HAL
open science

Étude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers

Phu Tho Nguyen

To cite this version:

Phu Tho Nguyen. Étude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers. Génie civil. Université de La Rochelle, 2014. Français. NNT : 2014LAROS004 . tel-01174990

HAL Id: tel-01174990

https://theses.hal.science/tel-01174990

Submitted on 10 Jul 2015

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 DE LA ROCHELLE

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement - LaSIE

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Présentée par

Phu Tho NGUYEN

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Spécialité : Génie Civil

Étude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : Prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers

---

Thèse dirigée par Ouali AMIRI

Soutenance le 10/01/2014

Composition du Jury :

W. PRINCE	Professeur, INSA Rennes	Rapporteur
F. BENBOUDJEMA	Maître de conférences, HDR, ENS Cachan	Rapporteur
F. WITTMANN	Professeur émérite, Ecole Polytechnique de Zurich	Examinateur
A. KHELIDJ	Professeur, Université de Nantes	Examinateur
K. AIT-MOKHTAR	Professeur, Université de La Rochelle	Examinateur
L. BARNES	Directrice de Recherches, VICAT (France)	Examinatrice
O. AMIRI	Professeur, Université de Nantes	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord la région Poitou-Charentes pour son soutien financier qui m'a permis d'effectuer cette thèse en toute sérénité.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, LaSIE. Je voudrais remercier tout d'abord son directeur M. Karim Aït-Mokhtar, pour son accueil et l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail en acceptant de participer au jury.

Mes sincères remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, M. Ouali AMIRI, Professeur à l'Université de Nantes, pour la qualité de l'encadrement scientifique, la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse et aussi pour tous les conseils précieux et orientations qu'il a bien voulu me donner qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

Je remercie M. Farid. BENBOUDJEMA, Maître de conférences, (HDR), à l'ENS de Cachan.et M. William PRINCE, Professeur, INSA Rennes, pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Mes remerciements vont aussi au Professeur Emérite Folker Wittmann de L'école Polytechnique de Lausanne qui a présidé le Jury ainsi qu'au Professeur Abdelhafid Khelidj à l'université de Nantes qui a accepté d'examiner mon travail.

Je remercie M. Rafik Belarbi, M. Philippe Turcry et les techniciens M. Jacques Dupin, Mme. Armelle Nouviaire, M. Antony Gelicus qui me sont venus en aide pendant mes travaux expérimentaux.

Un grand merci à tous les membres du LaSIE, en particulier M. Mohammed Yacine Ferroukhi, M. Rabah Djedjig, M. Nabil Issaadi, M. Diatto Kevin Namoulniara pour leur ami et pour les bons moments que l'on a pu passer ensemble.

Enfin, je passe une dédicace spéciale à toute ma famille au Vietnam qui m'a sans cesse soutenu pendant la thèse. Une grande gratitude envers mes parents, mon frère et ma belle-sœur qui m'ont aidé financièrement lorsque je suis venu en France pour poursuivre mes études. Sans eux je n'aurais pas pu arriver jusque-là.

Résumé

La corrosion des aciers dans les ouvrages en béton armé due aux chlorures est l'une des principales causes de dégradation des constructions notamment en façade maritime. La prédiction de la durée de vie des constructions vis-à-vis de cette pathologie, nécessite la compréhension des principaux mécanismes liés au transfert de chlorures surtout dans les matériaux insaturés (soumis au marnage ou au brouillard salin). Pour améliorer les travaux qui existent dans la littérature sur le sujet, les principaux objectifs de cette thèse sont :

- La caractérisation expérimentale du phénomène de double couche électrique (DCE) et l'étude de son influence sur le transfert ionique,
- L'étude des effets de la température et de l'hystérésis (sorption-désorption) sur le profil de chlorures,
- L'étude du couplage entre corrosion des aciers et transfert des chlorures.

Pour atteindre ces objectifs, le travail est divisé en quatre parties.

La première est consacrée à l'approche théorique du problème pour établir les équations permettant de décrire le couplage entre transferts ionique et hygrothermique dans les matériaux insaturés. La prise en compte de la DCE est également explicitée.

La deuxième partie est expérimentale, elle est réalisée sur des éco-bétons fabriqués à base de laitier et de cendres volantes. Elle consiste à quantifier les paramètres d'entrée du modèle identifiés lors de la première partie. Il s'agit : de la porosité, de la perméabilité aux gaz, du coefficient de diffusion d'ions chlorures, de la distribution porale, des isothermes d'interactions chimiques et des isothermes de sorption-désorption et du potentiel Zeta caractérisant la DCE.

