée nous permet d'obtenir simultanément tous les paramètres nécessaires (pour le modèle) à partir d'un unique profil de chlorures totaux. L'avantage d'utiliser cette méthode est évident dans la pratique puisqu'on dispose généralement uniquement du profil de chlorures totaux. Le résultat du fittage peut être validé en utilisant le profil de la concentration en chlorures libres issus du même essai. .

L'estimation approximative des concentrations initiales en alcalins dans les bétons (prise à 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl après le préconditionnement) n'a pas eu d'effet remarquable sur la qualité du fittage et les prédictions. En effet, l'impact des conditions initiales pourraient être amendé par le fittage, puisque les valeurs des paramètres fittés correspondent à la meilleure cohérence globale entre les données expérimentales et les simulations.

Les résultats de prédiction ont aussi confirmés que D_{eff} et les paramètres de fixation sont indépendants de la concentration des ions chlorure dans la solution de contact et vis-à-vis de la durée d'exposition. Cependant, les paramètres de fixation peuvent être influencés par l'évolution de la microstructure de la matrice. Pour certains matériaux tel que M30CV, dont les réactions pozzolaniques se déroulent très lentement, la capacité de fixation du béton pourrait être variable quand la durée d'exposition est rallongée.

4.4 Prédiction de la durée de vie d'un élément en béton armé à partir de données *in situ*

La prédiction de la durée de vie d'un ouvrage en béton armé est un des objectifs principaux du développement d'un modèle pour le transport des ions chlorure dans les bétons. Dans cette section, nous donnons un exemple d'application du modèle de transport de niveau II sous une condition saturée avec lequel nous prédisons la durée de vie d'une structure en béton armé à partir d'un profil *in situ* de pénétration de chlorures.

4.4.1 Recueil de données *in situ* portant sur la pénétration des chlorures

Des données obtenues *in situ* portant sur la pénétration des ions chlorure dans un élément en béton armé exposés au bord de la mer depuis une dizaine années [152] ont été utilisées dans cette étude. Les éléments ont subi des cycles de marées. Les carottages ont été extraits après 2 ans, 4 ans ou 10 ans d'exposition. Les profils de chlorures totaux *in situ* ont été obtenus (cf. figure 4.50). Les cycles d'imbibition - séchage en zone de marnage se traduisent par un pic proche de surface [6] [63] [112] sur le profil de chlorures totaux. En effet, pendant les phases d'imbibition, les ions chlorure pénètrent vers le fond du béton, principalement par advection depuis la surface exposée. Lors des phases de séchage, les chlorures migrent vers l'extérieur par advection également et s'accumulent au niveau du front d'évaporation. Néanmoins, l'accumulation des chlorures est marquée dans une zone proche de la surface (on parle de zone d'advection [8]). Dans des bétons peu perméables tels que les bétons de hautes performances (BHP), la profondeur de cette zone reste très limitée puisque le béton reste toujours quasi-saturé. A l'endroit où se trouve des armatures, derrière la zone d'enrobage, les concentrations des chlorures (libres et totaux) sont moins influencées par les cycles marins. Dans cette étude, nous avons donc négligé l'effet du cycle marin sur les profils de concentrations des chlorures dans le cas de bétons de hautes performances.

4.4.2 Méthodologie utilisée pour l'estimation de la durée de vie

Les études ont été réalisées avec les données issues d'un béton (BHP) de site M120FS (E/C=0,26, à base de ciment CEM I, avec 470 kg.m^{-3} de ciment et 57 kg.m^{-3} des fumées de silice) [153]. La stratégie était de déterminer par analyse inverse les propriétés de transport des matériaux à partir d'un des profils de chlorures totaux, et ainsi prédire des profils à d'autres échéances (différentes durées d'exposition) pour valider le résultat de fittage. L'estimation de la durée de vie est ensuite possible.

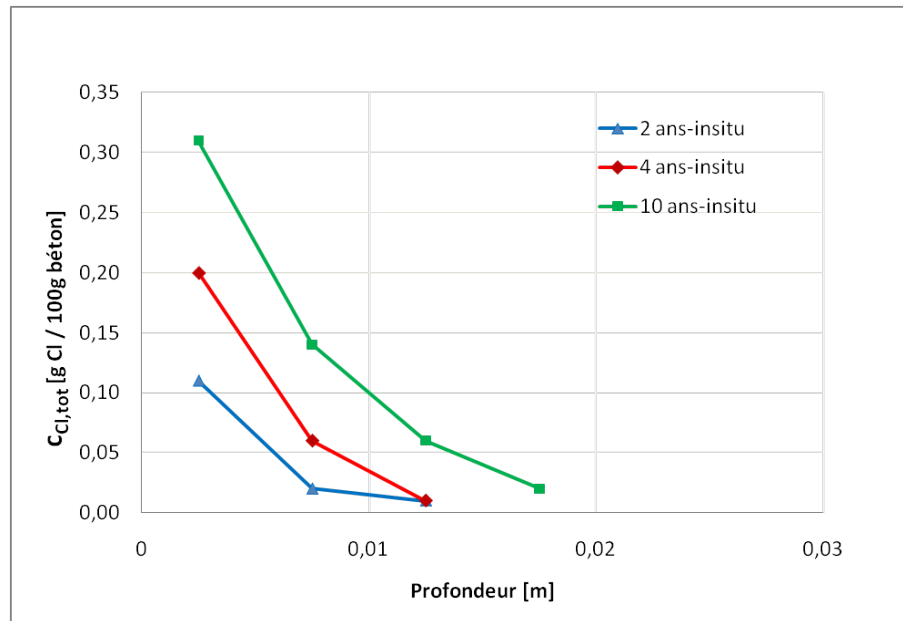


FIGURE 4.50 – Profils *in situ* de la teneur en chlorures totaux du béton M120FS, exposé aux cycles marins pendant 2 ans, 4 ans et 10 ans [152]

La durée de vie d'un ouvrage est ici obtenue à partir de la détermination de la période d'incubation (voir la section 0.2.2). Un critère selon lequel la corrosion sera initiée a été proposé dans la littérature [11]. Le critère porte sur la teneur en chlorures totaux (cf. équation (4.4.1)) :

$$\frac{m_{Cl,tot}}{m_{ciment}} > 0,4\% \quad (4.4.1)$$

où $m_{Cl,tot}/m_{ciment}$ représente le fraction massique de chlorures totaux par rapport au ciment.

4.4.3 Estimation des paramètres de transport et prédiction de la durée de vie par le modèle de transport de niveau II

Fittage des D_{eff} et γ et prédiction de la durée de vie

Les hypothèses suivantes ont été prises afin de réaliser une simulation simplifiée :

- 1) Le matériau reste toujours saturé.
- 2) Les propriétés de transport des matériaux restent stables au cours du temps.

3) La concentration en ions chlorure dans le milieu extérieur reste constante et égale à la 18 g.L^{-1} (correspondant à 30 g.L^{-1} de NaCl).

Le profil à 4 ans a été choisi comme référence pour identifier les propriétés de transport par analyse inverse. La démarche est décrite ci-dessous.

A partir du profil à 4 ans, nous avons fitté des valeurs des D_{eff} et γ par analyse inverse (cf. section 4.2). $C_0 = 535 \text{ [mol.m}^{-3} \text{ solution]}$ (soit 18 g.L^{-1} en ions chlorure) a été considéré comme la condition limite. $C_{s_{tot}} = 186 \text{ [mol.m}^{-3} \text{ béton]}$ a été employé pour déterminer le paramètre de fixation μ (cf. equation (4.2.3) dans la section 4.2). Les valeurs de paramètre fittées sont listées dans le tableau 4.4.3. Le premier point expérimental proche de la surface pour le profil à 10 ans n'a pas été pris en compte pour calculer le R^2 .

Les profils obtenus à 2 ans et à 10 ans ont été prédits en utilisant les mêmes données d'entrée et les paramètres ainsi déterminés. Ces profils numériques ont ensuite été comparés avec les données *in situ*. Pour le profil à 2 ans, deux points (sur trois) sont prédits de manière cohérente. Pour le profil à 10 ans, trois points (sur quatre) au cœur du béton sont en accord avec les mesures. Les valeurs de D_{eff} et γ fittées par analyse inverse sont donc satisfaisantes. Les hypothèses sont aussi éprouvées d'être valable.

Après validation, les profils de chlorures pour des durées plus longues sont prédits. La durée de vie (moment pour lequel la corrosion est initiée) est également estimée : 218 ans pour le critère $m_{Cl,tot} > 0,4\% m_{ciment}$.

Matériau et scénario		D_{eff}	γ	μ	R^2
		$10^{-12} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	[-]	[-]	[-]
Fittage	M120FS [4 ans]	0,041	0,871	0,617	0,997
Prédiction	M120FS [2 ans]				0,985
Prédiction	M120FS [10 ans]				0,996

TABLE 4.10 – Fittage - prédiction sur les profils de chlorures totaux *in situ* du béton M120FS. Par analyse inverse à l'aide du modèle de transport de niveau II.

4.4.4 Conclusion

En tant qu'outil d'ingénieur pour prédire la durée de vie, le modèle de transport de niveau II est suffisant (dans certains cas comme cet exemple pour un béton de hautes performances) pour donner des prédictions assez précises avec un nombre limité de données d'entrée. Cependant, ce modèle ne peut pas décrire tous les phénomènes de transport évoqués par les cycles d'imbibition-séchage. Ces effets peuvent probablement introduire des sur-estimations de la durée de vie, puis que l'advection de l'eau peut accélérer la pénétration des ions chlorure. Des analyses avec

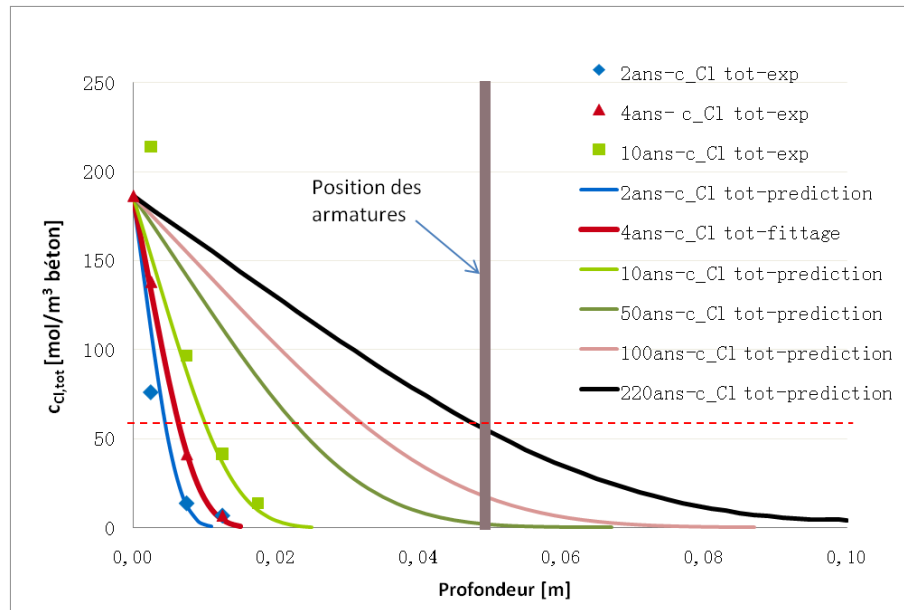


FIGURE 4.51 – Fittage de (D_{eff} et γ) sur le profils de chlorures totaux *in situ* du béton M120FS obtenu à 4 ans en utilisant le modèle de transport de niveau II. Prédiction des profils à 2 ans, 10 ans et estimation de la durée de vie.

des modèles plus avancés portant sur les conditions non-saturées restent nécessaires pour prendre en compte le couplage des transports des ions et du transfert hydrique, afin de mieux comprendre les phénomènes de transport et réaliser des simulations plus précises et plus fiables (cf. chapitre 5).

Chapitre 5

Imbibition et séchage de matériaux éventuellement carbonatés / validation du modèle de niveau IV

Dans un milieu non saturé, le transport des ions et les transferts hydriques interagissent. Le flux de l'eau accélère largement la propagation des ions puisque le transport advectif, gouverné par le gradient de la pression de liquide, est beaucoup plus rapide que le transport diffusif dû au gradient de la concentration.

Dans ce chapitre, nous présenterons des études expérimentales et numériques ayant trait à une campagne d'essai d'imbibition-séchage. L'imbibition a lieu avec de l'eau pure et avec des solutions chlorées, sur des matériaux sains, et également sur des matériaux totalement ou partiellement carbonatés. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la carbonatation sur le transport hydrique et sur la pénétration des ions chlorure, ainsi que la pertinence du modèle de transport de niveau IV pour des conditions non saturées.

5.1 Essai d'imbibition et de séchage sur des matériaux carbonatés et non carbonatés

Un essai d'imbibition-séchage nous permet de réaliser un cycle alliant deux phénomènes de transfert hydrique. Grâce à la technique de gammadensimétrie, nous pouvons observer en temps réel l'évolution de l'état hydrique au cours de l'essai par des profils hydriques. La suivi de masse pendant le séchage nous offre également des indications (cinétique de perte de masse) sur le transfert hydrique. Ces données expérimentales nous permettent d'identifier les propriétés de transfert par analyse

inverse et ensuite de valider les simulations numériques. Contrairement aux essais de cycles d’humidification-séchage répertoriés dans la littérature [154] [80], notre essai d’imbibition et de séchage ne porte qu’un seul cycle.

5.1.1 Protocole d’essai d’imbibition-séchage

Les études sont réalisées sur le béton M25 ($E/C = 0,84$), qui permet d’illustrer facilement les effets de transport à cause de sa porosité élevée. Cinq échantillons cylindriques (110 mm de diamètre et 75-100 mm de hauteur) ont été préparés, dont trois échantillons serviront (états sain, totalement carbonaté et partiellement carbonaté) à un essai d’imbibition avec une solution chlorée pendant 6 heures, et deux échantillons (états sain et totalement carbonaté) serviront à un essai d’imbibition de l’eau pure pendant plus de 24 heures. Les essais d’imbibition sont suivis d’un séchage pendant 3 mois. Cette campagne d’essais est illustrée schématiquement sur la figure 5.1.

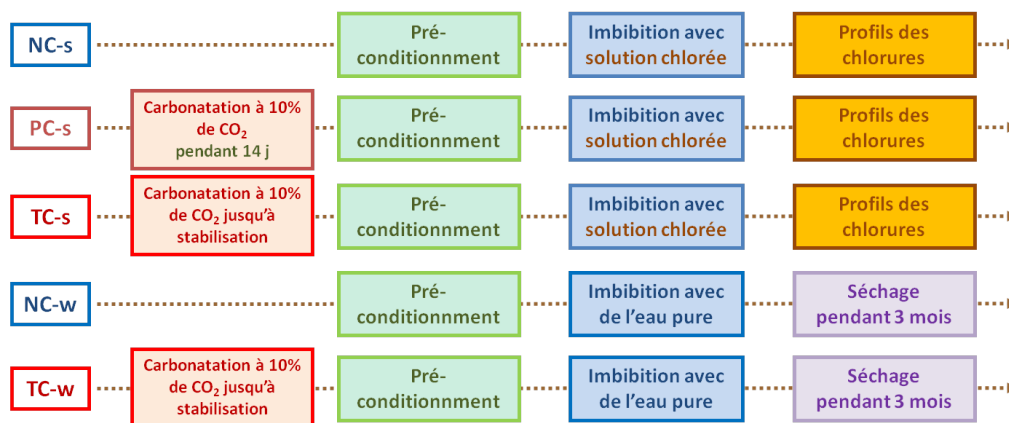


FIGURE 5.1 – Campagne d’essais d’imbibition et de séchage sur des matériaux carbonatés et non carbonatés.

Pré-conditionnement des éprouvettes

Les éprouvettes ont été conservées sous eau pour réaliser une cure humide pendant plus de 6 mois.

Trois éprouvettes ont été traitées par carbonatation accélérée. Avant carbonatation, les éprouvettes ont été exposées à une ambiance où l’humidité a été fixée à 53,5 % et la température à 20 °C pendant 2 mois pour homogénéiser l’état hydrique des éprouvettes. Ensuite, ces éprouvettes ont été scellées latéralement à l’aide de papier aluminium adhésif, et ont été exposées à 10 % de CO_2 dans une enceinte où l’humidité a été régulée à $HR = 53,5 \%$ en utilisant une solution saline saturée de $Mg(NO_3)_2$. Deux éprouvettes ont été exposées au CO_2 pendant 2 mois jusqu’à

stabilisation de la masse de l'éprouvette, signifiant un état de carbonatation stabilisé. Les deux éprouvettes sont alors considérées comme totalement carbonatées. Une est notée TC-s, qui servira à l'imbibition avec une solution chlorée. L'autre est notée TC-w et sera soumise à l'imbibition avec de l'eau pure. Pour la troisième éprouvette la carbonatation a été pratiquée pendant 14 jours. Cette éprouvette est donc considérée comme partiellement carbonatée (notée PC-s). Elle sera exposée à une solution chlorée.

La figure 5.2 présente le dispositif de carbonatation accélérée. Le suivi de masse des éprouvettes pendant la carbonatation est illustrée sur la figure 5.3. Après 14 jours d'exposition, l'augmentation de masse pour l'éprouvette PC-s représente 1/4 de celle pour des éprouvettes destinées à être totalement carbonatées, illustrant un état de partiellement carbonaté pour PC-s.

Deux éprouvettes saines, notées NC-s (pour l'imbibition avec une solution chlorée) et NC-w (pour l'imbibition avec de l'eau pure), ont été conservées dans l'eau avant des essais.



FIGURE 5.2 – Carbonatation accélérée des éprouvettes de béton M25 dans une enceinte où la concentration de CO_2 est fixée à 10 % et HR = 53,5 %.

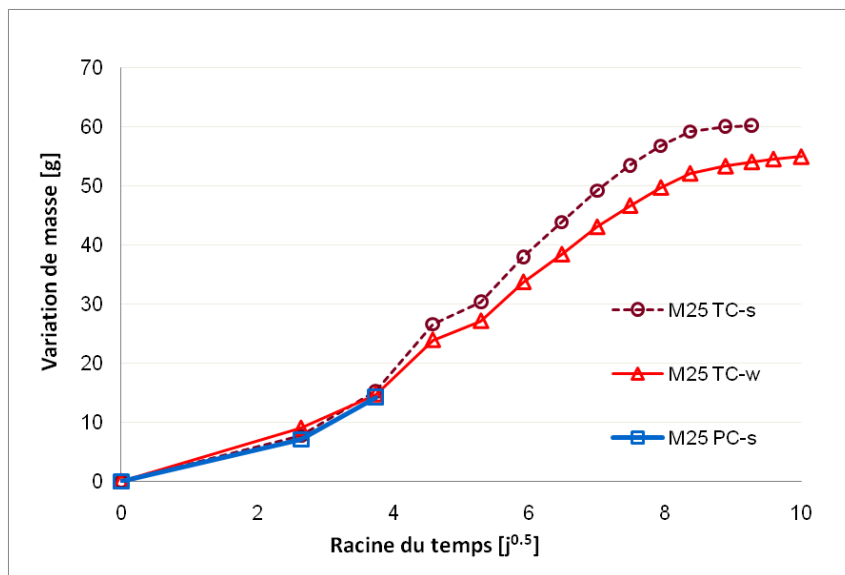


FIGURE 5.3 – Variation de la masse des éprouvettes pendant l'essai de carbonatation.

Post-traitement des éprouvettes (homogénéisation de l'état hydrique)

Après carbonatation des éprouvettes TC-w, TC-s et PC-s, toutes les éprouvettes ont été saturées sous vide avec de l'eau pure pendant 72 heures. Après saturation, chaque éprouvette a été analysée par gammadensimétrie afin d'obtenir une mesure du comptage gammadensimétrique à l'état saturé. Ce comptage servira comme référence pour enregistrer la variation de la densité des éprouvettes due aux transferts hydriques.

Ensuite, les éprouvettes ont été séchées pendant 56 jours à 45 °C dans une étuve étanche où une humidité de 53,5 % a été fixée afin d'homogénéiser l'état hydrique à l'intérieur des éprouvettes.

Avant imbibition, toutes les éprouvettes sont emballées de papier aluminium adhésif sur la surface latérale et le fond de l'éprouvette pour éviter l'évaporation de l'autre côté de l'éprouvette pendant l'essai. De plus, grâce au papier aluminium, nous pouvons créer un réservoir dans lequel l'eau pure ou salée peut être déposée pendant l'essai. Les interstices entre le béton et l'interface de papier aluminium au niveau de la bordure ont été remplis par du gel silicone pour assurer l'étanchéité (voir figure 5.4).

Imbibition par une solution de NaCl suivie par analyse chimique pour obtenir les profils de pénétration des chlorures

Les éprouvettes NC-s, TC-s et PC-s ont été exposées à une solution de NaCl à 30 g.L⁻¹ pendant l'essai d'imbibition. Le mouvement de la solution salée vers le

fond des éprouvettes, actionné par capillarité, a été enregistré continuellement par gammadensimétrie pendant l'essai (cf. figure G.1). Il faut environ 90 minutes pour analyser l'échantillon de haut en bas. L'essai dure environ 6 heures.



FIGURE 5.4 – Préparation des éprouvettes de béton M25 pour un essai d'imbibition. Mise en place d'un réservoir pour l'imbibition.

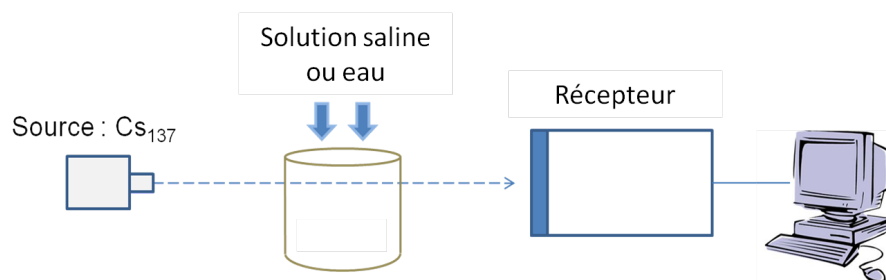


FIGURE 5.5 – Suivi des transferts hydriques pendant un essai d'imbibition par gammadensimétrie.

Après l'imbibition, l'éprouvette est grignotée immédiatement pour prélever la poudre de la matrice cimentaire à différentes profondeurs. Les profils de chlorures totaux et libres ont été obtenus ensuite par analyse chimique (cf. annexe E).

Mesure de la profondeur de carbonatation de l'éprouvette partiellement carbonatée

Après prélèvement des poudres de l'éprouvette PC-s par grignotage (pour déterminer les profils des chlorures), l'éprouvette PC-s a été fendue afin de mesurer la profondeur de carbonatation de celle-ci. Une pulvérisation de phénolphaléine a été réalisée sur les surfaces fraîchement fendues, comme illustré sur la figure 5.6. La partie avec

une couleur plus claire est la partie carbonatée, tandis que la partie saine est de couleur rose. La profondeur moyenne de carbonatation mesurée est de 18,4 mm.

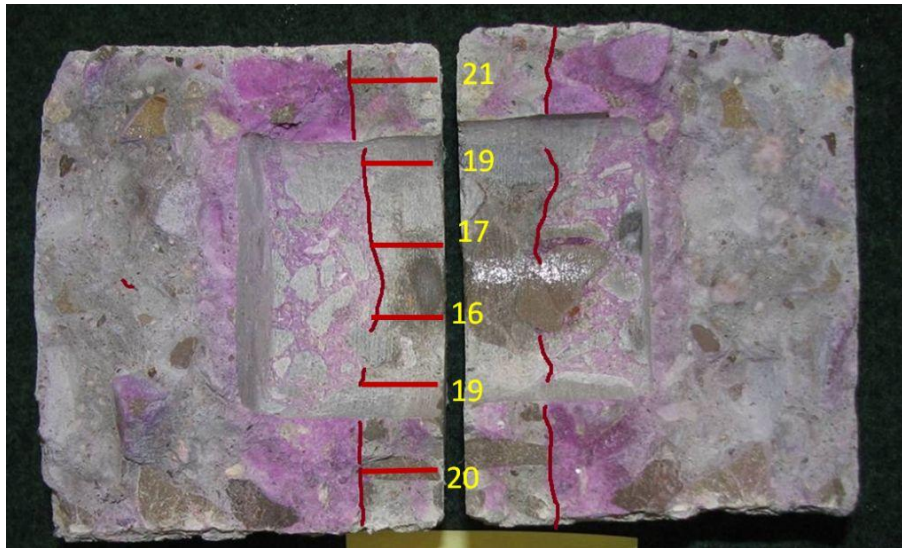


FIGURE 5.6 – Mesure de la profondeur de carbonatation par pulvérisation de phénolphthaléine sur l'éprouvette PC-s (partiellement carbonatée) du béton M25, après une exposition à 10 % de CO₂ à HR = 53,5 % pendant 14 jours.

Imbibition par de l'eau pure suivie d'une phase de séchage

Les éprouvettes NC-w et TC-w ont été exposées à l'eau pure pendant plus de 24 heures. Le mouvement de l'eau a été également enregistré par gammadensimétrie pendant l'essai. L'imbibition de l'éprouvette a été considérée comme totale quand la variation volumique de l'eau dans l'éprouvette entre deux mesures successives est négligeable.

Ensuite, les éprouvettes ont été déplacées dans une enceinte où la température a été fixée à 20°C et l'humidité relative a été régulée à 53,5 % à l'aide d'une solution saline saturée de Mg(NO₃)₂. La cinétique de perte de masse des éprouvettes a été suivie pendant 3 mois. L'évolution des profils d'humidité a été aussi enregistrée par gammadensimétrie pendant le séchage. Puis les éprouvettes ont été placées dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que les masses des éprouvettes soient stabilisées (la différence entre deux pesées successives doit être inférieure à 0,05 %), afin de disposer de mesures de référence sur matériau séché.

Le principe de la gammadensimétrie est détaillé dans l'annexe G. A partir des mesures sur les éprouvettes TC-w et NC-w par gammadensimétrie, nous avons obtenu par intégration du profil que la valeur moyenne de ϕ était égale à 12 % pour l'éprouvette totalement carbonatée.

5.1.2 Résultats et analyse

Résultats des essais d'imbibition avec solution saline sur les bétons sain, carbonaté et partiellement carbonaté

L'imbibition entraîne une variation de densité dans les éprouvettes, ce qui peut être identifié et mesuré par la gammadensimétrie. La figure 5.7 illustre l'évolution des profils hydriques pour les éprouvette NC-s et TC-s au cours de l'imbibition avec une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} . La légende indique le temps (à partir du début de l'imbibition) lorsque nous avons obtenu le dernier point du profil (au pied de l'éprouvette). Cette série de profils illustre la différence entre le mouvement de l'humidité dans les bétons NC-s et TC-s. Pour la même durée d'imbibition, la solution a pénétré plus profondément à l'intérieur de l'éprouvette NC-s. De plus, le profil hydrique de l'éprouvette NC montre une variation de volume d'eau plus élevée pour chaque profondeur. En effet, la porosité de l'éprouvette TC a été diminuée à cause de la carbonatation, donc il y a moins de porosité disponible pour le transport de l'eau. La connectivité est potentiellement réduite et la teneur en eau est logiquement plus faible à une échéance donnée. La profondeur de pénétration est alors limitée au sein de l'éprouvette TC-s.

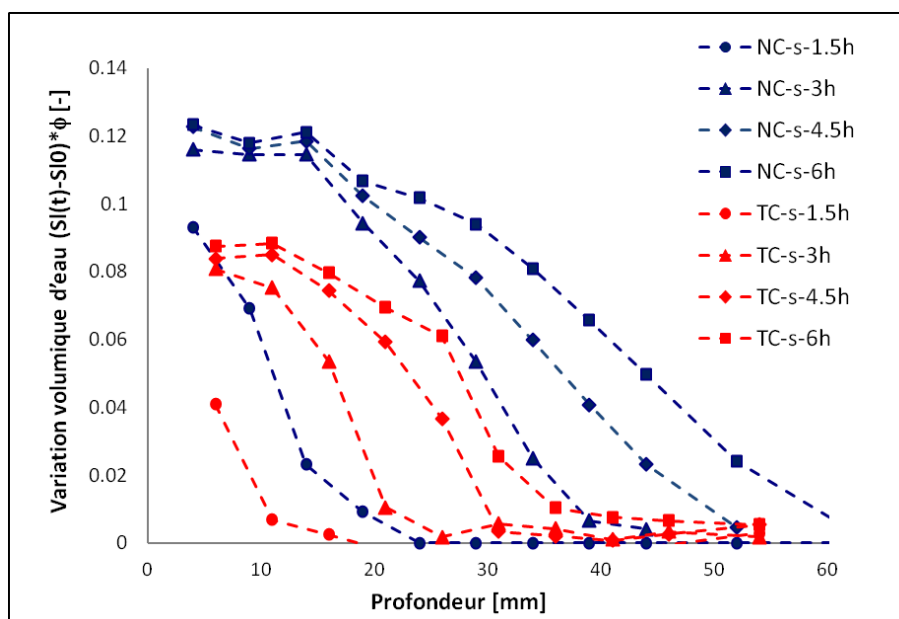


FIGURE 5.7 – Évolution des profils hydriques des éprouvettes NC-s et TC-s imbibées par une solution de NaCl de 30 g.L^{-1} pendant 6 heures (mesures par gammadensimétrie). Les profils sont obtenus respectivement à 1,5 h , 3 h , 4,5 h et 6 h.

Pour un même profil de variation de teneur volumique en eau, les points sont obtenus de manière non instantanée avec un intervalle entre le premier et le dernier point du profil (puisque l'obtention d'un profil complet dure en majeure 1,5 h). Afin d'obtenir un unique profil *synthétique*, les profils de Boltzmann (variation volumique

en l'eau en fonction du rapport de profondeur par la racine carrée du temps) ont été étudiées.

Les profils de Boltzmann des essais d'imbibition sur les éprouvettes NC-s et TC-s sont illustrés sur la figure 5.8. Les profils pour l'éprouvette carbonatée (TC-s) montrent une teneur en eau maximale pouvant être atteinte (c'est-à-dire pour $x/\sqrt{t} \sim 0$) qui est inférieure à celle observée pour l'éprouvette saine (NC-s), en raison du fait que l'éprouvette de béton carbonaté a une porosité moins élevée (12,0 % contre 15,9 %) à cause de la carbonatation. Les points expérimentaux sont légèrement dispersés. Cela pourrait être dû à la forte hétérogénéité du béton. La distribution des granulats dans le matériau n'est en effet pas parfaitement homogène. De plus, il existe des zones de transition [155] aux interfaces entre des granulats et des grain du ciment où les réactions d'hydratation sont moins développés. L'eau pourrait imbiber plus ou moins rapidement le matériau selon la connectivité des pores au niveau locale. Cette variation de vitesse de l'imbibition conduit à une dispersion des points sur le profil de Boltzmann.

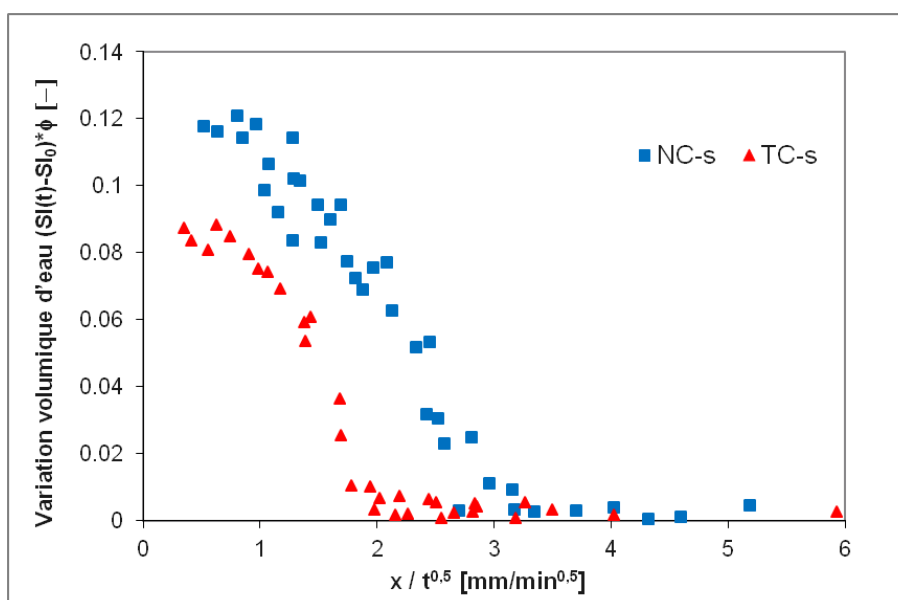


FIGURE 5.8 – Profils de Boltzmann portant sur la variation volumique de l'échantillon au cours d'un essai d'imbibition avec une solution saline au travers des éprouvettes NC-s et TC-s.

Comme prévu, les profils hydriques et le profil de Boltzmann de l'éprouvette PC-s sont compris entre les profils obtenus pour NC-s et pour TC-s, comme illustré sur la figure 5.10. La teneur en eau pour $x/\sqrt{t} \sim 0$ de l'éprouvette PC-s est identique à celle obtenue pour l'éprouvette TC, indiquant que la porosité dans la zone directement exposée au CO_2 pour l'éprouvette PC est similaire à celle de TC qui est donc totalement carbonatée dans cette région).

Calcul du taux de saturation initial

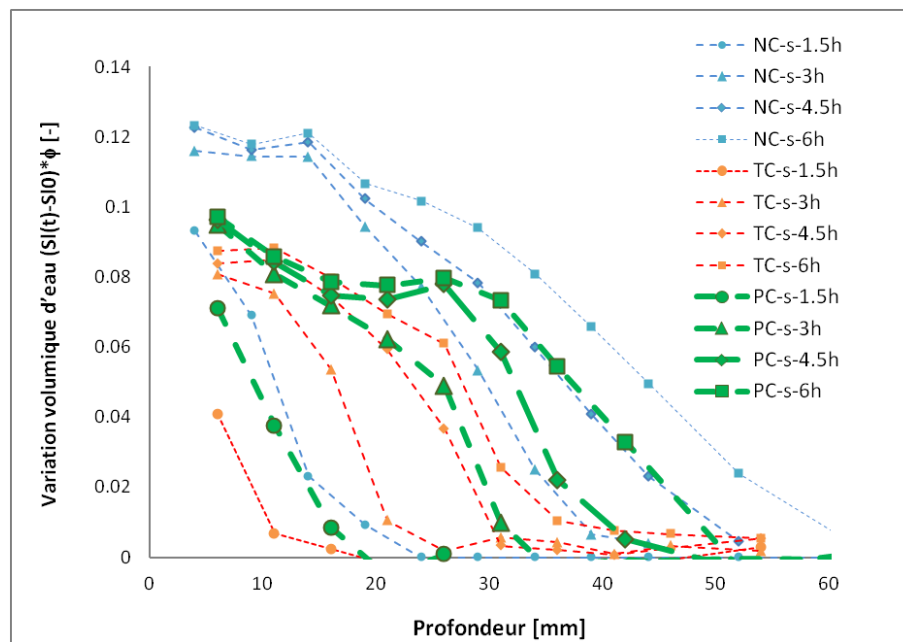


FIGURE 5.9 – Évolution des profils hydriques de l'éprouvette PC-s imbibée par une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} pendant 6 heures (mesures par gammadensimétrie). Comparaison avec les profils obtenus pour NC-s et TC-s.

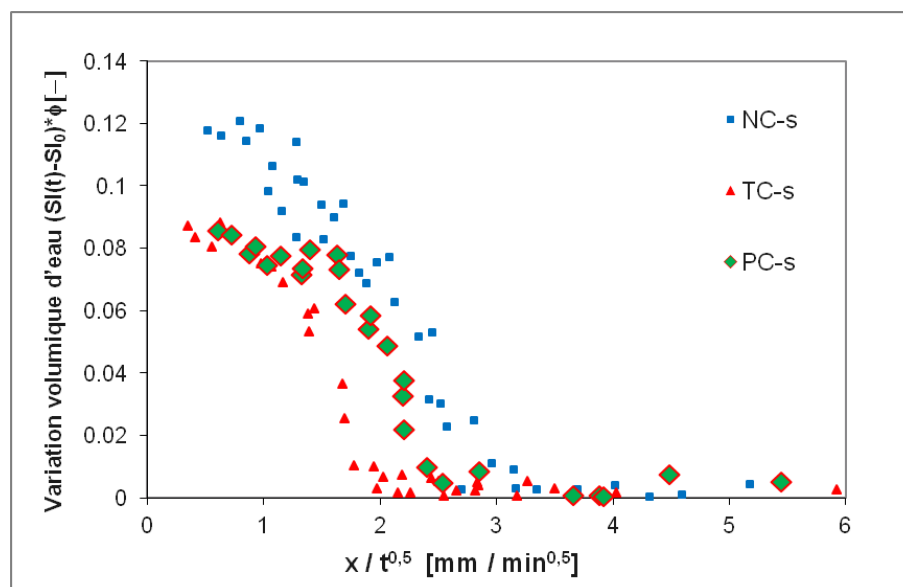


FIGURE 5.10 – Profils de Boltzmann exprimant la variation volumique de l'eau au cours de l'imbibition (avec une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} pendant 6 heures) de l'éprouvette PC-s. Comparaison avec les profils obtenus pour les éprouvettes NC-s et TC-s.

Comme déjà mentionné, parmi ϕ , $S_{l,1}$ et $S_{l,2}$, nous pouvons déduire une variable en connaissant les deux autres (cf. équation (G.0.6) dans l'annexe G).

Considérant que la zone au niveau de la surface de contact avec l'eau ou avec la solution saline est proche d'un état saturé à la fin de la phase d'imbibition au moins 6 heures, le taux de saturation à la surface est donc proche de $S_l \approx 1$.

Les valeurs moyenne de ϕ pour le béton M25 sain (15,9 %) et carbonaté (12,0 %) ont été mesurées. Nous pouvons donc déduire le taux de saturation initial ($S_{l,1}$) des éprouvettes au début de la phase d'imbibition selon l'équation (5.1.1).

$$S_{l,1} = S_{l,2} + \frac{1}{\phi} \frac{1}{\rho_E \mu_{El}} \ln \left[\frac{N_{0,1} N(S_{l,2})}{N_{0,2} N(S_{l,1})} \right] \quad (5.1.1)$$

Dans la zone ($x/\sqrt{t} \sim 0$) où la variation de teneur en eau atteinte est maximale, nous avons obtenu que $S_{l,1}$ est d'environ 0,20 pour les éprouvettes NC et TC. Nous considérons que cette valeur est homogène au sein des éprouvettes et correspond à l'état hydrique initial du béton.

Nous pouvons alors transformer les profils d'hydriques exprimés en variation volumique en des profils exprimés en taux de saturation S_l , comme illustré sur la figure 5.11. Les profils de Boltzmann en taux de saturation pour les bétons NC-s, TC-s et PC-s sont illustrés sur la figure 5.12. Pour toutes les éprouvettes, les taux de saturation à $x/\sqrt{t} \sim 0$ sont proches de 1 (0,95 environ).

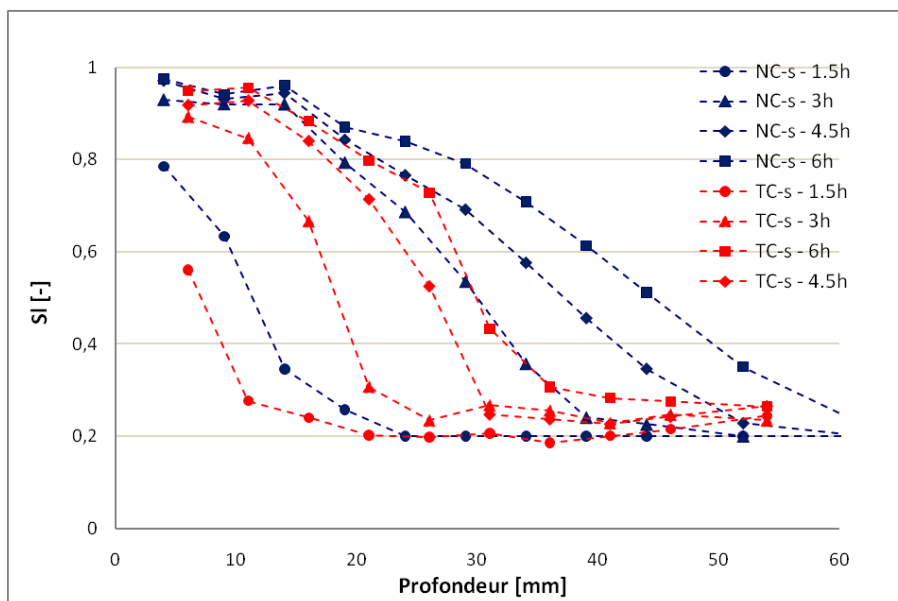


FIGURE 5.11 – Profils hydriques des éprouvettes NC-s et TC-s imbibées par une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} pendant 6 heures (exprimés en taux de saturation S_l).

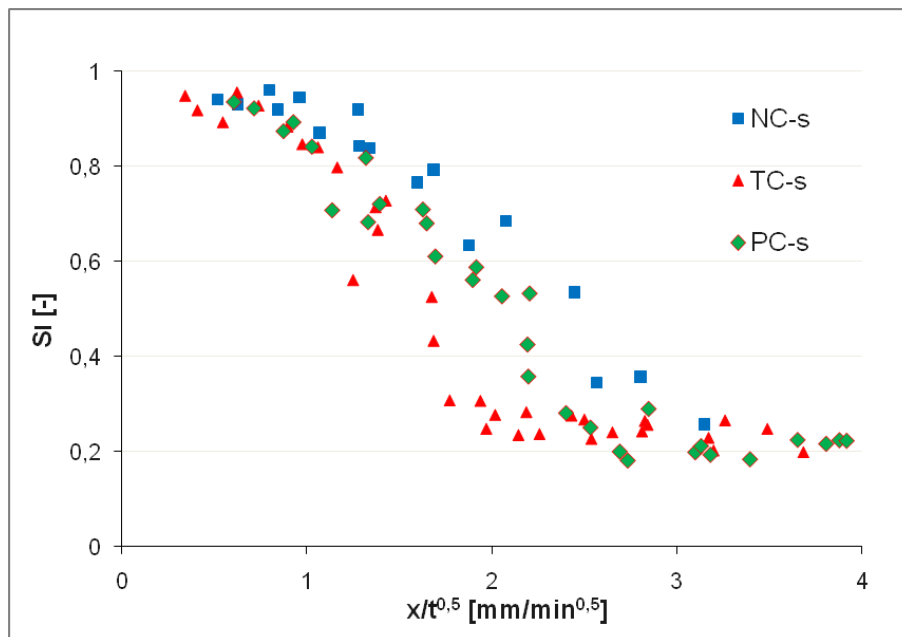


FIGURE 5.12 – Profils de Boltzmann des éprouvettes NC-s, TC-s et PC-s exprimés en taux de saturation S_l .

Profils des quantités en chlorures totaux et libres

Les profils des quantités en chlorures totaux et libres des éprouvettes NC-s et TC-s après 6 heures d'imbibition sont illustrés sur la figure 5.13. En raison de l'augmentation de la densité du matériau, les quantités en chlorures totaux et libres pour l'éprouvette TC-s sont plus faibles que celles pour NC-s. La fixation des ions chlorure est observée pour le béton NC-s même si le mouvement des ions chlorure est très rapide lors de l'imbibition (forte advection de l'eau. Dans le cas du béton TC-s, les profils de chlorures totaux et de chlorures libres sont très proches, indiquant que la fixation d'ions chlorure sur la matrice est largement réduite. Après carbonatation, il n'y en effet plus de *C-S-H* disponible pour adsorber des ions chlorure. Leur niveau de décalcification est très élevé. La formation des sels de Friedel à partir des chlorures et des aluminates n'a pas pu avoir lieu, puisque ce type de réactions nécessite également du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui a été consommé par carbonatation (cf. section 1.6).

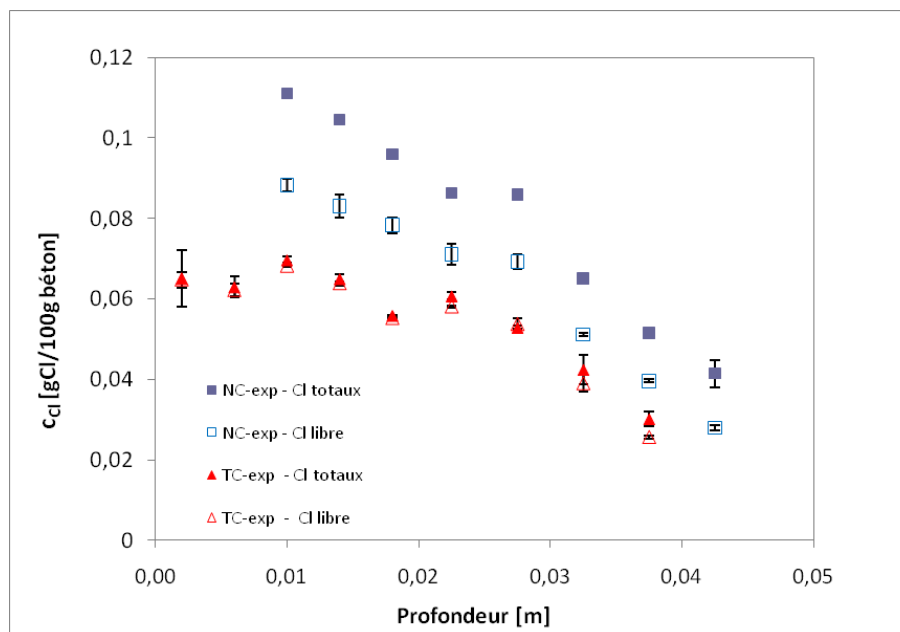


FIGURE 5.13 – Profils de chlorures libres et totaux après imbibition au sein des éprouvettes NC-s et TC-s.

Les profils de chlorures totaux et libres pour l'éprouvette PC-s sont illustrés sur la figure 5.14. Dans la région proche de la surface où le béton est complètement carbonaté, les profils de chlorures totaux et libres sont donc similaires et les teneurs en chlorures (libres et totaux) sont identiques à celles obtenues à partir sur l'éprouvette TC-s. Ensuite, plus en profondeur dans une région moins carbonatée, les profils rejoignent progressivement les profils obtenus pour NC-s, et une fixation plus marquée des ions chlorures apparaît. Les quantités des chlorures libres et totaux s'accroissent avec l'augmentation de la porosité dans cette zone. Cependant, à cause de la réduction de porosité dans la région carbonatée, la quantité de solution qui a pénétré au sein de l'éprouvette a été réduite. En conséquence, dans la région au fond de l'éprouvette où le béton reste sain, les quantités en chlorures totaux et

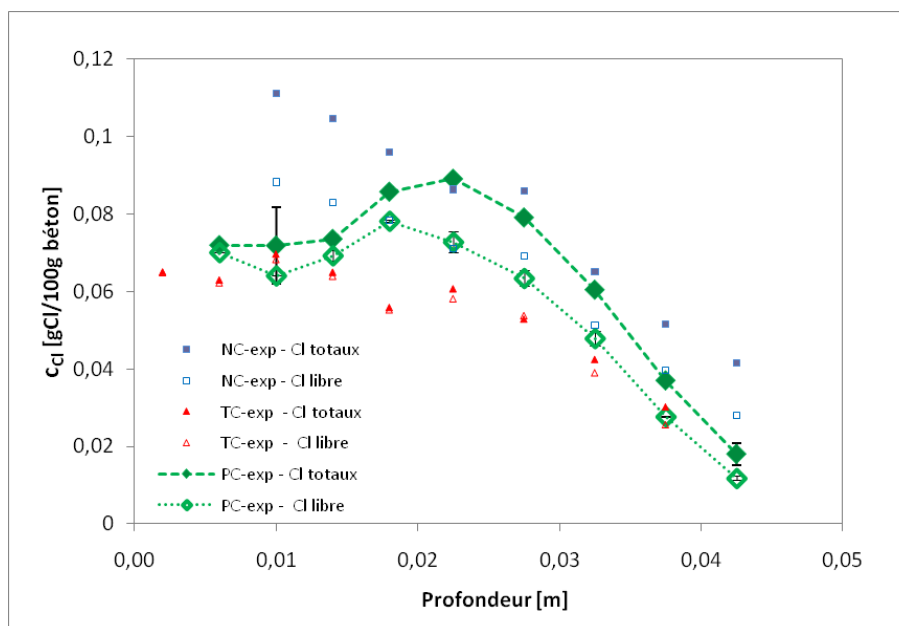


FIGURE 5.14 – Profils de chlorures libres et totaux après imbibition au sein de l'éprouvette PC-s. Comparaison avec les profils obtenus pour NC-s et TC-s.

libres pour le béton PC sont toutes inférieures à celles obtenues pour le béton NC-s.