Dans la troisième partie, les équations de transfert traduisant le modèle sont résolues numériquement. L'étude de sensibilité du modèle via à vis de la DCE, de la température, de la perméabilité à l'eau est réalisée. Une confrontation des résultats du modèle (profil de chlorures) avec des résultats expérimentaux obtenus en situation de marnage a permis de montrer l'intérêt de considérer l'hystérésis des courbes de sorption-désorption. Quant à l'effet de la DCE il se manifeste pour potentiel Zeta dépassant 25mV.

La dernière partie concerne l'étude du couplage entre transfert de chlorures et corrosion des aciers. Les estimations de la durée d'incubation, de la perte de section d'acier, les temps requis pour l'apparition des premières fissures et l'éclatement du béton d'enrobage ont été réalisées. Nous avons montré que l'utilisation de la loi de Fick peut sous-estimer ces grandeurs.

Mots clés : Chlorure, Matériaux cimentaires, Eco-bétons, Milieux insaturés, Diffusion, Convection, Double couche électrique, Température, Isotherme, Hystérésis, Volumes finis.

Abstract

The corrosion of steels in the reinforced concrete structures caused by chlorides is one of the main causes of degradation of the constructions in particular in maritime facade. The prediction of the service life of the constructions towards this pathology requires the understanding of the main mechanisms relating to the chlorides transport especially in the unsaturated materials submitted to the tide or to the salt spray. To improve the works of the literature, the main objectives which should be accomplished are:

- To study the experimental characterization of the electrical double layer (EDL) and to study its influence on the ionic transport;
- To research on the temperature effect and the hysteresis effect on the chloride profile;
- To examine chloride transfer coupled with corrosion of reinforcement.

To reach these objectives, the work is divided into four parts. The first one is dedicated to the theoretical approach of the problem to establish the equations allowing describing the coupling between ionic and hygrothermal transfer to the unsaturated materials. The consideration of the EDL is also clarified.

The second part is dedicated to experiments. It is realized on eco-concretes made on base of slag and fly ash. It consists in quantifying the inputs of the model identified during the first part such as: porosity, gas permeability, chloride diffusion coefficients, pore size distribution, chemical interactions, isotherms of sorption-desorption and the Zeta potential characterizing the EDL.

In the third part, the transfer equations translating to the model are numerically resolved. The study of model sensibility according to EDL, the temperature, the water permeability is performed. A comparison between the numerical results (chloride profile) obtained with the model with experimental ones obtained in the case of tidal zone allowed shows the interest to consider the hysteresis effects. Also, it is shown that The EDL effect is significant beyond Zeta potential of 25mV.

The last part concerns the study of the coupling between chloride transfer and corrosion of steels. The estimations of the duration of incubation, the loss of section of steel, the times required to reach cover cracking were examined. The result showed that the use of the law of Fick can underestimate these parameters.

Keywords: Chloride, Concrete, Eco-concrete, unsaturated medium, Diffusion, Advection, Electrical field, Electrical double layer, Multi-species, Temperature, Diffusion coefficient, Isotherm, Hysteresis, Finite volumes.

Table des matières

Introduction générale ---------- **23**

Chapitre 1 - État de l'art sur le transfert des chlorures dans les matériaux cimentaires ---------- **27**

1.1 Introduction ---------- 27
1.2 Propriétés fondamentales du béton liées au liant ---------- 27
1.2.1 Ciment ---------- 27
1.2.2 Additions minérales ---------- 30
1.3 Porosité et distribution d'eau dans les matériaux cimentaires ---------- 32
1.3.1 Porosité et distribution porale du béton ---------- 32
1.3.2 Distribution de l'eau dans un matériau cimentaire ---------- 33
1.3.3 Différents types d'ions chlorure dans les matériaux cimentaires ---------- 34
1.4 Analyse des travaux sur le transfert de chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés ---------- 36
1.4.1 Travaux de Pérez ---------- 36
1.4.2 Travaux de Samson ---------- 38
1.4.3 Travaux de Nguyen ---------- 42
1.4.4 Travaux de Sleiman ---------- 42
1.4.5 Travaux de Ben Fraj ---------- 44
1.4.6 Travaux de Bastidas ---------- 46
1.4.7 Travaux de Friedmann ---------- 49
1.4.8 Travaux de Hocine ---------- 51
1.5 Conclusion ---------- 53

Chapitre 2 - Étude du transfert couplé hydro-ionique dans les matériaux cimentaires insaturés ---------- **55**

2.1 Introduction ---------- 55
2.2 Étude du transfert d'humidité et de chaleur ---------- 56
2.2.1 Hypothèses générales adoptées ---------- 56
2.2.2 Transport de l'eau liquide ---------- 57