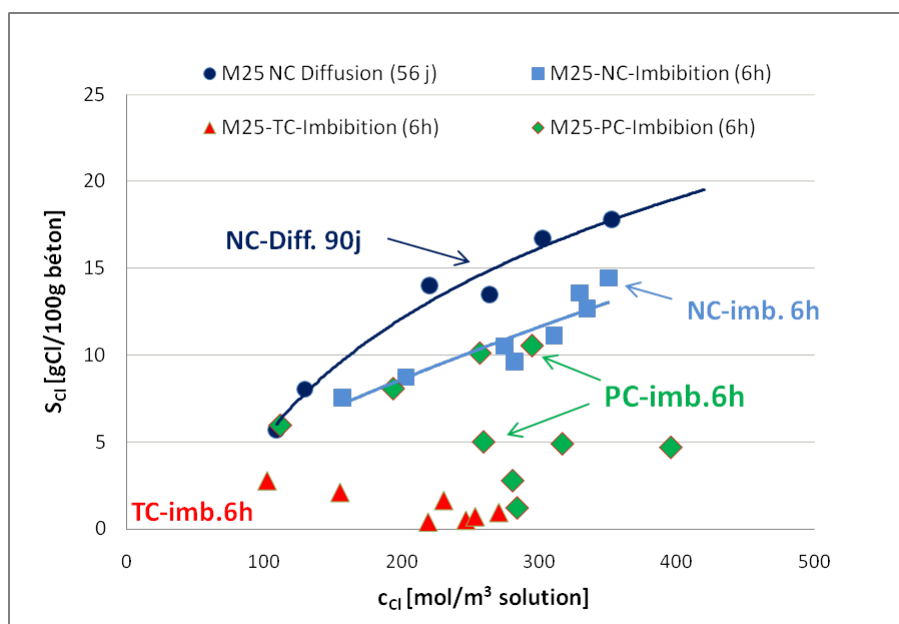


FIGURE 5.15 – Isothermes de fixation des chlorures à la suite de l'imbibition au sein des éprouvettes NC-s, TC-s et PC-s. Comparaison avec les profils obtenus pour un béton sain à l'issue d'essai de diffusion.

Les isothermes obtenues par la méthode des profils pour les éprouvettes NC-s, TC-s et PC-s sont illustrées sur la figure 5.15. La quantité de chlorures liés pour

l'éprouvette TC-s est très faible, ce qui confirme que la capacité de fixation des chlorures a été largement réduite après la carbonatation des $C-S-H$ et de $Ca(OH)_2$. Pour l'éprouvette PC-s, nous pouvons identifier une évolution de la capacité de fixation : une faible quantité d'ions fixés a été identifiée dans la zone totalement carbonatée. Dans la zone de transition, la capacité de fixation réapparaît mais reste modérée. Dans la zone saine, les points d'expérimentaux rejoignent la même isotherme que celle obtenue pour l'éprouvette NC. L'isotherme pour NC-s après 6 heures d'imbibition est comparée avec l'isotherme pour le même béton obtenue à l'issue d'un essai de diffusion après 90 jours. La quantité des ions fixés pour NC-s est moins importante. L'influence de la cinétique de fixation est alors mise en évidence.

Résultat sur les essais d'imbibition avec de l'eau pure suivis d'un séchage sur les bétons sain et carbonaté

Profils hydriques pendant l'imbibition

Les profils hydriques de Boltzmann des essais d'imbibition pour les bétons NC-w et TC-w, qui ont été imbibés avec de l'eau pure, sont illustrés sur la figure 5.16 et sont comparés avec les profils pour NC-s et TC-s.

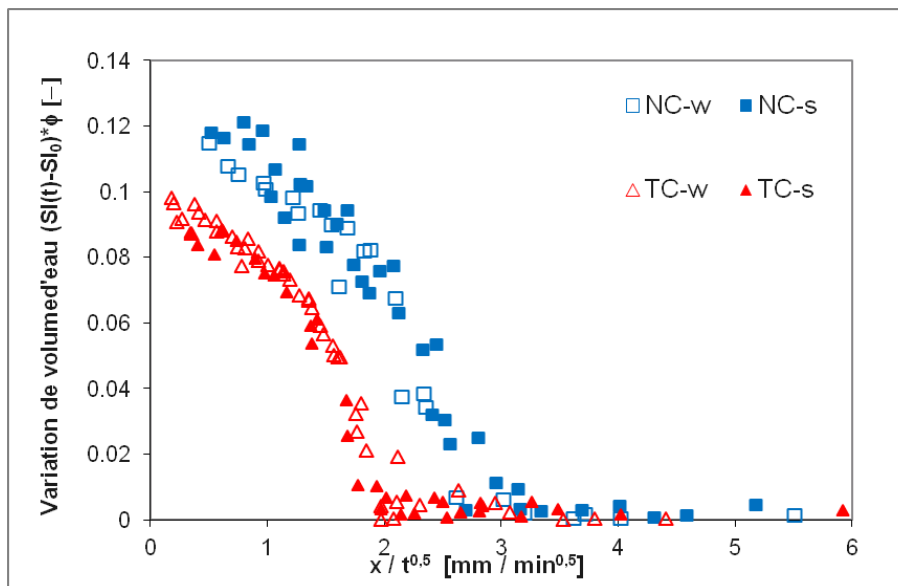


FIGURE 5.16 – Profils de Boltzmann de variation volumique de la quantité d'eau au cours d'un essai d'imbibition avec de l'eau pure ou une solution saline au travers les éprouvettes NC-s, NC-w, TC-s et TC-w (béton M25).

Pour les états carbonaté et non carbonaté, les profils d'imbibition par de l'eau pure et les profils d'imbibition par une solution de NaCl sont proches, même si la présence des ions dans la solution pourrait éventuellement modifier l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. D'une part, la présence d'ions dans l'eau impose une influence assez faible sur le transport de l'humidité pendant l'imbibition, où

le transport est dominé principalement par les phénomènes d'advection de l'eau liquide. D'autre part, puisque la microstructure du béton M25 est assez hétérogène, les profils hydriques obtenus par gammadensimétrie ne sont pas suffisamment précis pour identifier ce type d'influence.

Perte relative de masse et profils hydriques pendant le séchage

La perte de masse des éprouvettes NC-w et TC-w est illustrée sur la figure 5.17. Comme les échantillons ont une surface de séchage identique, la cinétique de perte de masse est un indicateur pertinent pour comparer le transport d'humidité dans les échantillons non carbonaté et totalement carbonaté.

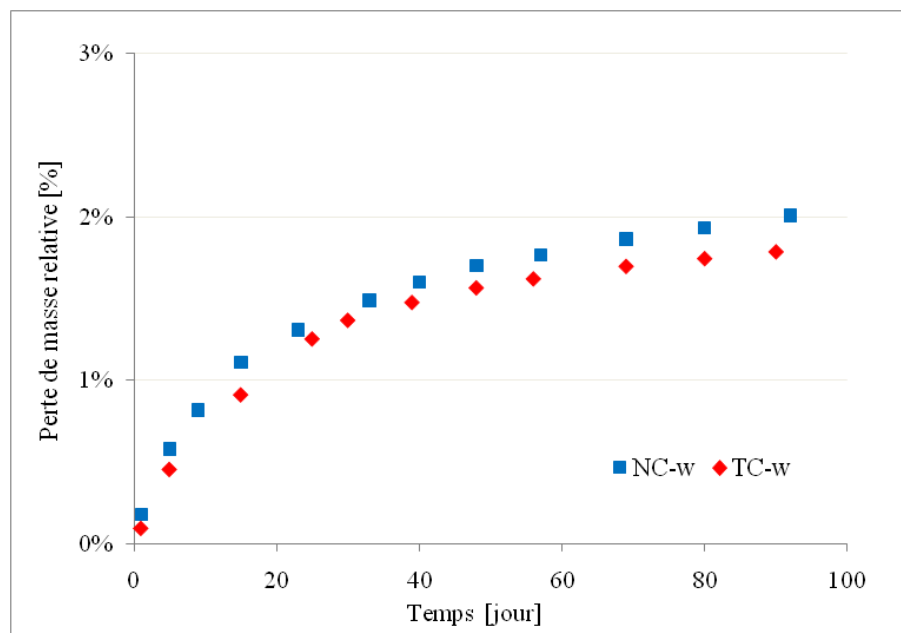


FIGURE 5.17 – Perte de masse relative des éprouvettes NC-w et de TC-w pendant la phase de séchage (3 mois).

Nous pouvons constater que la perte de masse relative de l'éprouvette NC est un peu plus importante que celle obtenue pour TC-w. Puisque la porosité pour NC-w est nettement plus grande que celle pour TC-w, plus d'eau est disponible pour le séchage au sein du matériau NC-w. Cependant, la différence entre les deux profils reste très limitée.

Les profils hydriques (taux de saturation) à l'intérieur des éprouvettes NC-w et TC-w sont analysées pendant le séchage par gammadensimétrie. Ces profils sont illustrés sur les figures 5.18 et 5.19 (note : à cause de la disponibilité limitée du banc gamma, les échéances de mesure pour TC-w et pour NC-w n'ont pas été identiques). Après trois mois de séchage, la baisse du taux de saturation pour TC-w, notamment au fond de l'éprouvette, est beaucoup plus marquée que celle pour NC-w, ce qui indique un transport hydrique plus rapide vers la surface de séchage dans le cas de l'éprouvette TC-w. Cette observation montre une variation importante des pro-

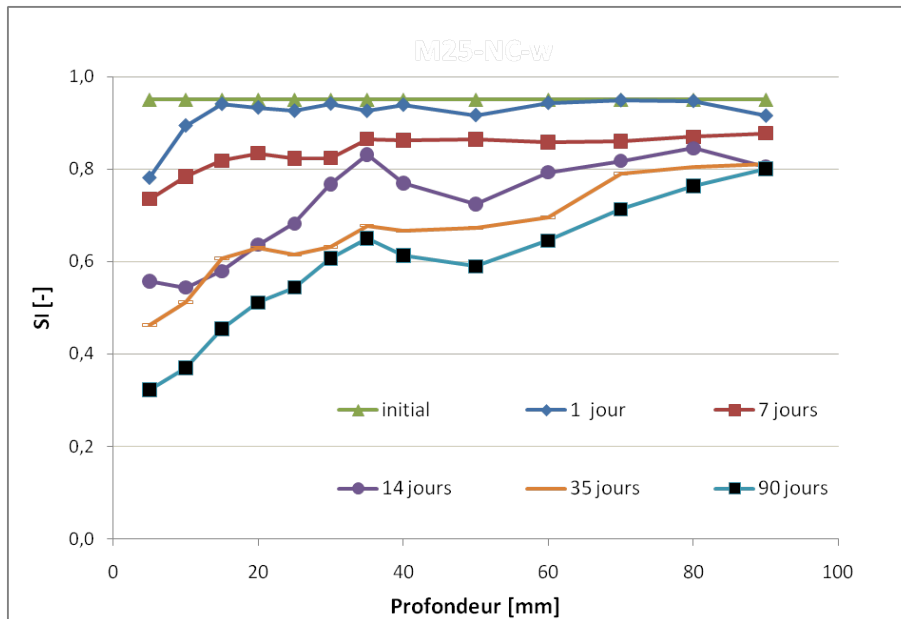


FIGURE 5.18 – Profils hydriques dans l'éprouvette NC-w pendant la phase de séchage (HR=53,5 % et T=20 °C) (mesures par gammadensimétrie).

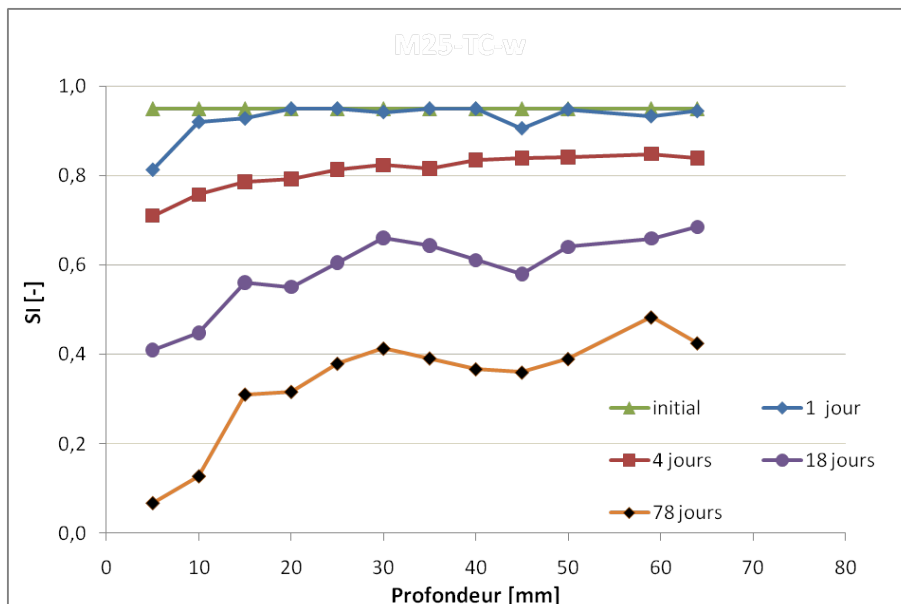


FIGURE 5.19 – Profils hydriques dans l'éprouvette TC-w pendant la phase de séchage (HR=53,5 % et T=20 °C) (mesures par gammadensimétrie).

propriétés des matériaux en raison de la carbonatation. La carbonatation peut modifier la répartition poreuse du matériau et donc altérer les propriétés de transport. En effet, une augmentation de la perméabilité à l'eau liquide à cause de la carbonatation est reportée dans la littérature [98] [100].

5.2 Simulation des transports hydrique et ionique - Influence de la carbonatation sur les propriétés de transport

Afin de valider la pertinence du modèle de transport de niveau IV pour les conditions non saturées (couplage transport ionique/ transfert hydrique), des études numériques ont été réalisées : les transferts hydriques pendant le séchage au sein des éprouvettes qui subissent l'imbibition avec de l'eau pure ont été simulés, en utilisant un modèle purement hydrique et le modèle de niveau IV. Ensuite, le couplage entre transferts ioniques et hydriques a été simulé pour des éprouvettes carbonatées et non carbonatées soumises à un essai d'imbibition avec une solution saline. Les profils hydriques, ainsi que les profils en ions chlorure (libres et totaux) ont été obtenus à l'aide du modèle de niveau IV. La comparaison entre les résultats numériques et les données expérimentales doit permettre de valider le modèle pour le transport en conditions non saturées (dans le cas de l'imbibition).

5.2.1 Données d'entrée nécessaires pour l'analyse inverse

Pour simuler le transport ions/humidité dans un matériau partiellement carbonaté, il nous faut connaître les propriétés de transport (telles que ϕ , K_l , K_g , D_{eff} , etc., cf. section 2.2) du matériau sain et du matériau carbonaté. La plupart des propriétés du béton M25 sont déjà disponibles. ϕ a été mesurée dans les états carbonaté et non carbonaté.

D_{eff} pour le béton NC (non carbonaté) est la valeur moyenne des résultats obtenus à partir des essais de diffusion en milieu saturé (cf. section 4.2). Pour estimer D_{eff} pour le béton TC (totalement carbonaté), nous faisons l'hypothèse que D_{eff} pour NC et TC ne diffèrent que du fait des variations de porosité. Nous avons donc l'équation suivante :

$$D_{eff,TC} = D_{eff,NC} \frac{\phi_{TC}}{\phi_{NC}} \quad (5.2.1)$$

Nous considérons que la fixation des ions chlorure dans le béton carbonaté est négligeable. En conséquence, les paramètres d'interactions deviennent nuls.

Les valeurs de K_g sont obtenues à l'aide de résultats de mesures issues de la littérature sur la même matériau [156]. Les courbes capillaires $p_c(S_l)$ pour les états carbonaté et non carbonaté sont tirées également de la littérature [100]. Concernant K_l , nous déterminerons cette valeur pour les matériaux carbonaté et non carbonaté à partir d'une analyse inverse des profils hydriques d'imbibition (profils de Boltzmann). Les données d'entrée à utiliser sont regroupés dans le tableau 5.2.1.

Matériaux	ϕ [-]	K_g [m ²]	D_{eff} [m ² .s ⁻¹]	K_l [m ²]	γ [-]	μ [-]
M25 sain (NC)	15,9 %	$3,7 \times 10^{-16}$	$8,4 \times 10^{-12}$	à fitter	0,558	0,955
M25 carbonaté (TC)	12,0 %	$8,0 \times 10^{-16}$	$6,3 \times 10^{-12}$	à fitter	0	0

TABLE 5.1 – Propriétés de transport et paramètres de fixation des ions chlorure pour béton M25 sain (NC) et carbonaté (TC)

Les concentrations en alcalins dans le béton sain ont été calculées utilisant un modèle d'hydratation. Après carbonatation, la valeur du pH de la solution interstitielle dans le béton peut baisser de 13,5 jusqu'à 9 (correspondant à une concentration en OH^- de 1×10^{-5} mol.L⁻¹). Faute de données chimiques (difficulté d'extraire la solution interstitielle) sur les éprouvettes carbonatées, nous choisissons ainsi d'estimer les concentrations initiales en alcalins pour le béton carbonaté autour de : $c_{Na^+} = c_{K^+} = 0,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (OH^+ est négligé, cf. tableau 5.2.1).

Concentration initiale [mol.L ⁻¹]	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+
M25 sain (NC)	0	0,405	0,17	0,235
M25 carbonaté (TC)	0	1×10^{-5}	$0,5 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{-5}$

TABLE 5.2 – Concentrations initiales en ions dans le béton M25 sain (NC) et M25 carbonaté(TC)

5.2.2 Simulation des transferts hydriques pendant le séchage à la suite d'une imbibition avec de l'eau pure au sein des éprouvettes

Dans la plate-forme numérique de transport de l'IFSTTAR, deux modèles sont déjà disponibles pour modéliser le transport pour les conditions non saturées : un modèle qui ne prend en compte que les transferts hydriques (noté modèle MH) [157], ainsi que le modèle de transport de niveau IV qui prend en compte le couplage ions/humidité (noté modèle CA). Pour simuler le transport d'humidité pendant un séchage, le modèle MH est plus simple à mettre en œuvre. Cependant, le modèle MH ne peut pas prendre en compte l'influence des ions de la solution interstitielle sur les transferts hydriques. Cependant, dans les essais d'imbibition-séchage sur les bétons M25 sain et carbonaté, puisque la composition de la solution de pore dans le béton carbonaté a été fortement modifiée par carbonatation, l'influence de la présence des ions sur le transfert hydrique est différente pour les éprouvettes saine et carbonatée. Dans cette section, nous utilisons donc tous les deux modèles pour simuler le transfert d'humidité pendant le séchage au sein des éprouvettes saine NC-w et carbonatée TC-w, afin de mettre en évidence l'influence de carbonatation sur le

transfert hydrique dans les bétons, ainsi que d'identifier l'influence des interactions entre les ions et les transferts hydriques.

Nous déterminons tout d'abord les valeurs de K_l à partir de la cinétique de perte de masse pendant le séchage en utilisant le modèle de transferts hydrique, ensuite les valeurs de K_l fittées seront employées dans le modèle de niveau IV pour prédire cette même cinétique de la perte de masse. Cela nous permet de confronter les résultats des deux modèles et donc de valider le modèle de transport de niveau IV.

Simulation du transport d'humidité dans le béton sain NC-w

• Fittage de K_l à partir de la cinétique de perte de masse lors d'une expérience de séchage (modèle de transferts hydriques)

Dans cette étude, le taux de saturation liquide S_l est considéré comme étant homogène à l'intérieur de l'éprouvette après imbibition pendant 24 heures. Les valeurs de S_l des échantillons avant le séchage sont estimées être proches de 0,95 (cf. figure 5.12 dans la section 5.1.2). Cette condition initiale correspond à une pression capillaire $p_c = 4,2$ MPa selon l'isotherme d'adsorption du matériau M25. L'humidité relative à l'intérieur des pores est donc $HR = 97$ % d'après la loi de Kelvin.

La valeur de K_l (pour l'eau pure) est fittée à partir de la perte de masse pendant le séchage (à $20^\circ C$ avec $HR=53,5$ %) par analyse inverse en utilisant le modèle MH pour l'éprouvette NC-w. La valeur de K_l fittée par le modèle MH est $4,6 \times 10^{-18}$ [m²] pour NC-w, et la cinétique de séchage correspondante est présentée sur la figure 5.21.

Les profils de saturation prédits à différente échéance au cours de séchage sont illustrés sur la figure 5.20 et sont comparés aux résultats d'expériences. La prédiction est en général cohérente avec les données expérimentales, confirmant le résultat de fittage de K_l .

• Prédiction de la perte de masse par le modèle de transport couplant ions/humidité

La valeur de K_l fittée par modèle MH est alors utilisée dans le modèle de transport de niveau IV (note modèle CA) pour prédire la cinétique de séchage.

La même valeur pour le taux de saturation S_l (0,95) et pour la pression capillaire p_c (4,2 MPa) que celle utilisée dans le cas du modèle MH est prise comme condition initiale. Dans ce cas, les effets d'activité chimique induisent une baisse de l'humidité relative initiale qui existe dans les pores (de 97 % à 95 %), et donc une baisse de la pression de vapeur à l'intérieur de l'éprouvette qui est le moteur du mouvement hydrique. En conséquence, le séchage est ralenti et la perte de masse totale est réduite, comme illustrés sur la figure (5.21).

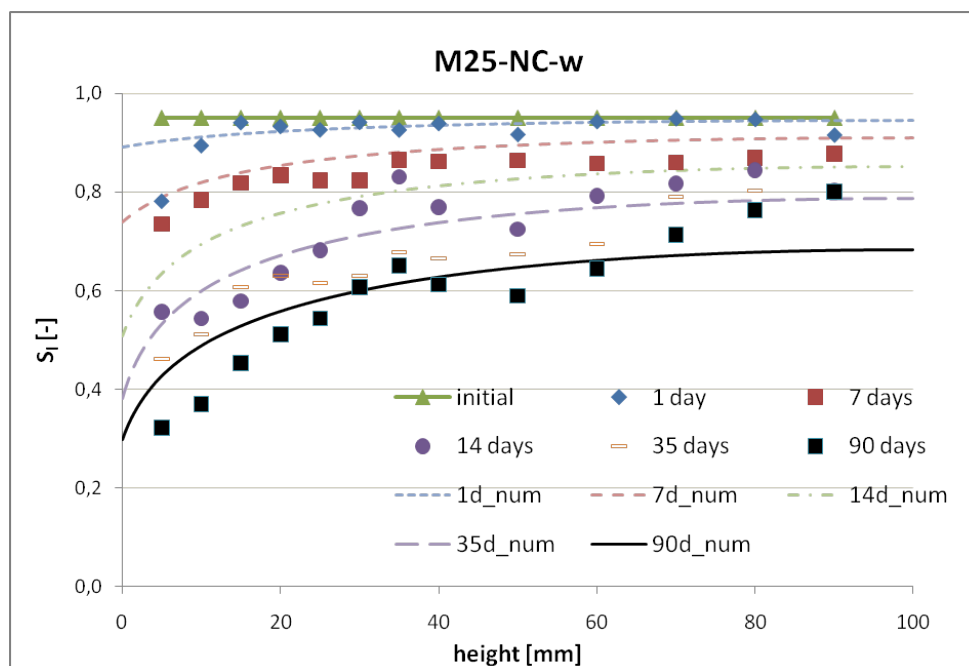


FIGURE 5.20 – Prédiction des profils hydriques pendant le séchage de l'éprouvette NC-w après imbibition.

Simulation du transport d'humidité dans le béton carbonaté TC-w

Dans le cas du TC-w, comme la carbonatation a largement réduit la concentration des alcalins dans la solution interstitielle, l'influence des ions, ainsi que les effets de l'activité chimique sur le transport d'humidité, sont plus faibles que pour le béton NC (cf. figure 2.10 dans la section 2.2.6).

La même étude que NC-w est effectuée sur TC-w.

Le même état de saturation initial ($S_l(t=0) = 0,95$) est maintenu. La valeur de K_l pour TC-w est fittée en utilisant le modèle MH à partir de la cinétique de perte de masse.

La valeur trouvée pour TC-w est $K_l = 4,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Le résultat est présenté sur la figure (5.22). La valeur de K_l fittée pour TC est beaucoup plus élevée que celle pour NC, même si la porosité du TC est moins élevée que celle de NC. Ce résultat est cohérent avec celui observé dans la dernière section à partir de l'analyse des profils d'imbibition.

La prédiction (avec le modèle MH) de l'évolution des profils hydriques est illustrée sur la figure 5.23 et est comparée aux résultats d'expérience. Des écarts sont observés dans la zone proche de la surface. Une raison possible est l'existence de gradient de propriété du béton (porosité, microstructure, distribution poreuse, etc.). Cependant, pour le calcul nous avons considéré que les propriétés sont homogènes

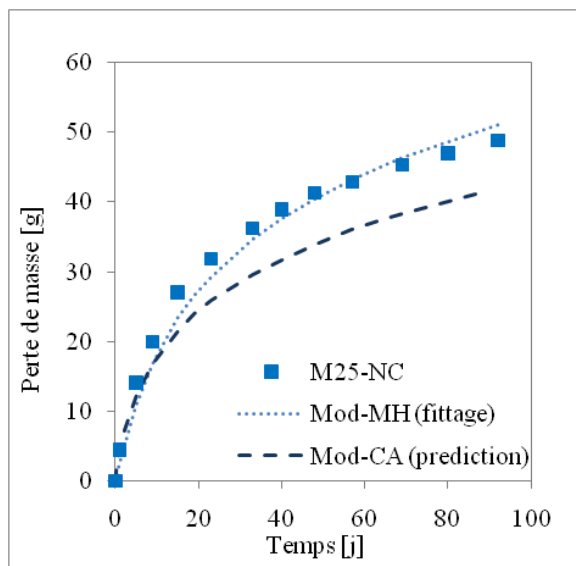


FIGURE 5.21 – Perte de masse de l'éprouvette NC-w : fittage de K_l par le modèle MH et prédiction à l'aide du modèle de niveau IV.