2.2.3 Transfert de vapeur d'eau ---------- 59
2.2.4 Équation de transfert hydrique : eau + vapeur d'eau ---------- 63
2.2.5 Transfert de chaleur dans les matériaux cimentaires ---------- 64
2.3 Récapitulation des équations traduisant les transferts hydrique et de chaleur. ---------- 67
2.4 Facteurs influençant les transferts hydriques ---------- 68
2.4.1 Perméabilité intrinsèque à l'eau ---------- 68
2.4.2 Perméabilité relative à l'eau ---------- 68
2.4.3 Résistance au gaz ---------- 69
2.4.4 Diffusion de vapeur d'eau dans l'air ---------- 70
2.4.5 Synthèse ---------- 70
2.5 Transfert ionique dans un milieu insaturé non isotherme ---------- 71
2.6 Transfert ionique dans un milieu insaturé dans un cas isotherme ---------- 72
2.6.1 Effet de la Double Couche Électrique (DCE) ---------- 72
2.6.2 Potentiel électrique dans un cas de deux parois parallèle ---------- 74
2.6.3 Distribution des grandeurs électriques dans une section droite d'un pore ---------- 76
2.6.4 Étude de transfert ionique à l'échelle macroscopique ---------- 83
2.6.5 Détermination des paramètres liés au transfert ionique ---------- 91
2.7 Conclusion ---------- 97

Chapitre 3 - Protocoles de mesures et choix des matériaux ---------- 99

3.1 Introduction ---------- 99
3.2 Choix des matériaux ---------- 99
3.2.1 Ciment ---------- 99
3.2.2 Granulats ---------- 100
3.2.3 Laitiers de haut fourneau et cendre volante ---------- 100
3.2.4 Adjuvants ---------- 101
3.3 Composition des bétons étudiés ---------- 101
3.4 Propriétés mécaniques des bétons ---------- 102
3.5 Caractérisation des propriétés de transfert ---------- 103
3.5.1 Perméabilité à l'air ---------- 103
3.5.2 Porosité à l'eau ---------- 105
3.5.3 Porosimétrie au mercure ---------- 106
3.5.4 Isotherme sorption-désorption ---------- 108

3.5.5 Isotherme d'interaction d'ions chlorures avec la matrice cimentaire ---------- 113
3.5.6 Potentiel Zeta---------- 116
3.5.7 Test d'électrodiffusion : migration---------- 119
3.6 Synthèse des résultats expérimentaux ---------- 123
3.7 Conclusion---------- 124

Chapitre 4 - Simulation numérique et validation expérimentale du modèle en situation de marnage ---------- 125

4.1 Introduction---------- 125
4.2 Résolution numérique des équations de transfert ionique ---------- 125
4.2.1 Choix de la méthode numérique---------- 125
4.2.2 Procédure de résolution---------- 126
4.3 Effet de l'influence de la double couche électrique sur le profil d'ions chlorures --- 132
4.3.1 Étude du cas d'humidification---------- 132
4.3.2 Étude du cas de séchage ---------- 142
4.3.3 Étude de l'influence de la température pendant le cycle de l'humidification--- 145
4.3.4 Étude de l'effet de la température en cours de séchage---------- 151
4.4 Simulation du profil de chlorure lors des cycles ---------- 154
4.4.1 Description du modèle---------- 154
4.4.2 Résultats de simulation ---------- 155
4.5 Validation expérimentale du modèle ---------- 160
4.5.1 Procédure expérimentale des essais de marnage---------- 160
4.5.2 Confrontation des résultats numériques avec les résultats expérimentaux------ 162
4.6 Conclusion---------- 164

Chapitre 5 - Étude du couplage entre transfert de chlorures et corrosion - des aciers---------- 167

5.1 Introduction---------- 167
5.2 Quantification des paramètres liés à la corrosion ---------- 168
5.2.1 Estimation du flux d'oxygène consommé et de la rouille produite ---------- 168
5.2.2 Estimation de l'expansion de la rouille et la perte de section de l'acier--------- 170
5.2.3 Estimation de l'état de contrainte au niveau de l'enrobage ---------- 173

5.2.4 Temps requis pour l'apparition de la première fissure et l'éclatement de l'enrobage ---------- 175
5.2.5 Modélisation du courant de corrosion ---------- 177
5.3 Détermination de la concentration critique ---------- 181
5.4 Simulation numérique des paramètres de durabilité ---------- 183
5.4.1 Couplage de la corrosion avec le transfert de chlorures ---------- 183
5.4.2 Effet de la DCE sur la corrosion ---------- 186
5.4.3 Effet de la température sur la corrosion ---------- 188
5.4.4 Effet de l'état hydrique sur la corrosion ---------- 189
5.4.5 Comparaison du modèle complet avec la loi de Fick en vue d'une prédiction de la corrosion ---------- 191
5.4.6 Sensibilité du modèle de transfert à la perméabilité à l'eau ---------- 193
5.4.7 Estimation des temps requis pour la rupture du béton d'enrobage ---------- 194
5.5 Conclusion ---------- 197