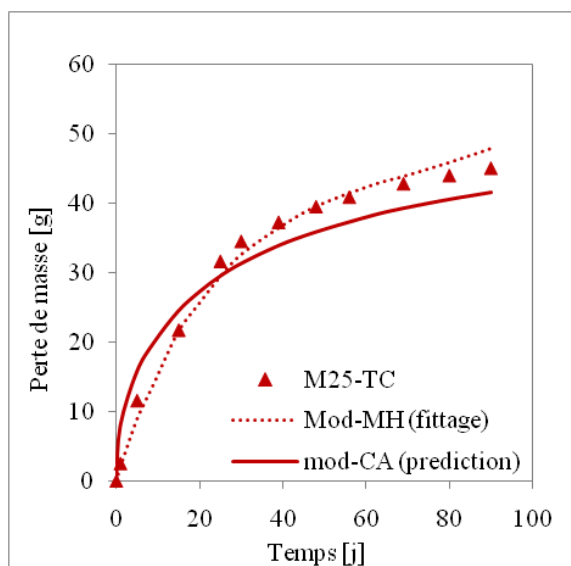


FIGURE 5.22 – Perte de masse de l'éprouvette TC-w : fittage de K_l par le modèle MH et prédiction à l'aide du modèle de niveau IV.

dans l'éprouvette carbonatée. Mais en réalité la carbonatation de l'éprouvette devrait se développer progressivement depuis la surface d'exposition vers le fond de l'éprouvette. L'état de carbonatation, ainsi que les propriétés de transport, ne sont pas homogènes mais présentent un gradient. Cela entrainerait une différence entre les profils numériques et les profils expérimentaux.

La valeur de K_l déterminé par le modèle MH est ensuite utilisée dans le modèle de niveau IV pour reproduire la cinétique de perte de masse pour l'éprouvette TC-w. Dans la solution interstitielle du béton carbonaté, les concentrations des ions sont très faibles (cf. 5.2.1). L'influence des effets de l'activité chimique sur HR est donc négligeable. Les résultats numériques sont comparés aux données expérimentales sur la figure (5.22). La prédiction de la cinétique de perte de masse en utilisant le modèle de niveau IV est plus proche des données expérimentales par rapport à celle obtenue sur NC. Cependant, une disparité existe toujours entre les profils numériques et les données expérimentales. Ces divergences ont aussi pour origine une évaluation grossière de la composition chimique initiale de la solution interstitielle dans le matériau carbonaté.

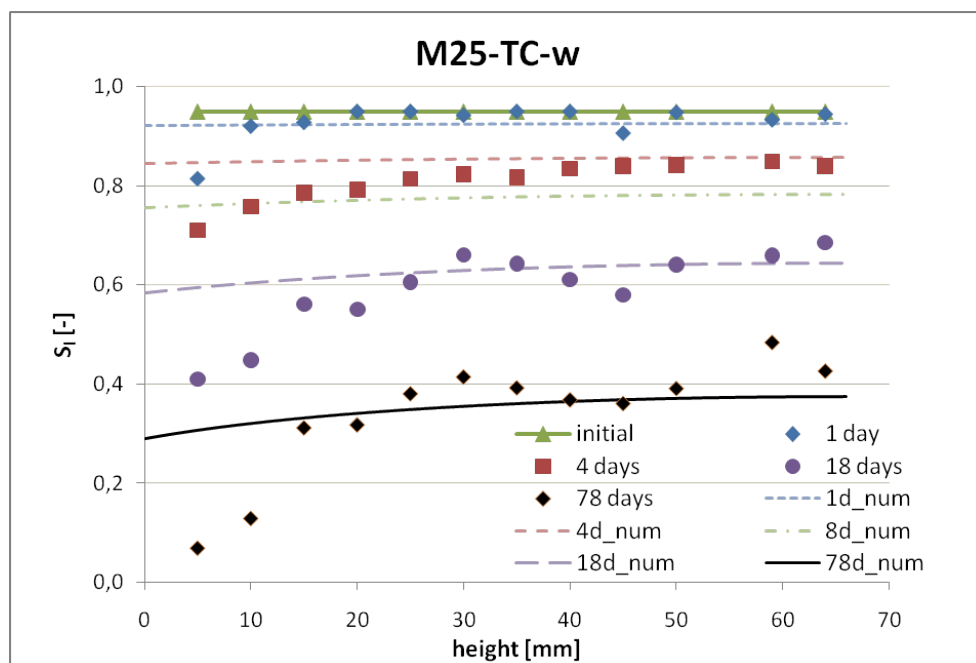


FIGURE 5.23 – Prédiction des profils hydriques pendant le séchage de l'éprouvette TC-w après imbibition.

5.2.3 Simulation des essais d'imbibition avec la solution chlorée à travers un béton partiellement carbonaté

Détermination de la perméabilité intrinsèque à liquide K_l par analyse inverse des profils de Boltzmann

Le modèle de transport de niveau IV est utilisé dans cette étude, pour simuler en même temps le transport d'humidité et des ions chlorure dans les bétons.

Les conditions aux limites et les conditions initiales pour les deux bétons sont listées dans le tableau 5.2.3. p_v et p_g sont respectivement la pression de vapeur et la pression de gaz. c_{Cl^-} , c_{OH^-} , c_{Na^+} et c_{K^+} sont les concentration des divers ions (cf. tableau 5.2.1). ψ est le potentiel électrique. Les pressions de vapeur initiales dans les bétons NC et TC correspondent à une humidité relative de $HR = 53.5\%$ imposée pendant le prétraitement.

Les profils hydriques de Boltzmann correspondant aux essais d'imbibition des béton NC-s et TC-s sont utilisés comme profils à fitter à partir desquels nous recherchons à identifier la perméabilité K_l par méthode d'inverse dans le cas d'une solution saline de contact.

Variables	Unité	Conditions aux limites (x=0)	Conditions initiales NC	Conditions initiales TC
p_v	[Pa]	2360	1250	1250
p_g	[Pa]	1×10^5	1×10^5	1×10^5
c_{Cl^-}	[mol.m ⁻³ solution]	513	0	0
c_{OH^-}	[mol.m ⁻³ solution]	0	405	0,002
c_{Na^+}	[mol.m ⁻³ solution]	513	170	0,001
c_{K^+}	[mol.m ⁻³ solution]	0	235	0,001
ψ	[V]	0	0	0

TABLE 5.3 – Conditions aux limites et conditions initiales pour la simulation de l'imbibition du béton M25 sain (NC) et M25 carbonaté(TC).

Après l'analyse inverse, les profils numériques de Boltzmann de S_l qui correspondent au mieux avec les données expérimentales sont illustrées sur la figure 5.25. La valeur de K_l fittée est de $1,3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ pour l'éprouvette NC-s et $1,7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ pour TC-s.

La valeur de K_l pour le béton TC est plus élevée que celle pour le matériau NC. Le résultat est cohérent avec les résultats de suivi de masse des éprouvettes NC-w et TC-w pendant le séchage, où nous avons marqué que le transport d'humidité était plus rapide dans le cas du béton carbonaté. Ce fait a confirmé que la carbonatation induit un grand changement dans les propriétés de transfert et que la création de macropores peut augmenter la valeur de K_l [100]. Cette macroporosité (cf. section

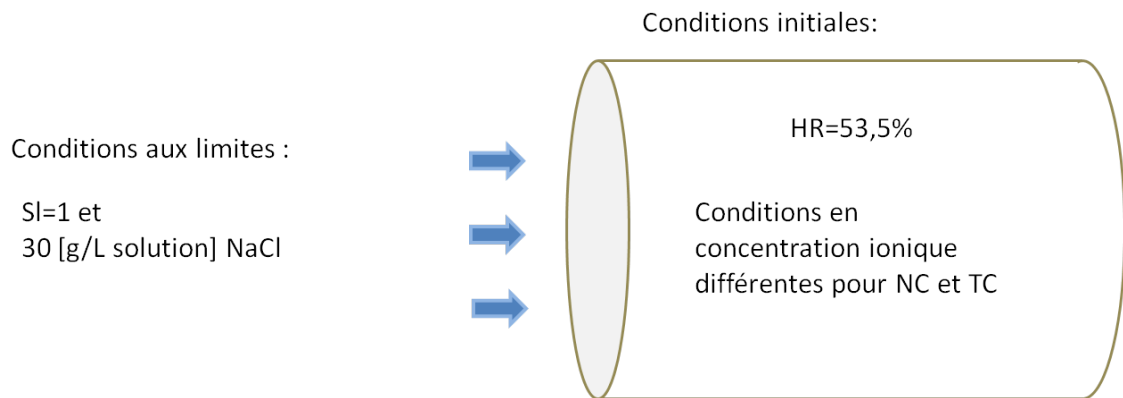


FIGURE 5.24 – Conditions aux limites et conditions initiales pour les éprouvettes NC-s et TC-s. Essais d’imbibition.

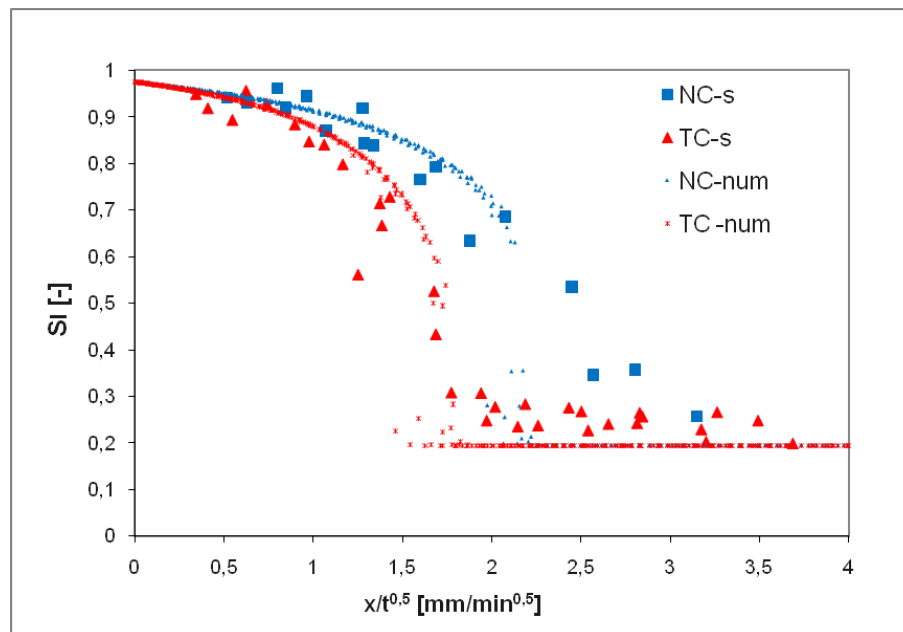


FIGURE 5.25 – Fittage des profils Boltzmann d’imbibition pour les éprouvettes NC-s et TC-s à l’aide du modèle de niveau IV.

Etats	Imbibition	Séchage
	K_l pour la solution saline	K_l pour l’eau pure
M25 sain (NC)	$1,3 \times 10^{-17}$	$4,6 \times 10^{-18}$
M25 carbonaté (TC)	$1,7 \times 10^{-16}$	$4,5 \times 10^{-17}$

TABLE 5.4 – Valeurs de K_l pour le béton M25 sain (NC) et carbonaté (TC), déterminées à partir du profil de Boltzmann d’imbibition et à partir de la cinétique de perte de masse pendant le séchage.

1.6) dans la gamme de 100 nm à 200 nm est susceptible d'avoir favorisé le transport d'humidité.

Nous pouvons constater que les valeurs de K_l déterminées à partir des profils hydriques pendant l'imbibition sont plus élevées que les valeurs fittées à partir de la cinétique de séchage (cf. tableau 5.2.3). Les courbes de sorption que nous avons utilisées dans les modèles pourraient être l'origine de cet écart. Pour simuler le séchage, nous avons adopté pour la courbe de désorption. Pour simuler l'imbibition, la courbe d'adsorption a été choisie.

En premier lieu, le phénomène de sorption présente une caractéristique d'hystérésis [123]. Dans un cycle de désorption-adsorption, la courbe de désorption et la courbes d'adsorption ne suivent pas le même chemin, c'est-à-dire que pour une même valeur de HR les valeurs de S_l ne sont pas identiques sur les deux courbes (la valeur de S_l est plus petite sur la courbe d'adsorption) [18] [158] [159]. Ainsi, pendant une expérience d'imbibition, si le profil hydrique initial n'est pas homogène (cf. figure 5.26), chaque point du maillage évolue sur sa propre courbe d'adsorption (cf. figure 5.27). Ici, nous avons considéré que le profil hydrique avant imbibition était homogène, ce qui est sans doute abusif. Le fait de choisir un seul chemin d'adsorption pour tous les points du maillage pourrait générer une erreur.

En deuxième lieu, les courbes d'adsorption/désorption ont été obtenues par une succession d'états d'équilibre entre les échantillons et le milieu ambiant. Une longue durée (parfois quelques mois) [116] est nécessaire pour atteindre ce type d'équilibre. La courbe de désorption est bien adaptée au phénomène de transferts hydrique pendant le séchage où on admet généralement que des équilibres locaux sont atteints. Néanmoins, pendant l'essai d'imbibition, les transferts hydriques sont rapides et l'hypothèse d'équilibre local ne peut pas être appliquée. Ceci ne correspond pas à la condition sous laquelle la courbe d'adsorption est déterminée. Il faudrait prendre en compte un effet de cinétique.

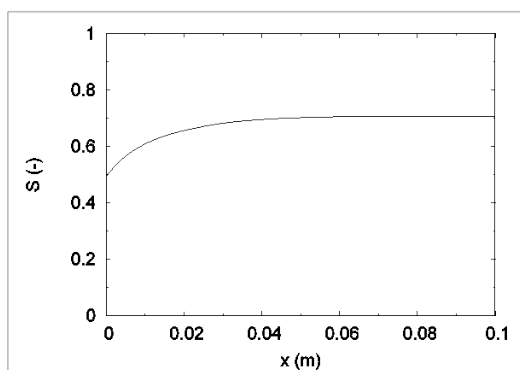


FIGURE 5.26 – Hétérogénéité du profil hydrique au sein des éprouvettes avant imbibition.

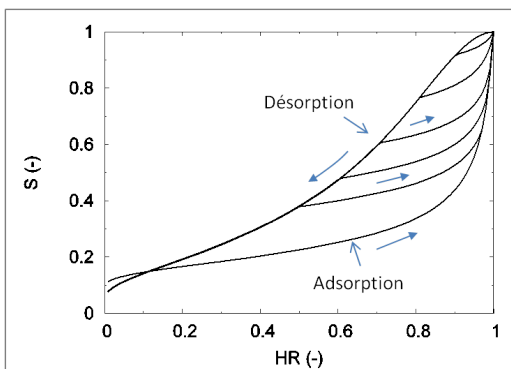


FIGURE 5.27 – Phénomène d'hystérésis des courbes d'adsorption et de désorption.

Validation du fittage de K_l par prédiction des profils de chlorures totaux et chlorures libres

Les valeurs K_l fittées sont ensuite utilisées pour prédire les profils de chlorures dans les éprouvette NC-s et TC-s afin de valider l'approche.

En effet, après 6 h d'imbibition, le grignotage a été réalisé immédiatement qui dure environ 3 heures. Néanmoins, pendant cette durée de grignotage, les ions chlorure déjà entrés dans l'éprouvette pouvaient continuer de se distribuer. Cet effet est non négligeable (surtout pour les derniers point des profils au fond des éprouvettes) puisque la durée de grignotage est comparativement très important par rapport à la durée de l'imbibition.

Nous avons donc simulé les profils des ions chlorures libres et totaux après 6 heures et 9 heures d'imbibition. Les profils numériques prédits correspondant à différent durée d'imbibition permettent de construire une zone de prédiction, afin de prendre en compte l'effet de distribution différée des ions pendant le grignotage.

Les résultats de prédiction (profils de chlorures totaux et libres) pour NC-s sont présentés sur la figure 5.28 et sont comparés avec les données expérimentales. En plus de la profondeur, la quantité de chlorures totaux après 9 heures d'imbibition est également plus importante que celle après 6 heures d'imbibition à cause de la prise en compte de la cinétique de fixation. Pour les profils de chlorures totaux et libres, plupart des points expérimentaux sont inclus dans la zone de prédiction entre les profils après 6 heures et 9 heures d'imbibition.

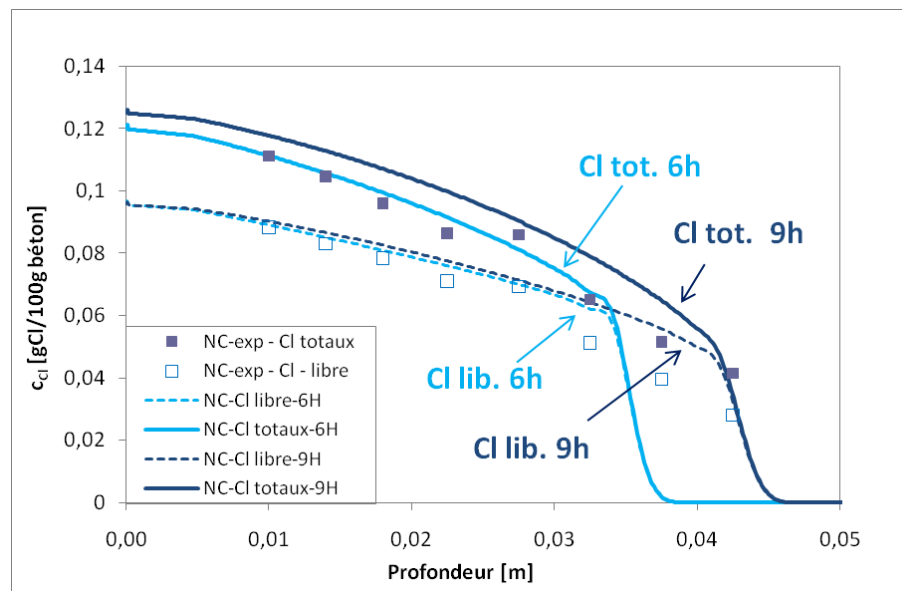


FIGURE 5.28 – Prédiction des profils de chlorures totaux et libres après imbibition sur l'éprouvette NC-s.

Dans la dernière section, nous avons montré que la fixation des ions chlorure au

sein de l'éprouvette totalement carbonatée était très faible due à la carbonatation du gel de *C-S-H*. Nous négligeons donc les interactions entre les ions et la matrice dans le cas des calculs pour TC-s. Les résultats de prédiction pour TC-s sont présentés sur la figure 5.29. Les profils des chlorures libres et les profils des chlorures totaux pour l'éprouvette TC-s sont identiques puisque la fixation n'a pas été prise en compte. Les points expérimentaux sont également englobés dans la zone de prédiction entre les 6 heures et 9 heures d'exposition.

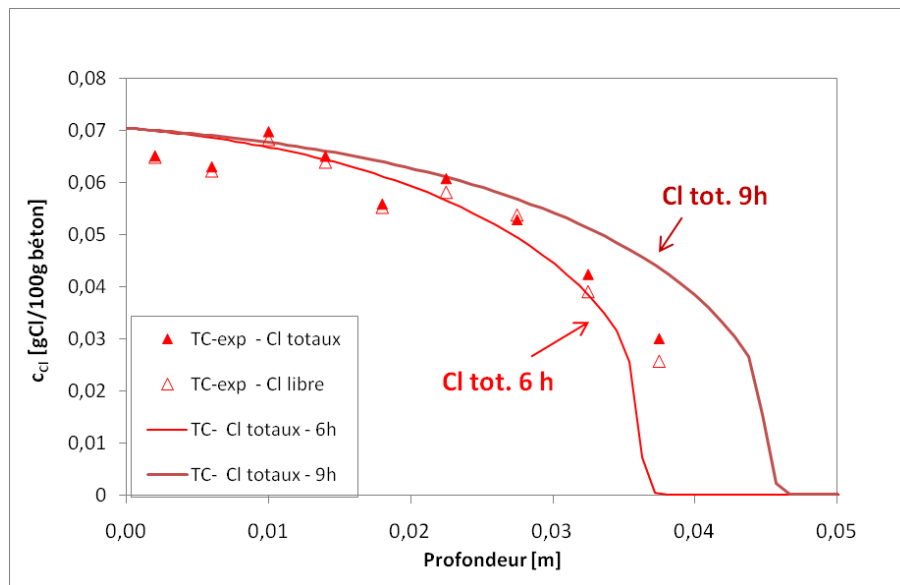


FIGURE 5.29 – Prédiction des profils de chlorures totaux et libres après imbibition sur l'éprouvette TC-s.

Notons qu'une pente raide apparaît au pied des profils de chlorures totaux pour NC-s et pour TC-s. Le comportement trouve son origine dans la forme de la courbe d'adsorption pour le béton M25, qui a été illustré sur la figure 1.8 a) dans la section 1.6. Nous pouvons constater sur cette figure que la courbes d'adsorption du M25 (carbonaté ou non carbonaté) augmente brutalement de $HR = 0,8$ à $HR = 1$. Dans cet intervalle qui correspond au front d'imbibition de l'eau, une petite variation (diminution) de HR peut conduire à une chute importante du taux de saturation.

Simulation des profils hydriques et des profils en chlorures du béton PC-s.

Après obtention des K_l sur les matériaux sain et carbonaté, nous possédons toutes les données d'entrée nécessaires pour simuler le transport des ions et de l'humidité au sein du matériau partiellement carbonaté.

Selon le résultat de pulvérisation de la phénolphthaléine, la profondeur de carbonatation est d'environ 1,8 cm (cf. figure 5.6). Néanmoins, en réalité, l'état de carbonatation varie progressivement en fonction de la profondeur entre la région totalement carbonatée et la région saine. Nous choisissons donc l'hypothèse suivante :

l'éprouvette PC peut être divisée en trois parties selon l'état de carbonatation : une partie totalement carbonatée (de 0 à 1,2 cm), une partie intermédiaire (de 1,2 à 2,7 cm) et une partie saine (de 2,7 à 10 cm). Dans la partie totalement carbonatée les paramètres correspondant au matériau TC sont utilisés alors que dans la partie non carbonatée des paramètres du matériau NC sont retenus. La partie de transition est gérée de la manière suivante : les paramètres ϕ , K_l , K_g et D_{eff} , ainsi que les paramètres de fixation et la concentration initiale en alcalins évoluent linéairement entre des valeurs caractéristiques de la zone totalement carbonatée et celle non carbonatée. A l'aide de cette approximation, nous pouvons produire un calcul sur matériau partiellement carbonaté.

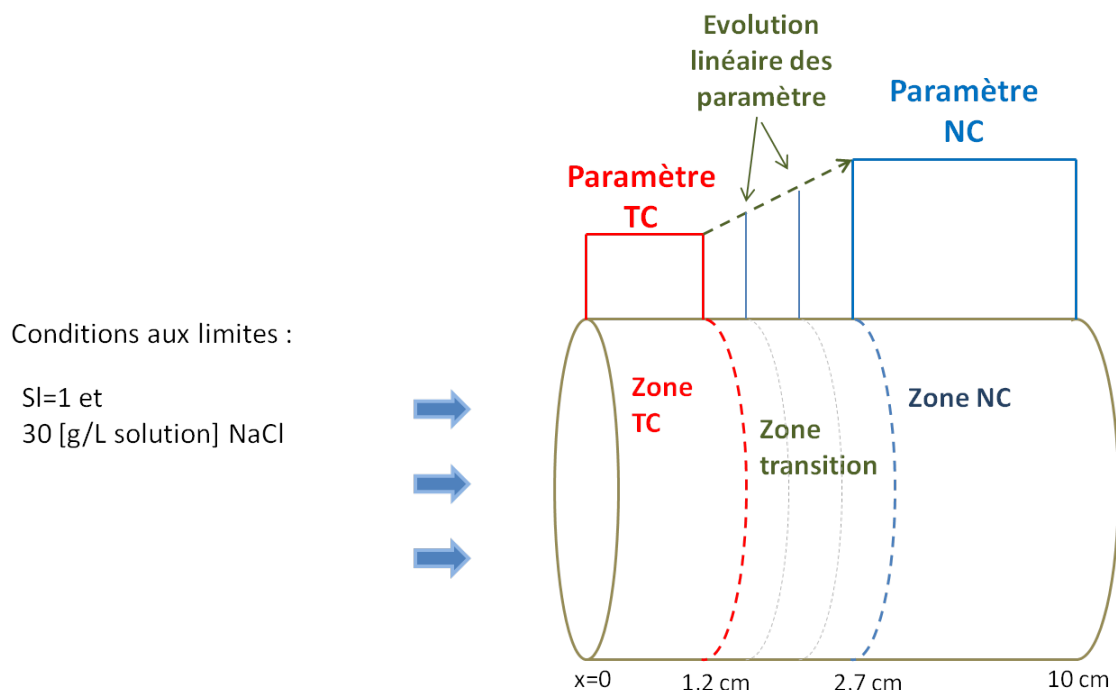


FIGURE 5.30 – Conditions aux limites et conditions initiales pour l'éprouvette PC-s, soumise à une expérience d'imbibition.