Conclusions générales et perspectives ---------- 199

Annexe ---------- 205

Bibliographie ---------- 215

Table des figures

Chapitre 1

Figure 1. 1 Image du clinker en microscopie optique 29

Figure 1. 2 Vue au microscope électrique à balayage (MEB) de la structure d'une matrice cimentaire 29

Figure 1. 3 Porosité à différentes échelles 33

Figure 1. 4 Influence de la durée d'exposition sur le profil de chlorure 38

Figure 1. 5 Influence de la température sur le profil de chlorure 38

Figure 1. 6 Profil d'ions chlorures après 100 jours d'exposition à différentes températures 41

Figure 1. 7 Influences de la pression de gaz sur le degré de saturation et la concentration en ions chlorures 44

Figure 1. 8 Comparaison entre le profil d'ions chlorures totaux expérimental et simulé pour le béton B15 après 7 mois et demi dans le simulateur (222 cycles) 44

Figure 1. 9 Schéma technique du simulateur de marnage 45

Figure 1. 10 Confrontation des résultats expérimentaux avec les résultats obtenus avec la loi de Fick 45

Figure 1. 11 Variation des paramètres climatiques (température et humidité relative) dans une année 47

Figure 1. 12 Modèle de température prenant en compte le changement climatique 48

Figure 1. 13 Influence de l'emplacement d'un ouvrage par rapport à la mer sur la probabilité d'initiation à la corrosion 49

Figure 1. 14 Comparaison de la densité de courant calculée avec des résultats expérimentaux pour des mortiers 51

Figure 1. 15 Électrophorèse laser Doppler 52

Figure 1. 16 Influence du NaCl sur l'évolution du potentiel Zeta de la pâte de ciment en fonction du temps 52

Figure 1. 17 Densité de courant électrique simulée en fonction du temps 53

Chapitre 2

Figure 2. 1 Schématisation d'un volume élémentaire représentatif (VER) 57
Figure 2. 2 Formation de double couche électrique 74
Figure 2. 3 Schéma de DCE pour le modèle Grahame 74
Figure 2. 4 Illustration du schéma d'un pore 75
Figure 2. 5 Schéma simplifié de l'effet de DCE dans une section d'un pore 76
Figure 2. 6 Évolution du potentiel électrique en fonction d'espace x 81
Figure 2. 7 Évolution du potentiel électrique dans une section du pore 82
Figure 2. 8 Validation du modèle de Lin et Lee 96

Chapitre 3

Figure 3.1 Propriétés mécaniques des bétons ---------- 102
Figure 3.2 Schéma de fonctionnement du dispositif de mesure de perméabilité -------- 103
Figure 3.3 Valeur de la porosité et de la masse volumique apparente des bétons testés 106
Figure 3.4 Courbes intrusion-extrusion ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30 ---------- 107
Figure 3.5 Distribution porale des bétons ---------- 108
Figure 3.6 Belsorp-aqua3 ---------- 109
Figure 3.7 Schématisation du fonctionnement de Belsorp-aqua3 ---------- 109
Figure 3.8 Courbes sorption-désorption ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton L75 ---------- 110
Figure 3.9 Comparaison des courbes sorption-désorption des bétons ---------- 110
Figure 3.10 Schéma de préparation des échantillons pour la mesure des interactions chimiques ---------- 114
Figure 3.11 Isothermes d'interaction des bétons testés ---------- 114
Figure 3.12 Zetamètre de type zetacad ---------- 116
Figure 3.13 Schéma simplifié du zetacad ---------- 117
Figure 3.14 Bouchon et échantillon ---------- 117
Figure 3.15 Évolution du potentiel d'écoulement en fonction de la pression d'injection ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30 ----- 118
Figure 3.16 Schéma détaillé de l'essai d'électrodiffusion ---------- 119
Figure 3.17 Titration d'ions chlorures ---------- 121
Figure 3.18 Évolution du courant électrique des bétons testés avant l'ajout du sel ------ 122

Chapitre 4

Figure 4.1 Forme d'échantillon considéré 126

Figure 4.2 Maillage adapté pour la résolution numérique 127

Figure 4.3 Effet du signe de DCE sur le profil de chlorures pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion 140

Figure 4.4 Effet du signe de DCE sur le profil de Na^+ pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion 141

Figure 4.5 Influence de la taille des pores sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion 141

Figure 4.6 Influence de potentiel Zeta sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion 142

Figure 4.7 Effet de DCE sur le profil de chlorures pour 6 mois de séchage du béton L75 144

Figure 4.8 Effet de la température sur le profil de chlorures pour le béton de référence soumis à 6 mois d'immersion 151

Figure 4.9 Influence de la température sur le degré de saturation pour le béton de référence soumis au séchage pendant 6 mois 153

Figure 4.10 Influence de la température sur le profil de chlorures pour le béton de référence après 6 mois de séchage 153