Le profil hydrique de Boltzmann et les profils de chlorures sont simulés et comparés aux profils expérimentaux obtenus sur l'éprouvette PC-s, comme illustré par les figures 5.31 et ??.

Pour la prédiction du profil de Boltzmann, la plupart des points expérimentaux dans la zone $x/\sqrt{t} \leq 2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-0,5}$ sont retrouvés numériquement. Cependant, dans la zone $x/\sqrt{t} = 2 - 2,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-0,5}$, un écart existe entre des points expérimentaux et le profil prédit. Pour l'éprouvette PC, la carbonatation s'est développée progressivement à partir de la surface vers le fond du béton. La modification de la microstructure est donc variée au long de l'éprouvette. De plus, du fait de la présence de granulats, le front de carbonatation est très hétérogène. Ce fait pourrait aggraver nettement l'hétérogénéité du matériau au niveaux des propriétés de transport, produisant l'écart observé sur la figure 5.31.

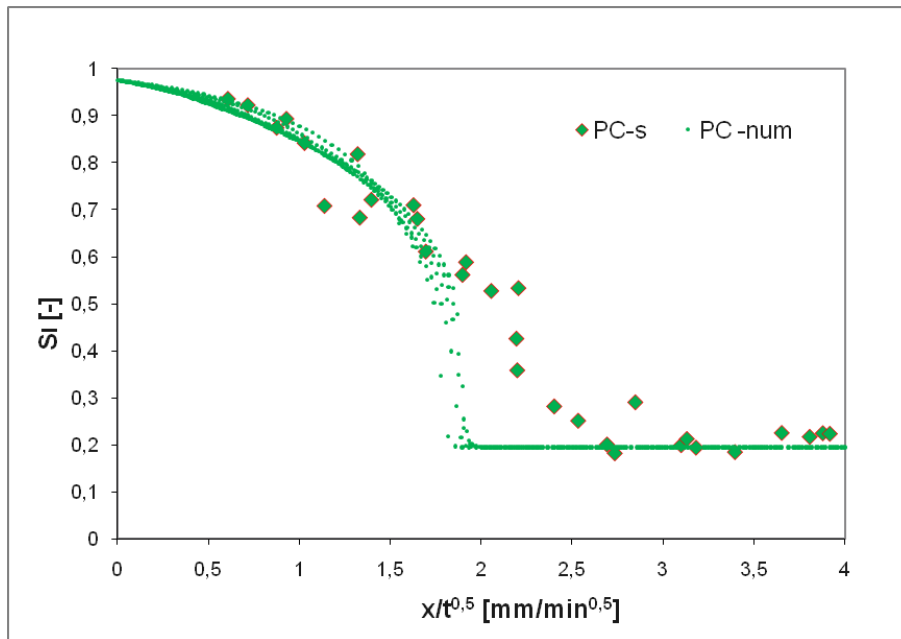


FIGURE 5.31 – Prédiction du profil Boltzmann pendant l'imbibition de l'éprouvette PC-s.

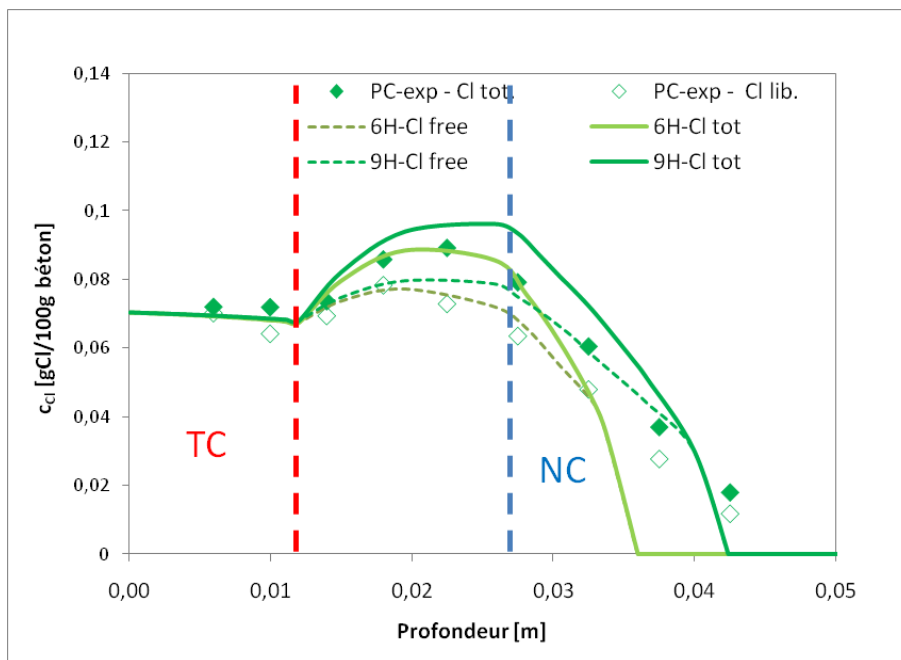


FIGURE 5.32 – Prédiction des profils de chlorures totaux après imbibition sur l'éprouvette PC-s.

Concernant la prédiction des profils de chlorures (cf. figure 5.32), un bon accord est observé entre les profils expérimentaux et la zone de prédiction construite par les profils numériques après 6 heures et 9 heures d'imbibition. Dans la partie totalement

carbonatée, les profils numériques de chlorures totaux et libres sont superposés. Du fait de la disparition progressive de la fixation quand le niveau de carbonatation augmente, les profils des chlorures totaux et libres deviennent distincts dans la région de transition. Dans la zone non carbonatée, les profils de chlorure libres et totaux mettent en évidence une part de chlorures fixés qui est significative. Cette différence entre les profils de chlorures totaux et libres s'atténue à cause de l'effet de cinétique de fixation. Une relation linéaire est donc satisfaisante pour décrire l'évolution des propriétés du matériau de l'état totalement carbonaté à l'état sain. Cette observation a un intérêt numérique pratique pour produire des modèles de pénétration des chlorures dans un béton carbonaté.

La comparaison ci-dessus confirme la validation des valeurs de K_l identifiées par analyse inverse sur les matériaux carbonaté et non carbonaté, ainsi que la capacité de prédiction du modèle de transport de niveau IV pour décrire le transport des chlorures en condition non saturée (notamment quand le matériau est partiellement carbonaté).

5.3 Conclusion

Les essais d'imbibition-séchage ont été effectués sur béton M25 pour les états sain, partiellement carbonaté et totalement carbonaté, avec une solution saline et avec de l'eau pure. Le modèle de transport de niveau IV avec couplage ions/humidité est utilisé pour simuler les processus d'imbibition et de séchage.

Les perméabilités à l'eau liquide pour les bétons sain et carbonaté ont été déterminées à partir de la cinétique de perte de masse. L'influence de la carbonatation sur le transport d'humidité ont été quantifiées par cette étude numérique.

Les valeurs de la perméabilité à liquide pour les bétons sain et totalement carbonaté ont été également identifiées par analyse inverse des profils de Boltzmann d'imbibition. Ces valeurs ont été validées en produisant les profils hydriques de l'éprouvette partiellement carbonatée (PC) et en produisant les profils de chlorures libres et totaux.

A partir des résultats de l'étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La carbonatation du béton M25 peut induire une diminution de la porosité totale et, en contre partie, une augmentation de K_l : les valeurs de K_l déterminées à partir des profils hydriques pendant l'imbibition sont plus grandes quand le béton est carbonaté. En effet, K_l dépend principalement de la distribution de taille des pores. Des macropores seraient créés par carbonatation (dans la gamme 100-200 nm) et peuvent justifier une augmentation de la perméabilité. Ce comportement faciliterait le transport des liquides en dépit de la réduction de la porosité totale mesurée après carbonatation.

- Différentes valeurs de K_l ont été obtenues à partir des analyses inverses des profils de Boltzmann pendant l'imbibition et des cinétiques de perte de masse pendant une phase de séchage. L'explication se trouve dans la courbe d'adsorption que nous avons utilisée par nature. Les courbes de sorption sont en effet hystériques. Les courbes d'adsorption et de désorption donnent différentes valeurs de S_l pour la même valeur de HR . De plus, la courbe d'adsorption (obtenue par suite d'états équilibres entre S_l et HR) ne correspond pas véritablement au phénomène d'écoulement pendant l'imbibition. Une courbe d'adsorption spécifique pour l'imbibition serait à utiliser pour produire des modélisations plus adaptées.

- La présence d'ions (alcalins et éventuellement chlorures) dans la solution interstitielle a une influence sur le transport d'humidité en modifiant l'équilibre entre l'eau liquide et vapeur d'eau. Cet effet pourrait être négligé dans le processus d'imbibition, mais il est plus marqué dans le processus de séchage pour lequel la pression de vapeur contribue au transfert hydrique.

- Il convient de prendre en compte la cinétique de fixation des chlorures pour simuler les essais d'imbibition, où la durée d'essai n'est pas suffisante pour qu'un équilibre de fixation des chlorures soit atteint.

- La pertinence du modèle développé pour décrire le transport couplé ions/ humidité est également établie grâce à des comparaisons entre les résultats de simulation et les données expérimentales (cas des profils hydriques et de chlorures pour le béton M25 partiellement carbonaté durant un essai d'imbibition avec solution saline).

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

6.1 Originalités

Les originalités principales des études réalisées concernent les aspects suivants :

- Raffinement et développement du modèle multi-espèces de transport.

Les interactions entre les ions (chlorures et alcalins) et la matrice cimentaire ont été étudiées. La cinétique de fixation des ions chlorure a été prise en compte dans le modèle. La fixation des ions alcalins a été également considérée dans le modèle par une loi de fixation linéaire proportionnelle à la quantité de *C-S-H*. L'influence de la fixation des ions alcalins sur la pénétration des chlorures a été étudiée à l'aide des simulations numériques.

- Mise en œuvre d'une méthode d'analyse inverse intégrée aux différents modèles de transport.

L'analyse inverse nous offre un outil numérique efficace pour identifier les données d'entrée du modèle telles que le coefficient de diffusion effectif des chlorures, les paramètres de fixation des chlorures et la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Ces paramètres sont normalement obtenus expérimentalement par des mesures directes plus ou moins fastidieuses, par exemple un essai de migration accélérée (pour l'obtention du coefficient de diffusion) ou une méthode de mise à l'équilibre (pour la détermination de l'isotherme de fixation des chlorures). Dans les études menées, une routine a été développée pour intégrer un algorithme d'optimisation avec les différents modèles de transport. Les analyses inverses ont été alors appliquées pour déterminer le coefficient de diffusion effectif et, les paramètres de fixation à partir d'un profil unique de chlorures totaux à l'issue d'un essai de diffusion. Nous pouvons également estimer la perméabilité à l'eau liquide d'un béton par analyse inverse des cinétiques de séchage ou d'un profil hydrique de Boltzmann lors d'un essai d'im-

bibition, à l'aide d'un modèle de transfert hydrique pur ou à partir du modèle de transport de niveau IV.

- Validation du modèle de transport en condition saturée sur les divers matériaux.

Des essais de diffusion pour différentes conditions aux limites ont été réalisés sur des bétons de caractéristiques très variées (à base de CEM I ou avec des additions minérales). Des études numériques ont été effectuées sur la base de données expérimentales tirées de la littérature sur mortier, ainsi que de données *in situ* sur un béton à haute performance. Ces données nous ont permis d'examiner la pertinence du modèle de niveau II sur une grande gamme de matériaux cimentaires. La validation du modèle a été montrée grâce à une bonne cohérence entre les résultats de simulation et les données issues d'expériences menées sur une large gamme de matériaux.

- Couplage transfert d'humidité - transport ionique dans les bétons sains et carbonatés.

En condition non saturée, le transport des ions chlorure peut être largement accéléré par l'advection de l'eau liquide ; la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l devient donc le paramètre prédominant.

Il a été montré que une carbonatation initiale affecte la pénétration des ions chlorure et les transferts hydriques. Ceci a été illustré sur un béton très poreux à base de CEM I (M25). Pour ce matériau, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l a pu augmenter après carbonatation, même si la porosité du matériau a diminué. La capacité de fixation des ions chlorure a été nettement réduite puisque des composants hydratés ont été modifiés à cause de la carbonatation.

6.2 Conclusion sur les études menées

6.2.1 Raffinement des modèles

Concernant les interactions physico-chimiques entre les ions chlorure et la matrice solide, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme analytique basée sur la théorie de la double couche, qui combine l'adsorption des ions chlorures sur la surface de $C-S-H$ et la formation de sel de Friedel, ont été utilisées dans le modèle. L'intégration de l'une ou de l'autre des isothermes nous permet de réaliser des simulations numériques plus ou moins sophistiquées en fonction de la disponibilité des caractéristiques du matériau. La cinétique de fixation des ions chlorure a été prise en compte dans le modèle, pour le cas où le transport des ions est très rapide et la durée d'essai n'est pas suffisante pour que les réactions de fixation des chlorures soient stabilisées (cas d'un essai d'imbibition avec d'une solution chlorée).

La fixation des ions alcalins a également été intégrée dans le modèle de niveau

II par relation linéaire par rapport à la quantité de $C-S-H$. Néanmoins, nous avons constaté une faible influence de la fixation des ions alcalins sur les profils en chlorures (totaux et libres).

6.2.2 Identification des propriétés de transport des matériaux

Les propriétés de transport des matériaux (telles que la porosité et la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide) ont été déterminées à partir des résultats de mesures sur les bétons à base de ciment CEM I (M25, BO et LR-CEM-I) ainsi que sur des bétons avec des fortes teneurs en additions minérales (M30CV, BOIII, LR-CEM-III).

Après trois mois de cure, les bétons avec des fortes teneurs en addition minérales sont généralement de meilleure qualité que les bétons de ciment ordinaire au niveau des propriétés de transport, à cause d'une microstructure plus fine essentiellement. La capacité de fixation des ions chlorure est également plus élevée pour les bétons contenant des cendres volantes ou des laitiers. Par conséquent, la résistance à la pénétration de chlorures des bétons M30CV, BOIII et LR-CEM-III est meilleure que celles des bétons à base du ciment CEM I.

Certaines informations comme les teneurs en hydrates peuvent être obtenues en amont à l'aide d'un modèle d'hydratation, si la formulation du béton a été connue. ce modèle ne s'applique que dans le cas des ciments de type CEM I.

6.2.3 Validation des modèles

Les mesures des témoins de durée de vie (profils) ont offert des données expérimentales qui nous ont permis de confronter les données de sortie des modèles aux résultats expérimentaux.

Témoins de durée de vie en condition saturée : essai de diffusion

Les essais de diffusion ont été réalisés en utilisant des solutions de contact de différentes concentrations de NaCl (30 g.L^{-1} et 165 g.L^{-1} NaCl) et avec différentes durées d'exposition. Les profils de chlorures totaux et libres ont été obtenus sur les bétons étudiés. L'efficacité des essais avec une forte concentration en NaCl est évidente, puisque la durée d'exposition permettant de générer une pénétration suffisante pour ce type d'essai est plus courte que celle obtenue avec une concentration de NaCl normale (1 - 2 mois pour 165 g.L^{-1} de NaCl contre 3 - 7 mois pour 30 g.L^{-1} de NaCl, pour une profondeur de pénétration similaire).

Les isothermes de fixation des chlorures obtenues par la méthode des profils avec deux concentrations différentes (30 g.L^{-1} et 165 g.L^{-1} de NaCl) sont similaires. Cela a prouvé que la capacité de fixation des matériaux ne varie pas en fonction de la

concentration en chlorures de la solution de contact. Par analyse inverse des profils de chlorures totaux, les valeurs du coefficient effectif de diffusion obtenues pour les deux types d'essai sont également similaires. Ceci confirme que ces paramètres ne varient pas en fonction de la condition aux limites portant sur la concentration en chlorures. Cependant, pour les bétons dont les réactions pouzzolaniques ou d'hydratation sont lentes tel le béton M30CV, les propriétés de transport varient en fonction de l'âge du matériau au delà de 28 jours.

Validation du modèle de transport en condition saturée (niveau II)

En utilisant les données d'entrée obtenues par mesure directe ou par analyse inverse, les profils de chlorures totaux et libres, avec différentes solutions de contact et différentes durées d'exposition, ont été prédits à l'aide du modèle de transport de niveau II. De bonnes cohérences ont été observées entre les résultats de simulation numérique et les données expérimentales. La validation du modèle de niveau II a ainsi été établie.

Les résultats prédictifs ont aussi confirmé que le coefficient effectif de diffusion et les paramètres de fixation sont indépendants de la concentration des ions chlorure dans la solution de contact et de la durée d'exposition. Cependant, les paramètres de fixation peuvent être influencés par l'évolution de la microstructure de la matrice.

Application du modèle de niveau II pour estimer la durée de vie d'un élément de béton sur site

A partir des données obtenues *in situ* portant sur la pénétration des ions chlorure dans un élément de béton armé exposé en bord de mer, les propriétés de transport du matériau ont été déterminées par analyse inverse. La durée de vie de l'élément a été estimée approximativement par le modèle de transport de niveau II. Cependant, le modèle de niveau II ne peut pas décrire des phénomènes liés au transport en condition non saturée, tels que l'augmentation de la quantité de chlorure en surface. La durée de vie obtenue par le modèle pour la condition saturée a été probablement surestimée. Des analyses avec des modèles plus sophistiqués tel que le modèle niveau IV pour les conditions non saturées restent nécessaires pour améliorer la prédiction.

Témoins de durée de vie en condition non saturée : essai d'imbibition-séchage sur des bétons sain et carbonaté

La campagne d'imbibition-séchage sur le béton M25 sain, carbonaté et partiellement carbonaté nous a fourni des données expérimentales en condition non saturée, pour identifier l'influence de carbonatation sur les transports hydrique et ionique. Les matériaux testés ont été exposés à des solutions salines et à l'eau pure afin de mettre en évidence l'effet de l'activité chimique sur les transferts hydriques. L'évolution des

profils hydriques pendant l'imbibition a été suivie par gammadensimétrie et a été synthétisée sous forme d'un profil de Boltzmann. Les profils de chlorures libres et totaux ont été également obtenus. La cinétique de perte de masse et l'évolution des profils hydriques pendant le séchage ont été mesurées.

A travers le béton carbonaté, les ions chlorures pénètrent moins profondément. Ceci s'explique par le fait que la carbonatation diminue la porosité totale. Par contre, la fixation des chlorures est largement réduite dans le béton carbonaté, ce qui peut accélérer la pénétration des chlorures. Le raffinement de la microstructure l'importe donc sur l'effet défavorable de la réduction de la capacité de fixation. Les profils de chlorures totaux et libres, extraits à partir de l'éprouvette partiellement carbonatée, illustrent parfaitement l'influence de la carbonatation sur le transport des chlorures. La cinétique de fixation des chlorures a été mise en évidence en comparant les isothermes à l'issue des essais d'imbibition (d'une durée de 6 heures) avec une isotherme à l'issue d'un essai de diffusion (d'une durée de 90 jours).

Validation du modèle de transport de niveau IV

La perméabilité à l'eau liquide K_l pour les bétons sain et carbonaté ont d'abord été déterminée par analyse inverse de la cinétique de perte de masse pendant un séchage, à l'aide d'un modèle purement hydrique. Les paramètres fittés ont ensuite été utilisés dans le modèle de transport de niveau IV (avec couplage des transports ionique/hydrique), pour reproduire les profils de cinétique de perte de masse afin de valider le modèle niveau IV. L'influence de la carbonatation et de l'activité chimique de l'eau sur le transport d'humidité ont été mises en évidence.

En utilisant le modèle de niveau IV, les valeurs de K_l pour les bétons sain et totalement carbonaté ont été aussi identifiées par analyse inverse des profils hydriques de Boltzmann pendant l'imbibition. A partir de ces valeurs, le profil hydrique pendant l'imbibition, ainsi que les profils de chlorures pour le béton partiellement carbonaté, ont été reproduits. La pertinence du modèle a ainsi été mise en évidence en comparant les profils prédits avec les données expérimentales.

Les valeurs de K_l fittées à partir du profil de Boltzmann sont largement plus importantes que celles déterminées à partir du profil cinétique de séchage (facteur 10). Ceci pourrait être expliqué par l'effet d'hystérésis portant sur des courbes de désorption et d'adsorption que nous avons employées dans le modèle. De plus, la courbe d'adsorption (obtenue par une suite d'états équilibres entre S_l et HR) ne correspond pas véritablement au phénomène d'écoulement rapide pendant l'imbibition. L'hypothèse généralement admise d'équilibre local ne serait dans ce cas pas pertinente. Une courbe d'adsorption spécifique pour l'imbibition serait à utiliser pour produire des modélisations plus adaptées. Il conviendrait aussi d'ajouter un effet cinétique.

Néanmoins, les valeurs de K_l pour le béton non carbonaté, déterminées à partir des profils de séchage et d'imbibition, sont toutes plus importantes que les valeurs

de K_l pour le béton sain (notons que ceci correspond au cas particulier du béton M25 qui est particulièrement poreux). Ce fait confirme que la modification de la microstructure induite par la carbonatation résulte d'une variation importante des propriétés de transfert du matériau.

6.3 Perspectives

Pour raffiner le modèle de transport de niveau IV, la prise en compte de la cristallisation de NaCl (en condition non saturée) et de la variation de porosité induite reste à ajouter dans le modèle et à valider par des expériences de séchage pour cristalliser des sels dans la microstructure. Un projet européen de recherche sur les phénomènes de transfert hydrique au sein des matériaux cimentaires, portant notamment que les isothermes d'adsorption/désorption de l'eau, est en cours. Ces recherches doivent nous aider à mieux comprendre les mécanismes en jeu pour développer des modèles plus sophistiqués des transports hydrique/ionique.

Dans le cadre de la thèse, nous avons étudié l'influence de la carbonatation sur les transports des ions chlorures dans un béton particulièrement poreux (M25). Des expériences similaires sur d'autres bétons ordinaires et sur des bétons avec des additions minérales seraient nécessaires pour compléter la compréhension de cet aspect. En effet, un modèle pour les mécanismes de la carbonatation des matériaux cimentaires a été développé [17] dans le groupe MDM, des études plus approfondies sont en cours [100]. De ce fait, il est donc possible d'envisager un couplage direct de la pénétration des ions chlorures et la carbonatation.

Les ions sulfate et les ions chlorure pénètrent simultanément dans les éléments en béton en environnement marin. La pénétration des sulfates peut introduire des réactions chimiques (telles que la formation de l'ettringite dans le béton), qui pourraient modifier la capacité de fixation des chlorures de la matrice cimentaire et donc influencer la pénétration des chlorures. De plus, la réaction sulfatique interne est aussi un phénomène néfaste pour la durabilité du béton. Le transport des ions sulfate est donc à prendre en compte dans le modèle.

L'approche probabiliste devient progressivement une tendance pour la modélisation des transports d'agents délétère dans les bétons [63] [48] [160] [87] [161]. La probabilisation de notre modèle de transport de niveau II sera l'étape suivante [162], pour renforcer la fiabilité de cet outil de prédiction de la durée de service des ouvrages en béton armé vis-à-vis des attaques environnementales. Cette démarche pourrait également faciliter la prise en compte des influences de microfissuration sur le transport [163] [164], ainsi que le couplage des modèles de transport avec ceux traitant les aspects mécaniques des structures. Ceci permettra de développer un outil plus général et complet pour la gestion du cycle de vie des infrastructures.

Bibliographie

- [1] *Cement Technology roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050*. World Business Council for Sustainable Development and International Energy Agency, 2009.
- [2] J.P OLLIVIER et A. VICHOT : *La durabilité des bétons*. Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, 2008.
- [3] *Le patrimoine d'équipement public : entretien et valorisation*. Fédération Nationale des Travaux Publics, France, 2003.
- [4] *EN 1990 (Eurocode 0) : Basis of structural design*. AFNOR, 2002.
- [5] A. NEVILLE : Chloride attack of reinforced concrete : An overview. *Materials and Structures*, 28:63–70, 1995.
- [6] K. TUUTTI : Corrosion of steel in concrete. Rapport technique, Swedish cement and concrete research institute (CBI), Stockholm, Sweden, 1982.
- [7] C. ALONSO, C. ANDRADE, M. CASTELLOTE et P. CASTRO : Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, 30:1047–1055, 2000.
- [8] T.Q. NGUYEN : *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, LCPC, 2007.
- [9] C. GEHLEN et P. SCHIESSL : Probability-based durability design for the western scheldt tunnel, structural concrete. *Journal of the fib*, 2:1–7, 1999.
- [10] C. ANDRADE, C. ALONSO, A. ARTEAGA et P. TANNER : Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. *L'industria italiana del cemento*, (764):330–339, 2001.
- [11] V. BAROGHEL-BOUNY : *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction – État de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité*. AFGC, Bagnaux, 2004. Documents Scientifiques et Techniques de l'Association Française de Génie Civil, 252 p.
- [12] V. BAROGHEL-BOUNY, C. ANDRADE, R. TORRENT et K. SCRIVENER, éditeurs. *International Workshop on performance based evaluation and indicators for concrete durability*, Bagnaux, France, 2007. RILEM. PRO47.
- [13] M. MASI, D. COLELLA, G. RADAELLI et L. BERTOLINI : Simulation of chloride penetration in cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 27: 1591–1601, 1997.

- [14] J. BIGAS : *La diffusion des ions chlorures dans les mortiers*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, 1994.
- [15] L.Y. LI et C.L. PAGE : Finite element modelling of chloride removal from concrete by an electrochemical method. *Corrosion Science*, 42:2145–2165, 2000.
- [16] O. TRUC, J.P. OLLIVIER et L.O. NILSSON : Multi-species transport in saturated cement based materials. In C. ANDRADE et J. KROPP, éditeurs : *Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, pages 247 – 259, 2000.
- [17] M. THIERY : *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaire*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2005.
- [18] V. BAROGHEL-BOUNY : Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I. Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37:414–437, 2007.
- [19] L.-O. NILSSON, A. ANDERSEN, T. LUPING et P. UTGENANT : Chloride ingress data from field exposure in a swedish road environment. In C. ANDRADE et J. KROPP, éditeurs : *Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, pages 69–83. RILEM, 2000.
- [20] R. DUVAL : *La durabilité des armatures et du béton d'enrobage*. La durabilité des bétons. Presses des Ponts et Chaussées, 1992.
- [21] V. BAROGHEL-BOUNY, B. CAPRA et S. LAURENS : *La durabilité des bétons*, chapitre 9, pages 303–385. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), Paris, 2008.
- [22] A. V. SAETTA, R. V. SCOTTA et R. V. VITALIANI : Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. *Materials Journal*, 1993.
- [23] C.L. LIN et L.S. LEE : A two-ionic-parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 205:69–88, 2003.
- [24] V.S. RAMACHANDRAN, R.C. SEELEY et G.M. POLOMARK : Free and combined chloride in hydrating cement and cement compounds. *Materials and Structures*, 19:285–289, 1984.
- [25] L. TANG et L.O. NILSSON : Chloride binding capacity and binding isotherms of opc pastes and mortar. *Cement and Concrete Research*, 23:247–253, 1993.
- [26] L.-O. NILSSON et L. TANG : Interaction and its effect on substance transport in concrete. In J. Marchand J.J. Beaudoin R.D. HOOTON, M.D.A. Thomas, éditeur : *Materials science of concrete, Special volume : Ion and mass transport in cement-based materials*, pages 155–180. American Ceramic Society, Westerville, 2001.
- [27] M. CASTELLOTE, C. ANDRADE et C. ALONSO : Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steadystate migration experiments. *Cement and Concrete Research*, 29:1799–1806, 1999.

-
- [28] E. SAMSON et J. MARCHAND : Multiionic approaches to model chloride binding in cementitious materials. In R. Gagné M. Jolin F. Paradis J. MARCHAND, B. Bissonnette, éditeur : *Proc. 2nd Int. RILEM symp. on Advances in concrete through science and engineering*, pages 101–122, Québec City, Canada, 2006. RILEM Publications.
- [29] C. ARYA, N.R. BUENFELD et J.B. NEWMAN : Factors influencing chloride-binding in concrete. *Cement and Concrete Research*, 20:291–300, 1990.
- [30] E.M. THEISSING, T.M. de LARR et G. De WIND : The combining of sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C3S, C3A and C4AF. In *8th Int. Symposium on Chemistry of Cement*, pages 823–828, Rio de Janeiro, 1986.
- [31] A.K SURYAVANSHI et J.D. SCANTLEBURY : Mechanisme of friedel’s salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. *Cement and concrete research*, 26:717–727, 1996.
- [32] J.J. BEAUDOIN, V.S. RAMACHANDRAN et R.F. FELDMAN : Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 20:875–883, 1990.
- [33] G. Arliguie et H. HORNAIN : *GranDuBé - Grandeurs associées à la Durabilité des Béton*. Presses de l’école nationale des ponts et chaussées, 2007.
- [34] V. BAROGHEL-BOUNY, X. WANG, M. THIÉRY, M. SAILLIO et F. BARBERON : Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis. *Cement and Concrete Research accepté*.
- [35] LCPC. *Méthodes d’essai No.58 : Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Méthodes de mesure et d’essai de laboratoire*, 2002.
- [36] T. ZHANG et E.O. GJORV : Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25:1535–1542, 1995.
- [37] J.O.M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY : *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, 1997.
- [38] V.S. RAMACHANDRAN, R.C. SEELEY et G.M. POLOMARK : Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride. *Materials and Structures*, 4:3–12, 1971.
- [39] H. JUSTNES : A review of chloride binding in cementitious systems. *Nordic Concrete Research*, 21:1–6, 1998.
- [40] X. WANG, M. THIÉRY et V. BAROGHEL-BOUNY : Determination of binding isotherms by inverse analysis and prediction of the influence of hydroxyl on chloride penetration. In *3rd Int. PhD Workshop on Modelling the Durability of reinforced Concrete*, Guimarães, Portugal, 2009.
- [41] F.M. LEA : *The Chemistry of Cement and Concrete*. Edward Arnold, 1970.
- [42] V. BAROGHEL-BOUNY, X. WANG et M. THIÉRY : Prediction of chloride binding isotherms by analytical model or numerical inverse analysis. In *2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructures*, pages 513–526, Delft, The Netherlands, 4-6, Oct. 2010. RILEM Publications SARL.

- [43] V. BAROGHEL-BOUNY : *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples*. Techniques Ingénieur, Paris, 2006.
- [44] M. COLLEPARDI, A. MARCIALIS et R. TURRIZIANI : The kinetics of chloride ions penetration in concrete (in italian). *Il Cemento*, (67):157–164, 1970.
- [45] C. ANDRADE : Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. *Cement and Concrete Research*, 23:724–742, 1993.
- [46] L. TANG et L.O. NILSSON : A numerical method for prediction of chloride penetration into concrete structures. *In NATO/RILEM Workshop on the Modeling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability*, Saint-Remy-les-Chevreuse, France, 1994.
- [47] L.-O. NILSSON, E. POULSEN, H.E. SORENSEN P. SANDBERG et O. KLINGHOER : *Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art*. The Danish Road Directorate, Copenhagen, 1996.
- [48] DURACRETE : *General Guidelines for Durability Design and Redesign*. 2000. The European Union – Brite EuRam III, Research Project No. BE95-1347 : "Probabilistic Performance Based Durability Design of Concrete Structures", Document R 15 : 109.
- [49] HETEK : *A system for estimation of chloride ingress into concrete theoretical background*. Numéro 83. Danish Ministry of Transportation, Road Directorate, Denmark, 1997.
- [50] Y.P. XI et Z.P. BAŽANT : Modeling chloride penetration in saturated concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 11:58–64, 1999.
- [51] L. TANG : *Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction, PhD thesis, Departement of building materials*. Thèse de doctorat, Departement of building materials, Chalmers University of technology, Göteborg, Suède, 1996.
- [52] A. KHITAB : *Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés : application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Institut National des science appliquées de Toulouse, 2005.
- [53] J. MARCHAND : Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environment. *Materials and Structures*, 34:195–200, 2000.
- [54] J. MARCHAND, E. SAMSON, Y. MALTAIS, R.J. LEE et S. SAHU : Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - field validation. *Materials and Structures*, 36:623–631, 2002.
- [55] G.T. YEH et V.S. TRIPATRI : A critical evaluation of recent development in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water resources research*, 25:93–108, 1989.
- [56] D. PLANEL : *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons*. Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2002.

-
- [57] E. GUILLON : *Durabilité des matériaux cimentaires - modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et Les propriétés mécaniques résiduelles*. Thèse de doctorat, Ecole normale supérieure de Caen, 2004.
- [58] Guillem de VERA, Miguel A. CLIMENT, Estanislao VIQUEIRA, Carlos ANTÓN et Carmen ANDRADE : A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II : The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration. *Cement and Concrete Research*, 37:714 – 724, 2007.
- [59] G. LIN, Y. LIU et Z. XIANG : Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments. *Cement and Concrete Composites*, 32:571 – 579, 2010.
- [60] J.F. DAÏAN et N. MADJOUJ : Diffusion de sels dans les matériaux humides - analyse des processus couplés et étude expérimentale. *Revue française de génie civil*, 5:331–355, 2001.
- [61] O. AMIRI et A. AÛT-MOKHTAR : Predicting service life of reinforced structures under marine environment : combined effect of diffusion coefficient and chloride binding. *Journal for Science and Engineering*, 31(1C):42–52, 2006.
- [62] H. SLEIMAN, O. AMIRI et A. AÛT-MOKHTAR : Chloride transport in unsaturated cement-based materials - modeling and simulation in case of a tidal zone. *European Journal of Environment and Civil Engineering*, 13(4):489–499, 2009.
- [63] O. FRANCY : *Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 1998.
- [64] E. SAMSON, J. MARCHAND et J. J. BEAUDOIN : Describing ion diffusion mechanisms in cementbased materials using the homogenization technique. *Cement and Concrete Research*, 29:1341–1345, 1999.
- [65] T.Q. NGUYEN, V. BAROGHEL-BOUNY et P. DANGLA : Prediction of chloride ingress into saturated concrete on the basis of a multi-species model by numerical calculations. *Computers and Concrete*, 3:401–422, 2006.
- [66] V. BAROGHEL-BOUNY, M. THIÉRY et X. WANG : Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41:828–841, 2011.
- [67] A. M. NEVILLE : *Propriétés des bétons*. Eyrolles, 2000.
- [68] D. BENTZ et S. RÉMOND : Incorporation of fly ash into a 3-d cement hydration model. Rapport technique, National institute of Standards and Technology, 1997.
- [69] A. FRAAY, J. BIJEN et Y. De HANN : The reaction of fly ash in concrete. a critical examination. *Cement and Concrete Research*, 19:235–246, 1989.
- [70] K. WESCHE : *Fly Ash in Concrete : Properties and Performance*. RILEM Report 7. F.E SPON, 1991.
- [71] V. PAPADAKIS : Effect of fly ash on portland cement systems Part I. low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 29:1727–1736, 1999.

- [72] M. D. NGUYEN : *Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaire à l'issue du décoffrage - Etude de la dégradation des propriétés de transfert*. Thèse de doctorat, Ecole National des Ponts et Chaussées, Paris, 2009.
- [73] S.Q. LI et D.M. ROY : Investigation of relations between porosity, pore structure, and cl- diffusion of fly ash and blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 16:749–759, 1986.
- [74] V. PAPADAKIS : Supplementary cementing materials in concrete. Part i. efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, 32:1525–1532, 2002.
- [75] P. CHINDAPRASIRT, C. CHOTITHANORM, H.T. CAO et V. SIRIVIVATNANON : Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. *Construction and Buiding Materials*, 21:356–361, 2007.
- [76] F.G. BUTTLER : Effect of reaction between pulverized-fuel ash and calcium hydroxide on concrete properties. In S. DIAMOND, éditeur : *Effects of fly-ash incorporation in cement and concrete : Proceedings symposium annual meeting*, pages 155–164, Boston, November 16-18 1981. The Materials Research Society.
- [77] American Concrete Institute, Detroit, Michigan. *Ground granulated blast-furnace slag as a cimentitious constituent in concrete, ACI Manulal of Concrete Practice, PartI : Materials and General Properties of concrete*, 1994.
- [78] W. CHEN et H.J.H. BROUWERS : The hydration of slag, part 1 : reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*, 42:428–443, 2007.
- [79] R.K. DHIR, M.A.K. EL-MOHR et T.D DYER : Chloride binding in GGBS concrete. *Cement and Concrete Research*, 26:1767–1773, 1996.
- [80] A. Ben FRAJ : *Transfert dans les bétons non saturés : influence de laitiers et de l'endommagement mécanique*. Thèse de doctorat, l'Université de Nantes, 2009.
- [81] B. KOLANI : *Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2012.
- [82] A. MEYER : Investigations on the carbonation of concrete. In *5th International Symposium on Cement Chemistry*, pages 394–401. The Cement Association of Japan, 1968.
- [83] Z. SAUMAN : Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research*, 1:645–662, 1971.
- [84] G. GROVES, D. RODWAY et I. RICHARDSON : The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3:117–125, 1990.
- [85] V. PAPADAKIS et C. VAYENAS : Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46:1333–1338, 1991.
- [86] B. BARY et A. SELIER : Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34:1859–1872, 2004.

-
- [87] N. HYVERT : *Application d'une approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [88] E. DROUET : *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques*. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, 2010.
- [89] D. CONCIATORI, H. SADOUKI et E. BRUHWILER : Capillary suction and diffusion model for chloride ingress into concrete. *Cement and Concrete Research*, 38:1401–1408, 2008.
- [90] V.T. NGALA et C.L. PAGE : Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 12:1248–1254, 1997.
- [91] H. W. SONG et S.J. KWON : Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37:909–915, 2007.
- [92] Y. F. HOUST et F. H. WITTMANN : Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24:1165–1176, 1994.
- [93] G. GROVES, A. BROUGH, I. RICHARDSON et C. DOBSON : Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, 74:2891–2896, 1991.
- [94] G. VILLAN et M. THIERY : Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. In *Proceedings of 10th Conference on Durability of Building Materials and Components*, pages 1–8, Lyon, 2005.
- [95] L. D. CEUKELAIRE et D. V. NIEUWENBURG : Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 23:442–452, 1993.
- [96] S. DIAMOND : Mercury porosimetry - an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30:1517–1525, 2000.
- [97] D. GASPARD-TEDAR, T. VASQUEZ-MORENO et M. NUNOZ-PLAZA : Action du CO₂ sur le ciment portland hydraté dans des conditions normales. In *RILEM International Symposium on Carbonation of Concrete*. RILEM, 1976.
- [98] M. DAIMON, T. AKIBA et R. KONDO : Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. *Journal of The American Ceramic Society*, 54:423–428, 1971.
- [99] A.K. SURYAVANSHI et R. Narayan SWAMY : Stability of friedel's salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, 26:729–741, 1996.
- [100] M. THIÉRY, A. MORANDEAU, G. PLATRET, P. DANGLA et V. BAROGHELBOUNY : *Avancées dans le domaine de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. IFSTTAR, Paris, 2011. Collection ERLPC.

- [101] L. TANG : Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions : Part 2. experimental evaluations. *Cement and Concrete Research*, 29: 1469–1474, 1999.
- [102] R.C. WEAST, M.J. ASTLE et W.H. BEYER : *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Florida, USA, 1986.
- [103] L. TANG : *Resistance of concrete to chloride ingress. From laboratory tests to infield performance*. Chlortest. 2006.
- [104] L.Y. LI et C.L. PAGE : Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete : Influence of ionic activity coefficients. *Computational Materials Science*, 9:303–308, 1998.
- [105] A. REVIL : Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloïds and granular porous media : Unified model. *Journal of colloïds and interface science*, 212:503–522, 1999.
- [106] C. MOYNE et M.A. MURAD : Electro-chemo-mechanical coupling in swelling clays derived from a micro/marco homogenization procedure. *International Journal of Solids and Structures*, 39:6159–6190, 2002.
- [107] H.F.W TAYLOR : A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solution. *Advances in Cement Research*, 1:5–16, 1987.
- [108] H.J.H. BROUWERS et R.J. Van EIJK : Alkali concentrations of pore solution in hydrating opc. *Cement and Concrete Research*, 33:191–196, 2003.
- [109] H.W.W POLLITT et A.W. BROWN : The distribution of alkalis in portland cement clinker. In *5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, volume 1, pages 322–333, 1969.
- [110] M. D. NGUYEN, M. THIERY et P. BELIN : A model for hydration-drying interactions in the concrete cover. In *Third International Conference on Coupled T-H-M-C processes in Geo-Systems*, Lille, 2008.
- [111] W. CHEN et H.J.H. BROUWERS : Alkali binding in hydrated portland cement paste. *Cement and Concrete Ressearch*, 5:716–722, 2010.
- [112] S.Y. HONG et F.P. GLASSER : Alkali binding in cement pastes : part I, the CSH phase. *Cement and Concrete Research*, 29:1893–1903, 1999.
- [113] L.J. KLINKENBERG : *The permeability of porous media to liquids and gases, drilling and production practice*. American Petroleum Institute, 1941.
- [114] M. THIERY, V. BAROGHEL-BOUNY, N. BOURNETON, G. VILLAIN et C. STEFANI : Une nouvelle approche de la modélisation des transferts hydriques dans les bétons. *Revue Européenne de Génie Civil*, pages 541–577, 2007.
- [115] M. MAINGUY : *Modèles de diffusion non-linéaires en milieux poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1999.
- [116] V. BAROGHEL-BOUNY : Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II : Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. *Cement and Concrete Reserch*, 37: 438–454, 2007.

-
- [117] N. HEARN et R.H. MILLS : A simple permeameter for water or gas flow. *Cement and Concrete Research*, 21:257–261, 1991.
- [118] A.J. KATZ et A.H. THOMPSON : Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physic Review B*, pages 8179–8181, 1986.
- [119] D.A. De VRIES et A.J. KRUGER : On the value of the diffusion coefficient of water vapor in air. *In Proc. Of Colloque Int. Du CNRS No 160 : Phénomènes de Transport Avec Changement de Phase Dans Les Milieux Poreux Ou Colloïdaux*, pages 61–72, 1966.
- [120] R.J. MILLINGTON et R.C. SHEARER : Diffuison in aggregated porous media. *Soil science*, 3:372–378, 1970.
- [121] V. PAPADAKIS, C. VAYENAS et M. FARDIS : Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 88:186–196, 1991.
- [122] A. BUCHWALD : Determination of the ion diffusion coefficient in moisture and salt loaded masonry materials by impedance spectroscopy. *In 3rd International Ph.D. Symposium*, pages 475–482, Vienna, 2000.
- [123] V. BAROGHEL-BOUNY : *Caractérisation des pates de ciment et des bétons*. LCPC, Paris, 1994.
- [124] Y. MUALEM : A new model for prediction the hydryalic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resource Research*, 12:513–522, 1976.
- [125] M.T. Van GENUCHTEN : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil. *Soil Science Society Of America*, 44:892–898, 1980.
- [126] G. VILLAIN, V. BAROGHEL-BOUNY, C. KOUNKOU et C. HUA : Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons. *Revue française de génie civil*, 2-3:251–268, 2001.
- [127] N. MONLOUIS-BONNAIRE, J. VERDIER et B. PERRIN : Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 34:737–744, 2004.
- [128] K.S. PITZER : Electrolyte theory - improvements since debye and hueckel. *Journal of Chemical Physics*, (77):268–277, 1973.
- [129] H. LIN et L. LEE : Estimation of activity coefficients of constituent ions in aqueous electrolyte solutions with the two-ionic-parameter approche. *Fluid Phase Equilibria*, 237:1–8, 2005.
- [130] R. EYMARD, T. GALLOUET et R. HERBIN : *Handbook of Numerical Analysis*, volume The Finite Volume Method. 2000.
- [131] D. M. TRUJILLO et H. R. BUSBY : *Practical Inverse Analysis in Engineering*. California, 1996.
- [132] J. A. NELDER et R. MEAD : A simplex for function minimization. *Computer Journal*, pages 308–313, 1965.
- [133] T.G. KOLDA, R.M. LEWIS et V. TORCZON : Optimization by direct search : New perspectives on some classical and modern methods. *SIAM review*, 45: 385–482, 2003.

- [134] O. COUSSY, V. BAROGHEL-BOUNY, P. DANGLA et M. MAINGUY : Evaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage. *Revue Française de Génie Civil*, 5:269–284, 2001. Numéro spécial "Transferts 2000".
- [135] American society for Testing and Material. *Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using Wenner Four-Electrode Method*, 1984.
- [136] O. SENGUL et O.E. GJORV : Effect of embedded steel on electrical resistivity measurements on concrete structures. *ACI Materials Journal*, 106:11–18, 2009.
- [137] C. ANDRADE, C. ALONSO et S. GONI : Possibilities for electrical resistivity to universally characterise mass transport processes in concrete. In M.R. Jones R.K. DHIR, éditeur : *Concrete 2000 : Economic and Durable Construction Through Excellence*, volume 2, pages 1639–1652, Cambridge, 1993.
- [138] W. MORRIS, E.I. MORENO et A. A. SAGUES : Practical evaluation of resistivity of concrete in test cylinders using a wenner array probe. *Cement and Concrete Research*, 26:1779–1787, 1996.
- [139] D. BAWEJA, H. ROPER et V. SIRIVIVATNANON : Specifications of concrete for marine environments : A fresh approach. *ACI Materials Journal*, 96:462–470, 1999.
- [140] V. BAROGHEL-BOUNY : *Détermination du coefficient de diffusion des chlorures dans les bétons durcis en régime non stationnaire à partir d'un essai de migration sous champ électrique externe*. LCPC, 2005. Etude et Recherche du réseau des LPC.
- [141] E. J. GARBOCZI : Permeability, diffusivity, and microstructural parameters : A critical review. *Cement and Concrete Research*, 20:591 – 601, 1990.
- [142] A.S. EL-DIEB et R.D. HOOTON : Evaluation of the katz-thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data. *Cement and Concrete Research*, 24:443 – 455, 1994.
- [143] P. TUMIDAJSKI et B. LIN : On the validity of the katz-thompson equation for permeabilities in concrete. *Cement and Concrete Research*, 28:643–647, 1998.
- [144] M. THIERY, G. VILLAIN et W. JAJAAR : Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure. In *Bulletin du GFHN*, volume 46, pages 139–144, 2003.
- [145] V. BAROGHEL-BOUNY, P. BELIN, M. CASTELLOTE, N. RAFAÏ, P. ROUGEAU et M.P. YSSORCHE-CUBAYNES : Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part I : Comparison between various methods for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions. In C. ANDRADE et J. KROPP, éditeurs : *Third International RILEM Workshop on Testing and Modelling Chloride Ingress into Concrete*, pages 105 – 136, Madrid, Spain, 9-10, septembre 2002. RILEM Publications SARL.
- [146] V. BAROGHEL-BOUNY : Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part II : Development of a performance ap-

- proach based on durability indicators and monitoring parameters. In C. ANDRADE et J. KROPP, éditeurs : *Third International RILEM Workshop on Testing and Modelling Chloride Ingress into Concrete*, pages 137 – 163, Madrid, Spain, 2002. RILEM Publications SARL.
- [147] *NT Build 443 : Nordtest method, concrete, hardend : Accelerated chloride penetration*. Espoo, Finland, 1995.
- [148] V. BAROGHEL-BOUNY, P. BELIN, M. MAULTZSCH et D. HENRY : AgNO₃ spray tests : advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1 : Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. *Materials and Structures*, 40:759–781, 2007.
- [149] T. CHAUSSADENT et G. ARLIGUIE : Afrem test procedures concerning chlorides in concrete : Extraction and titration methods. *Materials and structures*, 32:230–234, 1999.
- [150] M. CASTELLOTE, C. ANDRADE et C. ALONSO : Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. comparison with natural diffusion tests. *Cement and Concrete Research*, 31:1411–1420, 2001.
- [151] V. BAROGHEL-BOUNY, K. KINOMURA, M. THIERY et S. MOSCARDELLI : Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 33:832–847, 2011.
- [152] V. BAROGHEL-BOUNY, J. GAWSEWITCH, P. BELIN, K. OUNOUGH, S. ARNAUD, G. OLIVIER et B. BISSONNETTE : Ageing of concrete in natural environments : An experiment for the 21st century. IV. Results on cores extracted from field-exposed test specimens of various sites as part of the first measurement sequence. *Bulletin Laboratoire des Ponts et Chaussées*, (249):49–100, 2004.
- [153] V. BAROGHEL-BOUNY et T. CHAUSSADENT : *Caractéristique microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*. LCPC, 2002.
- [154] K. HONG et R.D. HOOTON : Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. *Cement and Concrete Research*, 29:1379–1386, 1999.
- [155] K. SCRIVENER : The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. *Cement and Concrete Research*, 26:35–40, 1996.
- [156] M. THIÉRY, P. FAURE, A. MORANDEAU, G. PLATRET, J.F. BOUTELOUP, P. DANGLA, P. BELIN et V. BAROGHEL-BOUNY : Effect of carbonation on the microstructure and the moisture properties of cement-based materials. In *International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Porto, Portugal, 2011.
- [157] V. BAROGHEL-BOUNY et M. THIÉRY : Modelling of coupled moisture-ions transport in concrete. In *Symposium on concrete modelling CONMOD '10*, Lausanne, Switzerland, 22-25, Jun. 2010. RILEM.
- [158] H. RANAIVOMANANA : *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.