Figure 4.11 Organigramme traduisant l'alternance des cycles d'humidification-séchage 154

Figure 4.12 Évolution des coefficients $\Gamma_{\mp}$ en fonction des caractéristiques liées à la DCE (diamètre, potentiel Zeta) 155

Figure 4.13 Influence de DCE sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 12 mois de cycles d'humidification-séchage 6h/18h 156

Figure 4.14 Profil des autres ions sous l'effet de DCE 156

Figure 4.15 Effet d'hystérésis sur le profil de chlorures pour le béton L75 soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h 157

Figure 4.16 Influence de la température moyenne sur le profil de chlorures pour le béton de référence soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h 158

Figure 4.17 Influence de la variation de la température sur le profil d'ions chlorures pour le béton de référence soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h 159
Figure 4.18 Sensibilité du modèle à la perméabilité pour le béton L75 (1 an de cycles humidification-séchage 6h/18h) 159
Figure 4.19 Dispositif du simulateur de marnage de laboratoire 161
Figure 4.20 Validation expérimentale du modèle numérique en tenant compte de l'effet d'hystérésis 163
Figure 4.21 Validation expérimentale du modèle numérique avec prise en compte de l'effet de la DCE 164

Chapitre 5

Figure 5.1 Influence de la corrosion sur le comportement mécanique de structures 167
Figure 5.2 Représentation du béton d'enrobage et de la déformation causée par la corrosion ; a) Considération d'un élément de béton armé ; b) Déformation du béton dû à l'expansion de la rouille ; c) Déformation de la rouille..... 171
Figure 5.3 Évolution du taux critique de la perte de masse d'acier en fonction de l'épaisseur relative du béton d'enrobage c/d ; $f_{bt} = 4$ MPa, d=20mm 175
Figure 5.4 Influence de la concentration de chlorures sur le courant de corrosion 179
Figure 5.5 Influence de la température sur le courant de corrosion 179
Figure 5.6 Influence de la résistivité du béton d'enrobage sur le courant de corrosion 180
Figure 5.7 Évolution du courant de corrosion en fonction du temps..... 181
Figure 5.8 Échantillon considéré pour la simulation des grandeurs de la corrosion 183
Figure 5.9 Organigramme suivi pour la détermination des paramètres de la corrosion 184
Figure 5.10 Effet de DCE sur la corrosion pour le béton de référence ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier 186
Figure 5.11 Effet de DCE sur la corrosion pour le béton L75 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier 187
Figure 5.12 Effet de la température sur la corrosion pour le béton de référence ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c)

Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier..... 188
Figure 5. 13 Effet de la température sur la corrosion pour le béton CV30 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier..... 189
Figure 5. 14 Effet de l'état hydrique sur la corrosion pour le béton de référence ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier.. 190
Figure 5. 15 Effet de l'état hydrique sur la corrosion pour le béton CV30 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier.. 191
Figure 5. 16 Taux de la perte de masse de l'acier ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30 192
Figure 5. 17 Perte de section de l'acier ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30 193
Figure 5. 18 Sensibilité du modèle de corrosion à la perméabilité à l'eau pour le béton L75 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier..... 194
Figure 5. 19 Paramètres de la corrosion obtenus en utilisant les coefficients de diffusion de chlorures mesurés par la méthode de dosage à l'aval ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier 195

Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 Composition chimique d'un laitier 31
Tableau 1.2 Composition de la cendre volante utilisée 32

Chapitre 2

Tableau 2.1 Paramètres de simulation du potentiel électrique 80
Tableau 2.2 Paramètres du modèle de calcul des activités ioniques 94

Chapitre 3

Tableau 3.1 Caractéristiques physiques et chimiques du ciment et des additions utilisées 100
Tableau 3.2 Composition des bétons 101
Tableau 3.3 Perméabilité intrinsèque des bétons 104
Tableau 3.4 Diamètre critique des bétons 107
Tableau 3.5 Modèle d'isotherme sorption-désorption GAB et GDW 111
Tableau 3.6 Coefficient de corrélation des modèles GAB et GDW 112
Tableau 3.7 Paramètres d'isotherme sorption-désorption 112
Tableau 3.8 Simulation de la courbe d'isotherme d'interaction 115
Tableau 3.9 Relations utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion d'ions chlorures 120
Tableau 3.10 Coefficient de diffusion moléculaire des ions considérés 120
Tableau 3.11 Valeurs de coefficients de diffusion effectifs d'ions chlorures obtenus 122
Tableau 3.12 Récapitulatif des résultats expérimentaux 123

Chapitre 4

Chapitre 5

Tableau 5.1 Concentration critique en chlorure selon le critère de Sandberg (164) 183
Tableau 5.2 Résistance à la traction des bétons considérés 185
Tableau 5.3 Constantes du modèle de corrosion 185
Tableau 5.4 Temps requis pour la rupture du béton d'enrobage 196