- [159] H. RANAIVOMANANA, J. VERDIER, A. SELLIER et X. BOURBON : Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption–desorption process for cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 41(8):817–827, 2011.
- [160] F. DEBY, M. CARCASSÈS et A. SELLIER : Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment. *Cement and Concrete Research*, 39(5):466–471, 2009.
- [161] J. MAI-NHU, A. SELLIER, F. DUPRAT, P. ROUGEAU, B. Capraand N. HYVERT et P. FRANCISCO : Probabilistic approach for durable design of concrete cover : application to carbonation. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16, 2012. Special Issue : Probabilistic and predictive performance-based approaches for assessing reinforced concrete structures.
- [162] Véronique BAROGHEL-BOUNY, Mickaël THIÉRY et Xiaomeng WANG : Performance-based assessment of durability and prediction of rc structure service life by deterministic and probabilistic physical models. *submitted to Materials and Structures*.
- [163] A. DJERBI, S. BONNET, A. KHELIDJ et V. BAROGHEL-BOUNY : Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete. *Cement and Concrete Research*, 8:877–883, 2008.
- [164] V. PICANDET, A. KHELIDJ et H. BELLEGOU : Crack effects on gas and water permeability of concretes. *Cement and Concrete Research*, 39:537–547, 2009.
- [165] V. BAROGHEL-BOUNY : *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes*. Le béton dans la construction : définition et qualification. Paris, 2005. Base documentaire C2245.
- [166] K. ERDOGDU et P. TURKERA : Effects of fly ash particle size on strength of portland cement fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, 28:1217–1222, 1998.
- [167] C. GAUTHIER : Optimisation des mesures de rayonnement : application aux mesures de masse volumique par gammadensimétrie. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1968.
- [168] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, T. LASSABATERE et O. COUSSY : Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 29:1225–1238, 1999.
- [169] G. VILLAIN et P. ROUSSEL : *Mode opératoire et consignes : essais sur le banc de gammadensimétrie*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2002.

ANNEXES

Annexe A

Indicateurs de durabilité

Parallèlement à l'approche prescriptive (cf. EN 206) basée sur des obligations de moyens (ratio eau/ciment, teneur en ciment, etc) l'approche performantielle est une démarche globale qui permet de prendre en compte tous les aspects technico-économiques spécifiques à chaque ouvrage, comme l'importance de l'ouvrage (cf. EN 1990), l'environnement, les sollicitations physico-chimiques et mécaniques, les risques induits, la durée de vie demandée, etc.. De nouveaux concepts et outils sont développés, comme l'utilisation d'indicateurs de durabilité proposés dans [11] [165].

Les indicateurs de durabilité sont des paramètres qui apparaissent comme fondamentaux pour l'évaluation et la prédiction de la durabilité du matériau et de la structure vis-à-vis d'un processus de dégradation considéré. C'est un outil de l'approche performantielle. Dans le guide AFGC [11] [165], deux catégories d'indicateurs de durabilité sont distinguées : les indicateurs généraux qui sont valables pour la plupart des dégradations et les indicateurs spécifiques valable pour un processus de dégradation donné (par exemple l'alcali-réaction).

Les indicateurs de durabilité généraux sont les suivants :

- La porosité accessible à l'eau ;
- Le coefficient de diffusion apparent ou effectif des ions chlorures ;
- La perméabilité au gaz ;
- La perméabilité à l'eau liquide ;
- Le teneur en portlandite.

Les indicateurs de durabilité généraux sont des paramètres déterminants pour la durabilité des bétons, utilisables aussi bien pour la prévention de la corrosion des armatures que de l'alcali-réaction ou de toutes autres dégradations d'origine physico-chimique.

La notion d'indicateurs de substitution a été aussi introduite dans le guide AGFC [11]. Ces indicateurs peuvent être la porosité accessible au mercure, la résistivité électrique, le coefficient d'absorption capillaire, etc..

Les classes d'exposition à un environnement agressif sont décrites dans la norme NF EN 206-1. Des valeurs limites ont été proposées en fonction de la classe d'exposition et de la durée de vie exigée. Les valeurs ont été validées en utilisant des modèles de carbonatation et de pénétration des chlorures. La procédure pour mettre en œuvre l'approche performantielle est illustrée sur la figure A.1. Un exemple de valeurs limites pour les indicateurs de durabilité sont fournies sur la figure A.2.

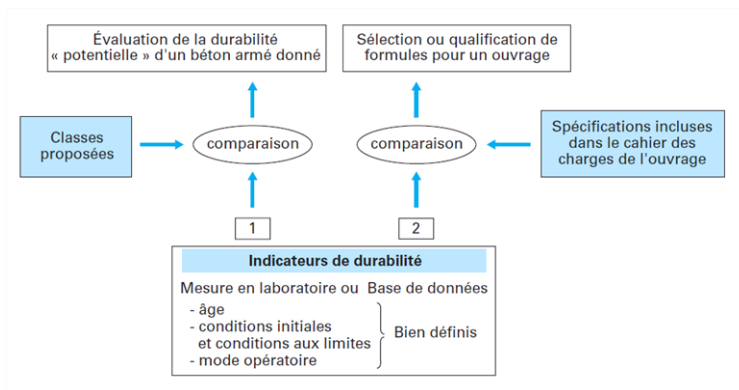


FIGURE A.1 – Mise en œuvre de l'approche performantielle [165].

Indicateurs de durabilité généraux	Classes et valeurs limites				
	Durabilité potentielle				
	Très faible (TF)	Faible (F)	Moyenne (M)	Élevée (E)	Très élevée (TE)
Porosité accessible à l'eau P_{eau} (en %)	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{eff} (en $10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration) $D_{app(mig)}$ (en $10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion) $D_{app(dif)}$ (en $10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)				< 5	
Perméabilité apparente aux gaz (2) $K_{app(gaz)}$ (en $10^{-18} m^2$)	> 1 000	300 à 1 000	100 à 300	30 à 100	< 30
Perméabilité à l'eau liquide (à P_{max} , par mesure directe du flux, après saturation) k_{liq} (en $10^{-18} m^2$)	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Teneur en $Ca(OH)_2$ (3) (% massique par rapport au ciment)	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥ 25

(1) Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans l'article [C 2 245] sur des éprouvettes conservées préalablement dans l'eau. Ces valeurs sont valables pour des bétons âgés de 3 mois au plus.
 (2) Mesurée avec un perméamètre à charge constante à $P_{entrée} = 0,2 MPa$ et après étuvage à $T = 105 °C$ (taux de saturation $s = 0$).
 (3) Pour des formules simples (par exemple sans addition pouzzolanique).

FIGURE A.2 – Durabilité « potentielle » vis-à-vis de la corrosion des armatures : classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité généraux [165].

Cette nouvelle approche offre une méthodologie complète pour l'évaluation de la durabilité. Grâce à des modèles cohérents avec l'approche performantielle en utilisant des indicateurs de durabilité comme les données d'entrée, la prédiction de la durée de vie d'un ouvrage devient possible.

Annexe B

Algorithme de Nelder-Mead

B.1 Mise en œuvre de l'algorithme de Nelder-Mead

Pour lancer le processus de l'optimisation avec l'algorithme de Nelder-Mead, le premier sommet du simplex initial (point initial) doit être fourni par l'utilisateur. Les autres sommets peuvent être définis à partir de ce dernier. Cependant, un choix pertinent du jeu des paramètres d'origine favorise largement le processus d'optimisation. Dans nos études, les ordres de grandeur des paramètres à optimiser sont souvent connus. Par exemple, le paramètre de Freundlich γ est généralement compris entre $0,5 \sim 0,9$ et D_{Cl} est compris entre de $10^{-14} \sim 10^{-12} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ [153]. Ici nous donnons ci-dessous un exemple sur cette méthode pour illustrer le fonctionnement de l'optimisation.

Nous cherchons ici les deux paramètres de Freundlich γ et μ . Dans ce cas, le simplex est à deux dimensions ($n = 2$), ce qui correspond géométriquement à un triangle. Notons que X désigne γ et Y représente μ .

Etape I : Proposition d'un domaine de départ pour les paramètres ciblés.

Pour chaque paramètre, on propose deux différentes valeurs (une minimale et une maximale) $X_0(1)$, $X_0(2)$ et $Y_0(1)$, $Y_0(2)$ avec un ordre de grandeur raisonnable selon des expériences. On fixe alors un domaine de départ $\{X_0\}$ et $\{Y_0\}$. Par exemple, $X_0(1) = 0,6$ et $X_0(2) = 0,9$ pour le paramètre de fixation de Freundlich γ :

$$\begin{cases} \{X_0\} = [X_0(1), X_0(2)] \\ \{Y_0\} = [Y_0(1), Y_0(2)] \end{cases} \quad (\text{B.1.1})$$

Etape II : Pré-traitement des coordonnées des sommets de départ $\{S_1\}$.

On calcule ensuite quatre valeurs uniformément réparties (géométriquement) dans le domaine de $\{X_0\}$:

$$\begin{cases} X_1(1) = X_0(1) \\ X_1(2) = X_0(1) + \frac{1}{3}(X_0(2) - X_0(1)) \\ X_1(3) = X_0(1) + \frac{2}{3}(X_0(2) - X_0(1)) \\ X_1(4) = X_0(2) \end{cases} \quad (\text{B.1.2})$$

De la même manière, on obtient les quatre valeurs uniformément réparties de $Y_1(1), Y_1(2), Y_1(3), Y_1(4)$ dans le domaine donné de $\{Y_0\}$.

Ensuite, on définit les coordonnées des sommets d'un quadrilatère (voir la figure B.1) :

$$\begin{cases} S(1) : (X_1(1), Y_1(1)) \\ S(2) : (X_1(2), Y_1(3)) \\ S(3) : (X_1(3), Y_1(2)) \\ S(4) : (X_1(4), Y_1(4)) \end{cases} \quad (\text{B.1.3})$$

où $S(i)$ (avec $i = 1,2,3,4$) représentent les quatre sommets de départ à partir desquels l'analyse d'inverse commence.

Etape III : Pré-traitement des coordonnées des premières séries de sommets $\{S\}$.

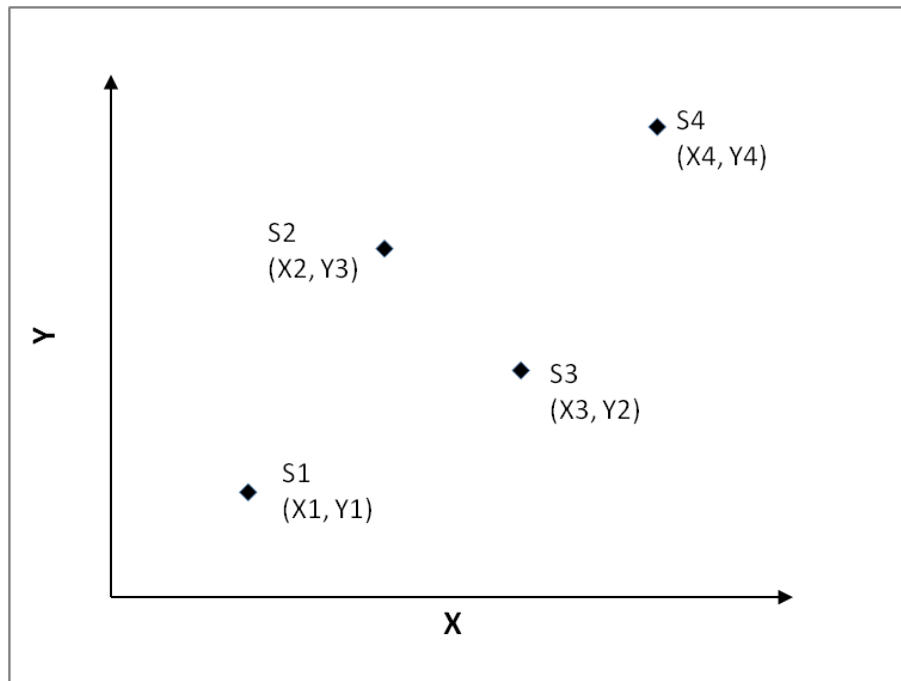
On lance le modèle en utilisant respectivement les coordonnées des quatre sommets pour obtenir les valeurs de la fonction objectif à chaque sommet :

$$g(i) = \mathcal{F}(S(i)) \text{ avec } i = 1,2,3,4 \quad (\text{B.1.4})$$

Parmi les quatre valeurs de $g(i)$, on identifie celle qui a la valeur la plus grande : $g(j) = \max\{g(i)\} (i \in \{1,2,3,4\})$, et le sommet correspondant $S(j)$ est abandonné.

Le triangle défini par les trois autres sommets est donc considéré comme le simplexe de départ.

Etape IV : Rechercher par la méthode de Nelder-Mead le sommet $S(X, Y)$ qui minimise $g(X, Y)$.

FIGURE B.1 – Initialisation des coordonnées des sommets (cas $n=2$).

La procédure d'optimisation (boucle de réflexion, d'expansion et de contraction) est détaillée dans l'annexe B. Le critère pour estimer que l'optimisation est atteinte est que la différence entre les résultats des deux boucles successives soit inférieure à 0,05 %. Après un nombre de boucles (généralement inférieur à 50), on peut obtenir un couple de valeur (X_p, Y_p) qui correspond à notre objectif de minimisation de $g(X, Y)$. Ces valeurs de X_p et Y_p est donc considérées comme les valeurs optimales pour les paramètres ciblées.

Les étapes I à IV représentent un cycle complet d'optimisation. Cependant, la valeur minimale de $g(S)$ pourrait correspondre à un minimum local au lieu d'être un minimum global dans le domaine de définition des paramètres ciblées. Plusieurs cycles allant des étapes I à IV en testant différents domaines de départ (en changeant les valeurs minimales et maximales des paramètres initiaux de l'étape I) sont alors nécessaires pour assurer une bonne optimisation.

B.2 Algorithme de Nelder-Mead pour trois variables

Un exemple d'application (extrait du programme développé qui est adapté à la plate-forme numérique de transport, en langage C) de l'algorithme de Nelder-Mead est présenté dans ce qui suit.

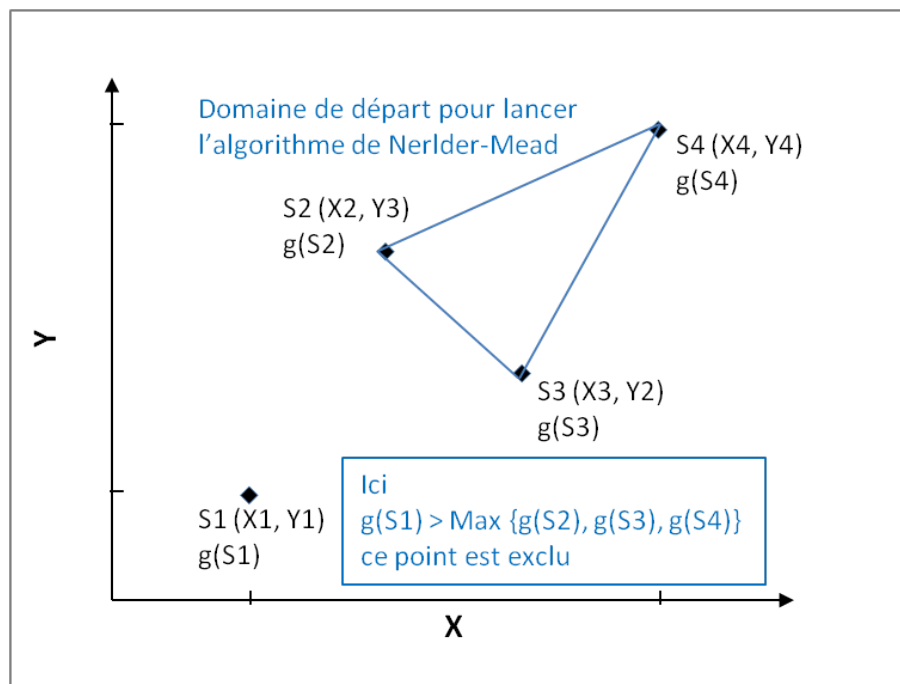


FIGURE B.2 – Initialisation et détermination du simplexe de départ.

Soit x , y , z trois paramètres indépendants pour un système, et la fonction d'objectif F dépend de ces paramètres pour un même temps. Pour chaque paramètre, quatre valeurs initiales de départs sont données. Le critère retenu pour sortir du cycle est que la différence entre les valeurs optimales trouvées par deux cycles successifs soit inférieure à 0,05 %.

```
//Begin of LOOP

//STEP ONE:

//Initialisation , the maximal number of loop is kmax
for (k=1;k<=kmax;k++){
stepone:
    xkold=xknew;
    ykold=yknew;
    zkold=zknew;

    xknew=x[0]+x[1]+x[2]+x[3];
    yknew=y[0]+y[1]+y[2]+y[3];
    zknew=z[0]+z[1]+z[2]+z[3];
//The condition to end the loop

    if ( fabs(1-xknew/xkold) < 0.0005){
        if ( fabs(1-yknew/ykold) < 0.0005){
```

```

        if (fabs(1-zknew/zkold)<0.0005){
            break; // break the loop
        }
    }
}
//Sorting
for (i=0; i<4; i++){
    for (j=i+1;j<4;j++){
        if (f[i]>f[j]){
            order=i;

            temp=f [ order ];
            f [ order]=f [ j ];
            f [ j]=temp;

            temp=x [ order ];
            x [ order]=x [ j ];
            x [ j]=temp;

            temp=y [ order ];
            y [ order]=y [ j ];
            y [ j]=temp;

            temp=z [ order ];
            z [ order]=z [ j ];
            z [ j]=temp;

        }
    }
}

//STEP TWO: calculate the initial mean of x and y
steptwo:
x_mean=(x[0]+x[1]+x[2])/3;
y_mean=(y[0]+y[1]+y[2])/3;
z_mean=(z[0]+z[1]+z[2])/3;

//STEP THREE: determinate the reflexion point
stepthree:
x_reflexion= 2*x_mean - x[3];
y_reflexion= 2*y_mean - y[3];
z_reflexion= 2*z_mean - z[3];
f_reflexion=F(x_reflexion , y_reflexion , z_reflexion );

//STEP FOUR: Expansion ( case 1: f(reflexion) < f(x0))
//expansion constant = 2

```

```
stepfour:
if (f_reflexion < f[0]){
    x_expansion=x_mean+2*(x_mean-x[3]);
    y_expansion=y_mean+2*(y_mean-y[3]);
    z_expansion=z_mean+2*(z_mean-z[3]);
    f_expansion=F(x_expansion , y_expansion , z_expansion );

    if (f_expansion < f_reflexion ){
        x[3]=x_expansion;
        y[3]=y_expansion;
        z[3]=z_expansion;
        f[3]=f_expansion;
    }

    else{
        x[3]=x_reflexion;
        y[3]=y_reflexion;
        z[3]=z_reflexion;
        f[3]=f_reflexion;
    }
}

//STEP FIVE: Contraction ( case 2: f(reflexion) > f(x2))
//contraction constant = 0.618

else if (f_reflexion > f[2]){
    x_contract=x[3]+0.618*(x_mean-x[3]);
    y_contract=y[3]+0.618*(y_mean-y[3]);
    z_contract=z[3]+0.618*(z_mean-z[3]);
    f_contract=F(x_contract , y_contract , z_contract );

    if (f_contract < f[3]){
        x[3]=x_contract;
        y[3]=y_contract;
        z[3]=z_contract;
        f[3]=f_contract;
    }
}

//STEP SIX: Reduction.
//f(contraction) > f(x3). The reduction constant = 0.618)

else{
    for (i=1;i<4;i++){
        x[i]=x[0]+0.618*(x[i]-x[0]);
        y[i]=y[0]+0.618*(y[i]-y[0]);
        z[i]=z[0]+0.618*(z[i]-z[0]);
        f[i]=F(x[i],y[i],z[i]);
    }
}
```

```
        }
    }
}

//FINAL STEP: contraction ( case 3: f(x0) > f(reflexion) > f(x2))
//to finish the contraction
    else{
        x[3]=x_reflexion;
        y[3]=y_reflexion;
        z[3]=z_reflexion;
        f[3]=f_reflexion;
    }
}
//the end of loop
```

End of loop

Annexe C

Evolution de la résistance mécanique à la compression des bétons étudiés au cours du temps

La résistance mécanique à la compression est une propriété de base pour un béton. Bien que cette résistance mécanique n'indique pas directement les propriétés de transfert, nous la considérons comme un indicateur de la qualité du béton pour estimer l'homogénéité des gâchées étudiées.

La résistance mécanique de béton augmente au cours du temps. Ceci est dû à la progression l'hydratation des grains de ciment. Des tests mécaniques ont donc été réalisés à trois échéances : 28 jours, 90 jours et 180 jours. Les résistances mécaniques à la compression des quatre bétons étudiés sont listées dans le tableau C.1 et sont comparées sur la figure (C.1).

Béton	M25	BO	M30CV	BOIII
28 jours	22,2	55,6	45,5	36,6
90 jours	26,8	59,6	56,4	37,2
180 jours	28,2	68,1	65,8	41,8

TABLE C.1 – Résistance mécanique [MPa] à la compression des bétons étudiés.

Il est connu que l'utilisation des cendres volantes peut améliorer les propriétés mécaniques du béton [5] [166] [74]. L'évolution de la résistance de M30CV est également notable. L'augmentation de la résistance de M30CV est de 44,6% entre 28 jours et 180 jours, contre 27,1% pour M25, 22,4% pour BO et 14,3% pour BOIII. Ceci peut être expliqué par l'activité pouzzolanique [71] [67] des cendres volantes et l'hydratation des laitiers, qui sont plus lentes que l'hydratation du clinker.

ANNEXE C. EVOLUTION DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE À LA COMPRESSION DES BÉTONS ÉTUDIÉS AU COURS DU TEMPS

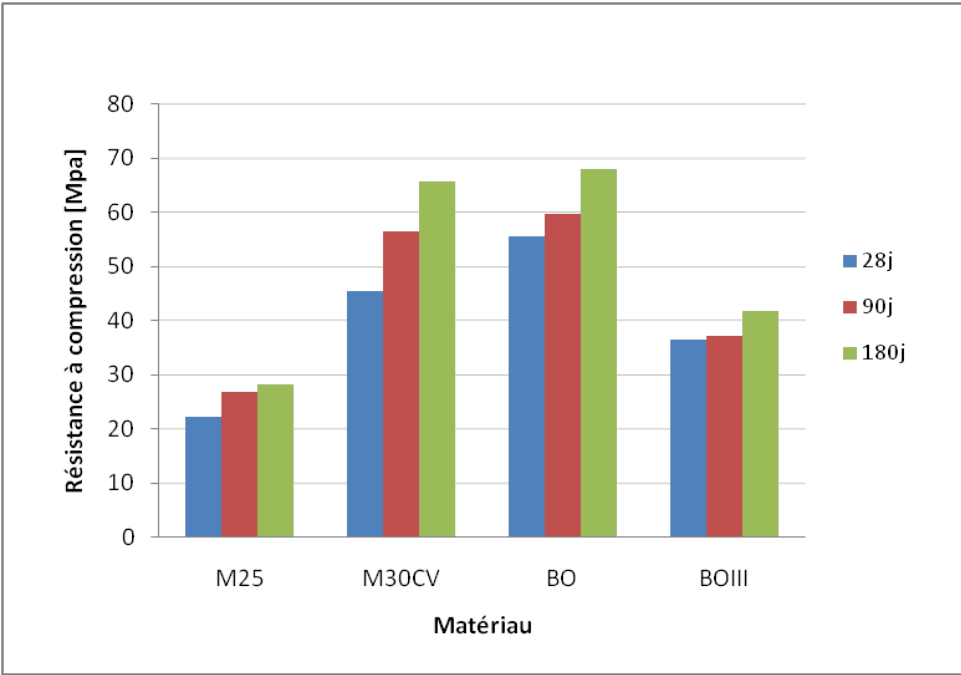


FIGURE C.1 – Résistance à la compression des quatre bétons : M25, BO, M30CV et BOIII

Annexe D

Mesure de la perméabilité apparente aux gaz K_a et détermination de la perméabilité intrinsèque K_g

La perméabilité caractérise un transfert de fluide sous un gradient de pression totale, selon la loi de Darcy.

La perméabilité aux gaz d'une éprouvette de béton dépend de la microstructure (porosité, connectivité, tortuosité etc.) du matériau, et également de l'état hydrique (taux de saturation) de l'éprouvette testée. En général, la perméabilité aux gaz augmente lorsque le taux de saturation diminue. Un séchage préalable des éprouvettes est nécessaire. Le taux de saturation a pu être déterminé en parallèle.

D.1 Protocole de mesure

La méthode Cembureau est utilisée pour mesurer la perméabilité apparente aux gaz. L'essai consiste à soumettre une éprouvette à une pression constante de gaz. La perméabilité apparente K_a (en $[m^2]$) est déterminée par la mesure du débit de gaz en régime permanent, voir l'équation (D.1.1) [113].

$$K_a = \frac{2Qp_{atm}Hv}{A(p^2 - p_{atm}^2)} \quad (D.1.1)$$

Q est le débit de gaz (O_2) [m^3s^{-1}], H et A sont respectivement l'épaisseur [m] et la surface [m^2] de l'éprouvette, v et la viscosité dynamique du gaz filtrant [$Pa.s$].



FIGURE D.1 – Mesure de la perméabilité aux gaz

p et p_{atm} sont la pression d'entrée et la pression atmosphère de sortie du gaz.

Les bétons étudiés sont le béton M30CV et BOIII. Pour chaque matériau, trois éprouvettes sont testées. Les corps d'épreuve sont des cylindres de 11 [cm] de diamètre et 5 [cm] de hauteur.

L'essai est réalisé conformément à la méthode d'essai No.58 [35], selon les étapes suivantes :

1) Saturation sous vide des corps d'épreuve pendant 72 heures en présence de l'eau distillée.

2) Enrobage de la face latérale des corps d'épreuve avec du papier d'aluminium autocollant et mesure de la masse de l'éprouvette enrobée (M_{enr}).

3) Séchage des éprouvettes dans une étuve dont la température est constante et fixée à 80 ± 5 °C.

4) Mesure de la masse (M_x) et de la perméabilité apparente ($K_{a,x}$) des éprouvettes aux échéances de $x = 2$ jours, 3 jours, 7 jours, 14 jours, 21 jours, et 28 jours après séchage. A chaque échéance, 3 mesures sous les pressions de 3 bars, 5 bars et 6 bars sont réalisées.

5) Séchage des éprouvettes à 105 ± 5 °C jusqu'à ce que la masse soit constante (M_{sec}) (la différence entre deux pesées successives doit être inférieure à 0,05%). Mesure de la perméabilité apparente à l'état sec. Trois mesures sous les pressions de 3 bars, 5 bars et 6 bars sont réalisées.

D.2 Résultats et analyses

Calcul de la perméabilité intrinsèque au gaz des bétons secs

La perméabilité intrinsèque aux gaz est déterminée par la méthode de Klinkenberg [113], selon laquelle l'augmentation de la pression (tend vers l'infini) conduit à introduire un terme de K_a tendant vers 0 (le $K_{g,int}$). (cf. l'équation (D.2.1)).

$$K_a = K_{g,int} \left(1 + \frac{\beta}{p} \right) \quad (D.2.1)$$

où K_{int} est la perméabilité intrinsèque, β est le coefficient de Klinkenberg [Pa], et p est la pression d'entrée [Pa].

Nous traçons donc l'évolution de K_a en fonction de $1/p$ pour déterminer $K_{g,int}$ qui correspond à la valeur de K_a à $1/p = 0$.

Ici, nous donnons un exemple pour la détermination de $K_{g,int}$ de BOIII et de M30CV après séchage à 105 °C.

Les valeurs de K_a mesurées à différentes pressions pour les éprouvettes de BOIII et M30CV sont listées dans les tableaux D.1 et D.2. Les déterminations de K_{int} pour les deux bétons sont illustrées sur les figures D.2 et D.3.

$K_a(p \text{ entrée})$	$1/p$ [1/Pa]	BOIII-1	BOIII-2	BOIII-3	Moyenne
$K_a(p = 3 \text{ bars})$	$5,00 \times 10^{-6}$	667	664	377	569
$K_a(p = 5 \text{ bars})$	$3,33 \times 10^{-6}$	501	469	291	420
$K_a(p = 6 \text{ bars})$	$2,86 \times 10^{-6}$	464	429	260	384
K_g intrinsèque		186.9	103.4	107.3	132.5

Unité : 10^{-18} m^2

TABLE D.1 – Calcul de la perméabilité intrinsèque aux gaz pour le béton BOIII après séchage à 105°C

La valeur moyenne de $K_{g,int}$ à l'état sec se trouve à $128,2 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ pour M30CV et $132,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ pour BOIII.

ANNEXE D. MESURE DE LA PERMÉABILITÉ APPARENTE AUX GAZ K_A ET DÉTERMINATION DE LA PERMÉABILITÉ INTRINSÈQUE K_G

$K_a(p \text{ entrée})$	$1/p$ [1/Pa]	M30CV-1	M30CV-2	M30CV-3	Moyenne
$K_a(p = 3 \text{ bars})$	$5,00 \times 10^{-6}$	147	501	1449	699
$K_a(p = 5 \text{ bars})$	$3,33 \times 10^{-6}$	105	377	1025	502
$K_a(p = 6 \text{ bars})$	$2,86 \times 10^{-6}$	96	356	923	458
K_g intrinsèque		25,5	151,4	207,7	128,2

Unité : 10^{-18} m^2

TABLE D.2 – Calcul de la perméabilité intrinsèque aux gaz pour le béton M30CV après séchage à 105°C

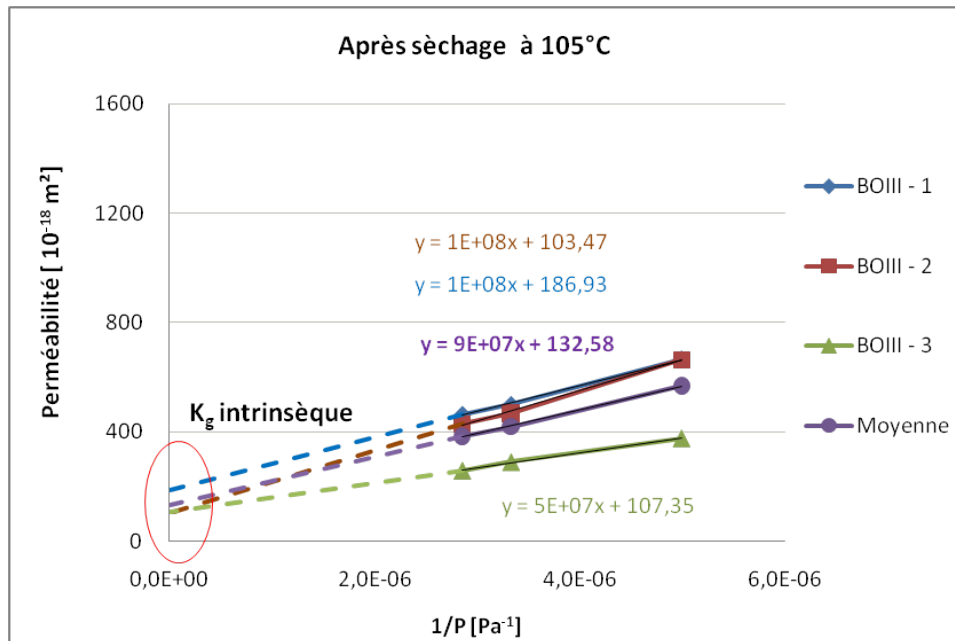


FIGURE D.2 – Perméabilité aux gaz intrinsèque pour le béton BOIII après séchage à 105°C

D.2.1 Evolution de la perméabilité au gaz en fonction du taux de saturation de matériau

Après avoir mesuré la masse sèche des éprouvettes M_{sec} , nous pouvons aussi déduire le taux de saturation des éprouvettes à chaque échéance de mesure par l'équation (D.2.2) :

$$S_l(x) = (M_x - M_{sec}) / (M_{env} - M_{sec}). \quad (\text{D.2.2})$$

Le calcul décrit ci-dessus est réalisé ensuite pour chaque échéance de mesure (avec différent S_l). Sur les figures D.4 et D.5, les résultats de $K_{g,int}$ sont exprimés en fonction du taux de saturation moyen du matériau à différents états de saturation.

ANNEXE D. MESURE DE LA PERMÉABILITÉ APPARENTE AUX GAZ K_A ET DÉTERMINATION DE LA PERMÉABILITÉ INTRINSÈQUE K_G

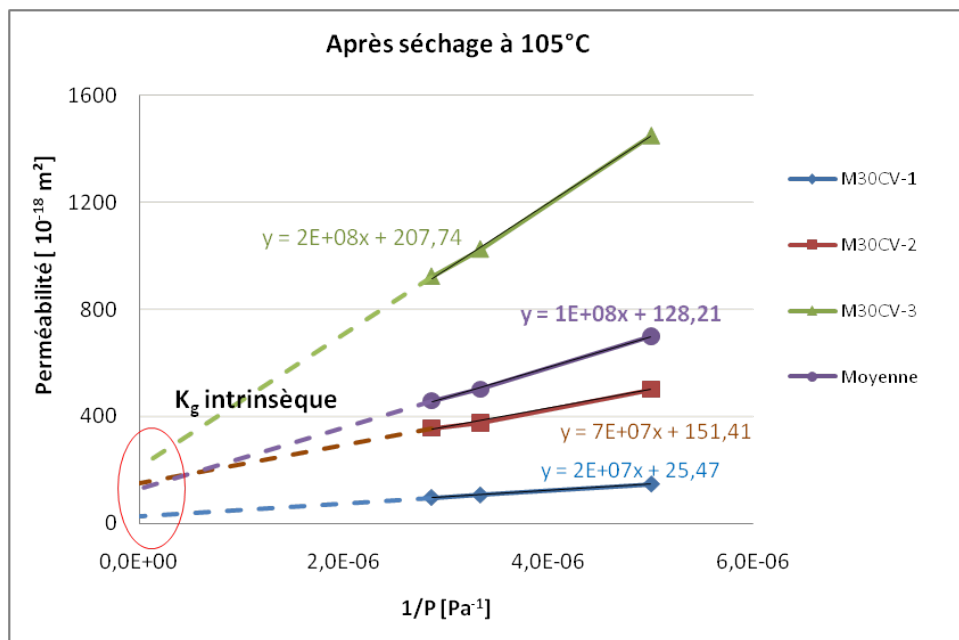


FIGURE D.3 – Perméabilité aux gaz intrinsèque de M30CV après séchage à 105°C.

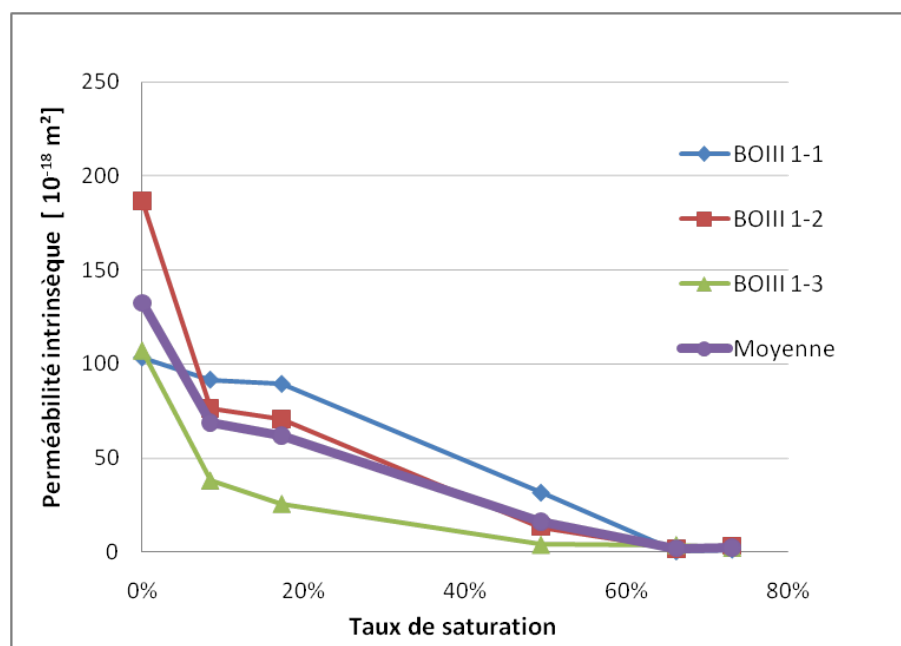


FIGURE D.4 – Perméabilité aux gaz intrinsèque en fonction du taux de saturation pour le béton BOIII

Les valeurs de la perméabilité n'évoluent pas linéairement en fonction du taux de saturation. Une variabilité existe pour les trois éprouvettes de M30CV et de BOIII. Ce genre d'incertitudes doit être pris en compte dans une approche probabiliste de prédiction.

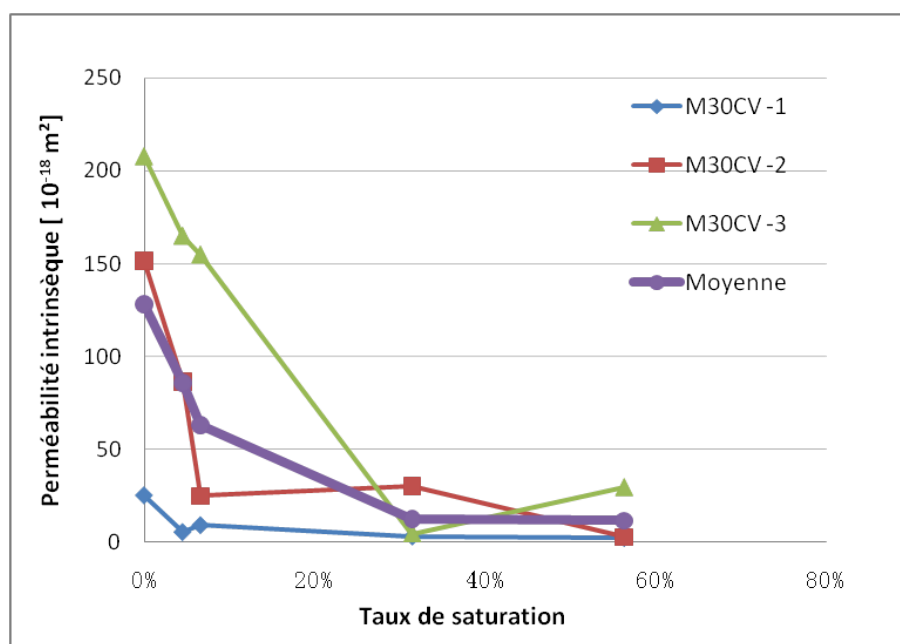


FIGURE D.5 – Perméabilité aux gaz intrinsèque en fonction du taux de saturation pour le béton M30CV

Annexe E

Protocole pour le dosage des chlorures totaux et libres

E.1 Mise en solution de chlorures totaux

Le mode opératoire pour mettre en solution des chlorures totaux [35] est décrit ci-dessous :

1) Prélever 5 g de poudre ($\leq 0,315$ mm, masse déterminée à 1 mg près), soit M_{pe} . Introduire ce prélèvement dans un bécher de 250 mL.

2) Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée.

3) Mettre la poudre en suspension en plaçant le bécher sur une plaque d'agitation magnétique pendant 2 minutes.

4) Ajouter ensuite 100 mL d'acide nitrique dilué obtenu en versant 20 mL d'acide HNO_3 concentré dans 80 mL d'eau déminéralisée.

5) Maintenir l'agitation pendant 30 minutes.

6) Filtrer la solution, rincer soigneusement avec de l'eau déminéralisée et compléter le filtrat jusqu'à 250 mL V_{fiolle} dans une fiole jaugée.

E.2 Mise en solution de chlorures libres

Le mode opératoire pour mettre en solution des chlorures libres est décrit comme ce qui suit :

1) Prélever 5 g de poudre ($\leq 0,315$ mm, masse déterminée à 1 mg près) soit M_{pe} .

Introduire ce prélèvement dans un bécher de 250 mL.

2) Ajouter 200 mL d'eau déminéralisée et placer le bécher sur une plaque d'agitation magnétique pendant 3 minutes.

3) Filtrer la solution.

4) Ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré pour acidifier le milieu afin de stabiliser les chlorures en solution.

5) Compléter le filtrat avec de l'eau déminéralisée jusqu'à 250 mL V_{fiolle} dans une fiole jaugée.

Les figures E.1 et E.2 illustrent les dispositifs pour le grignotage et la filtration des solutions après l'attaque à l'eau ou après l'attaque à l'acide [33].



FIGURE E.1 – Grignotage des éprouvettes issus des essais de diffusion.

E.3 Dosage des chlorures extraits

Le dosage est effectué à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent par titrage potentiométrique.

Avant de réaliser le dosage, il faut étalonner la solution titrée. Nous déterminons d'abord la concentration exacte de la solution de nitrate d'argent (C_{Ag} , en [mol/L]) par dosage de 5 mL (V_{HCl}) d'acide chlorhydrique à 0,001 mol/L (C_{HCl}) dans 50 mL



FIGURE E.2 – Filtration des solutions après l’attaque à l’eau et l’attaque à l’acide.

d’eau déminéralisée. Notons V_t le volume de nitrate d’argent ajouté [mL].

La concentration exacte de la solution AgNO_3 est calculé par la formule suivante :

$$C_{Ag} = C_{HCl} \times \frac{V_{HCl}}{V_t} \quad (\text{E.3.1})$$

Pour doser les chlorures extraits, on prélève à la pipette 50 mL du filtrat et on verse ce volume (soit V_p) dans un bécher. Les chlorures sont ensuite titrés par la solution de nitrate d’argent (soit V_e le volume de nitrate d’argent ajouté) par un dispositif de titrage potentiométrique.

La teneur en chlorures (exprimée en gramme) pour 100 g d’échantillon (béton) est donnée par la relation :

$$C_{Cl} = 100 \times 35,5 \times C_{Ag} \times V_e \times 10^{-3} \times \frac{1}{M_{pe}} \times \frac{V_{fiolle}}{V_p} \quad (\text{E.3.2})$$

où C_{Cl} est la teneur en chlorures dans l’échantillon [g Cl/ 100 g béton].

Annexe F

Estimation de la durée de vie d'un élément en béton armé à partir du coefficient apparent de diffusion

La durée de vie d'une structure en béton armé vis-à-vis des attaques environnementales pourrait être estimée à partir du coefficient apparent de diffusion D_{app} , par une méthode basée sur la deuxième loi de Fick ([44]).

Nous reprenons l'exemple donné dans la section 4.4, où la durée de vie d'un ouvrage a été estimée à partir des profils de concentration en chlorures dans les éléments en béton armé (M120FS) sur site ayant subi des cycles de marées.

Nous utilisons la fonction "ERF" (cf. section 4.1.3) pour réaliser cette étude. Cette méthode ne comporte que trois variables : le coefficient de diffusion apparent D_{app} , la concentration en chlorures totaux en surface C_{stot} , et le temps t . Avec les hypothèses que D_{app} et C_{stot} sont constants au cours du temps, les profils de chlorures à différentes durées d'exposition peuvent être obtenus en changeant juste le temps t .

Selon la méthode décrite dans la section 4.1.3, nous pouvons déterminer D_{app} et C_{stot} à partir du profil *in situ* à 4 ans. Les résultats de fittage sont $D_{app} = 1,28 \times 10^{-13}$ [m²/s] et $C_{stot} = 0,3042$ [g Cl/100g béton]. Les profils de chlorures totaux à différentes durées sont ensuite calculés en utilisant les mêmes valeurs de D_{app} et C_{stot} . Les résultats sont illustrés à la figure (F.1). Les profils numériques à 2 ans et à 10 ans sont cohérents avec les points expérimentaux, ce qui montre la validité et l'efficacité de ce type d'outil prédictif.

Pour M120FS, le critère de corrosion des armatures (initié par les chlorures) est $m_{Cl,tot} = 0,4\%$ m_{ciment} , ce qui correspond à 0,0768 [g Cl/100g béton]. La durée de service correspond au temps pour lequel la concentration en chlorures totaux a atteint le seuil de corrosion à la profondeur $x = 0,05$ m. La durée de vie est alors de 237 ans. Cette durée de service est en effet surestimée, puisque nous n'avons pas

ANNEXE F. ESTIMATION DE LA DURÉE DE VIE D'UN ÉLÉMENT EN BÉTON ARMÉ À PARTIR DU COEFFICIENT APPARENT DE DIFFUSION

pris en compte l'augmentation de $C_{s_{tot}}$ au cours du temps.

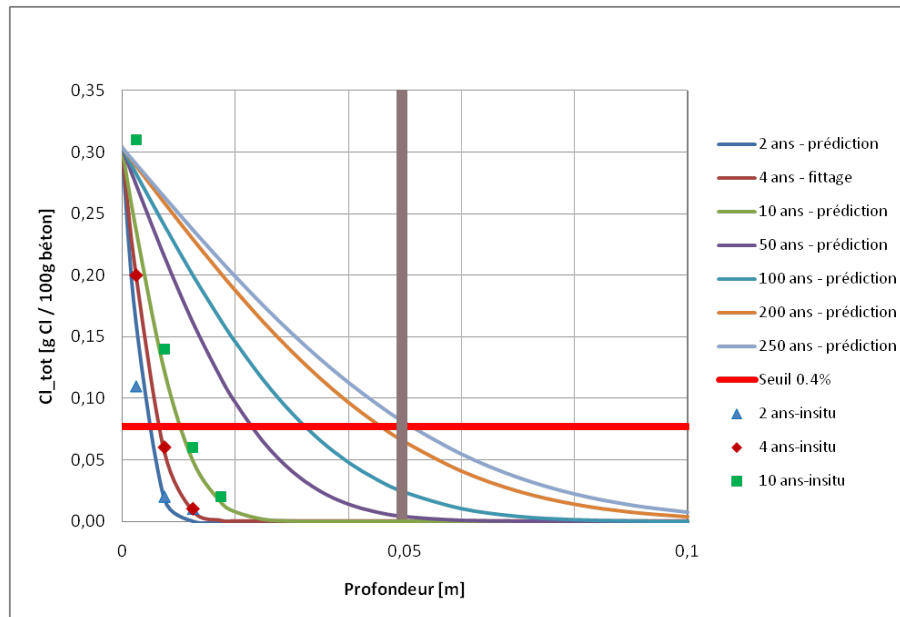


FIGURE F.1 – Prédiction des profils en chlorures totaux et détermination de la durée de vie d'un ouvrage à base du béton M120FS à partir des valeurs de D_{app} et $C_{s_{tot}}$ grâce au profil obtenu après 4 ans d'exposition. Utilisation du modèle ERF basé sur la second loi de Fick.

Annexe G

Principe de la gammadensimétrie

Le transport de l'eau liquide dans un béton peut être surveillé et mesuré quantitativement par gammadensimétrie [167] [168] [169] (voire la figure G.1).



FIGURE G.1 – Le dispositif de gammadensimétrie à l'IFSTTAR.

Cette technique est basée sur l'absorption par la matière des rayons gamma émis par une source radioactive de Césium 137. Cette absorption est décrite par loi de Beer-Lambert :

$$N = N_0 e^{-\rho\mu l} \quad (\text{G.0.1})$$

N_0 et N sont respectivement le nombre de photons incidents dans l'air et le nombre de photons ayant traversé l'éprouvette d'épaisseur l [cm] et de masse volumique ρ [g.cm⁻³]. μ est le coefficient d'absorption massique caractéristique du matériau [m².g⁻¹].

Connaissant μ et l , et en mesurant N_0 et N , il est possible d'obtenir la densité du matériau :

$$\rho\mu l = -\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) \quad (\text{G.0.2})$$

Le coefficient d'absorption massique d'un matériau dépend du coefficient d'absorption massique élémentaire de ses constituants. A partir de la formulation d'un béton, le coefficient d'absorption pour ce béton μ_{ini} peut être calculé. Pour le béton M25, $\mu_{ini} = 0,0776 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [17].

On désigne par ρ_s la masse volumique après séchage à 105°C et ρ_E la masse volumique de l'eau. ρ est la masse volumique à un instant quelconque. ρ dépend de la porosité ϕ et du taux de saturation S_l :

$$\mu\rho = \mu_s\rho_s(1 - \phi) + \rho_E\phi S_l \quad (\text{G.0.3})$$

L'équation (G.0.2) peut donc être écrite comme :

$$[\rho_s\mu_s(1 - \phi) + \rho_E\mu_E\phi S_l] l = -\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) \quad (\text{G.0.4})$$

Pendant le processus de mouillage ou de séchage d'une éprouvette, ρ_s , μ_s et ϕ restent constants tandis que le taux de saturation varie en fonction de la quantité d'eau présente dans les pores. Entre deux mesures (1 et 2) nous avons donc :

$$(\phi S_{l,1} - \phi S_{l,2}) \rho_E \mu_E l = -\ln\left(\frac{N(S_{l,1})}{N_{0,1}}\right) + \ln\left(\frac{N(S_{l,2})}{N_{0,2}}\right) \quad (\text{G.0.5})$$

La variation de la quantité d'eau entre les deux états $S_{l,1}$ et $S_{l,2}$ peut être exprimée comme suit :

$$\phi(S_{l,1} - S_{l,2}) = \frac{1}{\rho_E \mu_E l} \ln \left[\frac{N_{0,1} N(S_{l,2})}{N_{0,2} N(S_{l,1})} \right] \quad (\text{G.0.6})$$

Selon l'équation (G.0.6), ϕ peut être donc obtenue par des mesures sur état saturé ($S_{l,1} = 1$) et sur état sec ($S_{l,1} \approx 0$).

De plus, si ϕ et le taux de saturation initial $S_{l,1}$ sont connus, nous pouvons déduire la valeur du taux de saturation $S_{l,2}$.

Title

Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés

ISBN :