Principales nomenclatures

LETTRES LATINES

A	:	aire d'une section perpendiculaire au flux (m^2)
A_a	:	surface anodique de l'armature corrodée (m^2)
A_c	:	surface cathodique (m^2)
A_ϕ	:	constante de Debye–Hückel ($kg^{1/2}.mol^{-1/2}$)
$C(c)$	:	concentrations ioniques (mol/m^3)
$C_\mp$	:	concentrations ioniques dans la solution électrolytique « bulk » (mol/m^3)
C_{crt}	:	concentration critique d'ions chlorures (mol/kg béton)
$C_{i,b}$	:	concentration des ions fixés (mol/kg matériau sec)
C_p	:	chaleur spécifique effective du béton ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
C_{pe}	:	capacité thermique de l'eau ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
C_{pg}	:	capacité thermique du mélange gazeux ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
D	:	diamètre des pores (m)
d	:	diamètre initial de la barre d'acier (m)
D_{ei}	:	coefficient de diffusion effectif dans l'eau libre d'espèce i (m^2/s)
D_i	:	coefficient de diffusion moyen effectif d'espèce i (m^2/s)
d_i	:	diamètre de la barre d'acier non corrodée (m)
D_{va}	:	coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m^2/s)
E_a	:	énergie d'activation (kJ/mol)
E_b	:	module élastique du béton (GPa)
E_r	:	module élastique de la rouille (GPa)
F	:	constante de Faraday (=96500 C/mol)
f_{bt}	:	résistance à la traction du béton (MPa)
I	:	force ionique de la solution (mol/m^3)
$I(i)_{corr}$	:	courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)
i_c	:	courant cathodique (A/m^2)
j_0^a	:	flux d'oxygène consommé à la cathode ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
j_0^c	:	flux d'oxygène consommé à la cathode ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
J_a	:	flux d'air sec ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
J_g	:	flux de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

j_r : taux de rouille produite ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

J_v : flux de vapeur d'eau ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

K_e : perméabilité à l'eau liquide (m^2)

K_g : perméabilité au gaz (m^2)

K_{re} : perméabilité relative à l'eau liquide

K_{rg} : perméabilité relative au gaz

L_{vl} : chaleur latente d'eau (J/kg)

M_g : masse molaire du gaz (kg/mol);

M_{perte} : masse d'acier corrodé (kg/m)

M_r : masse linéique de la rouille produite (kg/m)

M_v : masse molaire d'eau (kg/mol)

p_{at} : pression atmosphérique (= 101325 Pa)

P_c : pression capillaire (Pa)

P_e : pression de l'eau dans le pore (Pa)

P_g : pression du gaz (Pa)

p_r : pression radiale causé par l'expansion de la rouille (Pa)

P_v : pression de vapeur d'eau (Pa)

P_{vs} : pression de vapeur saturante (Pa)

Q : débit du flux (m^3/s)

R : constante universelle de gaz parfaits (= 8.32 J/K /mol)

R_a : résistance au gaz

R_{be} : résistance du béton d'enrobage (Ohm)

R_{bt} : résistance du béton d'enrobage (Ohm)

T : température (K);

t : temps effectif de la corrosion (an)

T_c : température critique (K)

T_{ref} : température de référence (K)

V : vitesse d'écoulement du flux (m/s)

V_e : vitesse moyenne de la phase liquide (m/s)

W : teneur volumique en eau

W_v : teneur en vapeur d'eau

z : valence chimique

LETTRES GRECQUES

$\Gamma_{\mp}$: facteurs liés à la double couche électrique

γ : tension superficielle (N/m^2)

γ_i : coefficient d'activité chimique

δ_a : Perte de la section d'acier (m)

δ_r : déplacement de la rouille (m)

ϵ_0 : permittivité du vide $\epsilon = 8.85 * 10^{-12}\ (\mathrm{F.m^{-1}})$

ϵ_r : permittivité relative d'une solution aqueuse (=80)

ϑ_b : coefficient de Poisson du béton

ϑ_r : coefficient de Poisson de la rouille

κ : inverse de la longueur de Debye (m^{-1})

λ_{eff} : conductivité thermique effective du béton ($W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$)

μ_0 : potentiel électrochimique de référence

μ_e : viscosité de l'eau ($=1.002x10^{-3}\mathrm{kg.m^{-1}.s^{-1}}$)

ξ_p : potentiel Zeta (V)

ρ : taux de la perte de masse d'acier

ρ_e : masse volumique de l'eau liquide (kg/m^3)

ρ_v : masse volumique de vapeur d'eau (kg/m^3)

φ_b : coefficient de fluage du béton

θ : angle de contact du liquide à la paroi (°)

μ_i : potentiel électrochimique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)

σ : densité surfacique de charge (C/m^2)

Ψ, ψ : potentiel électrique (V)

ABRÉVIATION DES BÉTONS

Référence : béton de référence

L30 : béton contenant 30% de laitier de haut fourneau

L75 : béton contenant 75% de laitier de haut fourneau

CV30 : béton contenant 30% de cendres volantes

Introduction générale

Le béton reste le matériau de construction le plus utilisé dans la construction malgré le développement d'autres types de matériaux. Lorsque ce matériau est associé à l'acier pour la construction de structures notamment celles qui se trouvent en zone maritime, (immergées, en zone de marnage, soumises aux éclaboussures, et au brouillard salin) ou celles qui sont soumises au sel de déverglaçage, leurs vulnérabilité peut être affectée à cause de présence d'agents agressifs. Ces agents, principalement les ions chlorures sont capables de pénétrer à l'intérieur du béton sous des mécanismes tels que la diffusion, la convection à travers le réseau poreux du matériau. Lorsque la concentration en ions chlorures devient critique, la corrosion des aciers se déclenche, réduisant ainsi la durée de vie des structures. Au Royaume uni, cette pathologie est la première cause de dégradation des ouvrages d'art (ponts) (1). La Figure 0. 1et Figure 0. 2 donnent des exemples de dégradation des structures par le sel :

Figure 0. 1 Un pont sous la neige - risque de corrosion par le sel de déverglaçage

Figure 0. 2 Un quai en bord de mer

Le risque de dégradation des structures en béton armé par le sel dépend de la classe d'exposition. Selon la [Norme NF EN 206-1] il existe deux classes:

- Les matériaux immergés en permanence. Dans cette situation le réseau poreux des matériaux est saturé en eau salée. Il s'agit par exemple de piles de pont.
- Les matériaux insaturés, dans cette catégorie, on peut citer plusieurs types d'exposition de la construction tels la zone de marnage et les parties d'ouvrages soumises respectivement aux éclaboussures et aux brouillards salins. À la différence de la partie saturée, le transfert d'agents agressifs sera gouverné en plus de la diffusion et de la migration par le mouvement convectif d'eau liquide. Dans ces zones il y a une alternance entre l'humidification et le séchage. Cette alternance accélère la diffusion du sel et donc induit une réduction de la durée de vie des structures plus importante que le cas saturé.

La Figure 0. 3 (1) résume les différentes zones d'exposition des constructions dans l'eau de mer.

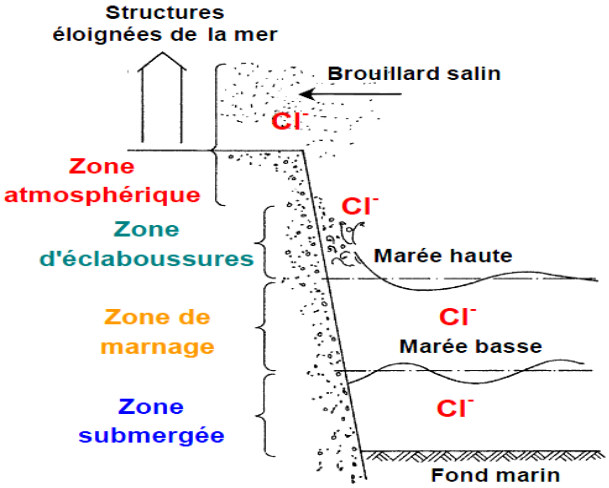


Figure 0. 3 Différentes classes d'exposition des constructions dans un environnement marin

Le fait de déterminer la classe d'exposition d'une construction permet d'optimiser les performances du béton et sa durabilité en choisissant les formulations, les propriétés idéalement adaptées à l'environnement dans lequel il sera construit.

La prédiction de la durée de vie des constructions vis-à-vis de la corrosion des aciers induite par la diffusion des chlorures, nécessite la compréhension et la prise en compte des principaux mécanismes de transfert. Depuis le début des années 90, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude du transfert d'ions chlorures en milieu saturés. L'extension au milieu insaturé (cas proche de la réalité d'exposition) a eu lieu dans les années 2000. De l'ensemble

de ces travaux, plusieurs mécanismes ont été mis en évidence : diffusion, migration, convection, interactions chimique, interactions électrostatiques, activité de la solution porale, double couche électrique, effet de la température ; effet d'hystérésis sorption-désorption.

À notre connaissance il n'existe pas de modèle prenant en compte l'ensemble des mécanismes mentionnés ci-dessus notamment en milieu insaturé, notamment les effets de la double couche électrique la température et des hystérises sorption-désorption. Ce travail va constituer la partie centrale et l'originalité de cette thèse. Une validation expérimentale du modèle sera également proposée. À cela, nous pouvons ajouter le manque de travaux sur le couplage entre transfert ionique et corrosion des aciers. C'est l'autre objectif de cette thèse.

Notons aussi que cette problématique est très liée à d'autres mécanismes que nous traitons pas dans ce mémoire à savoir la carbonatation, la fissuration et l'attaque par les sulfates qui peuvent être présent dans l'eau de mer.

Pour atteindre ces différents objectifs, le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons quelques propriétés des matériaux cimentaires et nous analyserons les principaux modèles et travaux de la littérature traitant le transfert de chlorures en milieux insaturés. Cette étape est nécessaire pour mettre en exergue les jalons de la démarche qui sera suivie dans cette thèse.

Le deuxième chapitre consiste à développer notre modèle de transfert qui traduit le couplage entre transfert hygrothermique et ionique. La prise en compte de l'effet de double électrique sera mise en évidence à travers deux paramètres : la taille des pores et le potentiel Zeta. Les conditions aux limites et initiales pour chaque transfert seront détaillées ainsi que les entrées sorties du modèle.

Le troisième chapitre est consacré à la campagne expérimentale dont l'objectif est de déterminer certaines entrées du modèle explicitées lors du chapitre précédent. Il s'agit par exemple de la porosité, de la perméabilité à l'air, du potentiel Zeta, du coefficient de diffusion des ions chlorures…. Une attention particulière sera faite pour la mesure des isothermes de sorption-désorption. Il est à noter que nous travaillerons sur des bétons contenant du laitier et des cendres volantes. Ces bétons ont fait l'objet d'autres études (notamment la carbonatation) dans le cadre du projet ANR ECO-BETON.

La modélisation numérique et la validation expérimentale du modèle de transfert établi dans cette thèse sont présentées dans le chapitre quatre. On mettra en évidence la sensibilité du modèle via à vis d'un certain nombre de paramètres, notamment: la double couche électrique, la température, la perméabilité à l'eau, l'isotherme sorption-désorption. La fin de ce chapitre est consacrée à la validation du modèle dans le cas de bétons soumis à un simulateur de marnage de laboratoire.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude du couplage entre le transfert ionique (modèle établi dans le chapitre 2) et la corrosion des aciers en se basant sur le modèle de corrosion de Liu et Weyers. L'objectif est de quantifier les paramètres de la corrosion : durée de la phase d'incubation, pertes de contraintes d'adhérence et de section d'armature. Les effets de la perméabilité à l'eau, du potentiel Zeta, du coefficient de diffusion des ions et des isothermes de sorption-désorption et de la température sur l'évolution des paramètres de la corrosion seront étudiés.

PS : La double couche électrique sera appelée dans le reste du texte DCE

Chapitre 1 - État de l'art sur le transfert des chlorures dans les matériaux cimentaires

1.1 Introduction

Le transfert ionique dans les matériaux cimentaires est très lié à l'aspect multiphasique de ces matériaux. Par rapport à un matériau cimentaire saturé, un matériau insaturé est bien plus complexe en termes du transfert ionique. Le transfert ionique est dans le cas insaturé gouverné en plus de la diffusion par la convection. Dans la littérature, la plupart des modèles de transfert ionique se basent sur l'équation Nernst-Planck. L'objectif de ce chapitre est d'analyser les différents modèles de transfert ionique dans les matériaux cimentaires insaturés. Dans un premier temps, nous allons tout d'abord rappeler quelques propriétés du béton et du ciment que nous utiliserons pour interpréter certains résultats.

1.2 Propriétés fondamentales du béton liées au liant

Considérant les gravillons et le sable inertes aux interactions chimiques, les principales caractéristiques du ciment vont caractériser le béton dans l'aspect physico-chimique. De nos jours, on a tendance à mélanger le ciment avec d'autres produits répondant aux demandes des caractéristiques physicochimiques et mécaniques du béton. Parmi ces produits, le laitier de haut-fourneau et la cendre volante sont de plus en plus utilisés dans la fabrication du béton. Nous allons rappeler certaines propriétés physicochimiques de ces produits.

1.2.1 Ciment

Le ciment est un produit obtenu à la suite de la cuisson à une température de 1450°C du mélange calcaire (environ 80%) et d'argile (environ 20%). Il existe différents types de ciment selon la combinaison de clinker et d'autres aditions minérales telles que cendres volantes, fillers calcaires, pouzzolanes naturelles ou artificielles, laitier de haute fourneau. En référence à la norme NF EN 197-1 (2)(3), on peut distinguer 5 types de ciments dont la matière principale est de clinker qui comporte essentiellement :

- Silicate tricalcique (alite) : $3CaO.SiO_2$ abrégé C_3S : 50-70%
- Silicate bicalcique (bélite) : $2CaO.SiO_2$ abrégé C_2S : 15-30%
- Aluminate tricalcique (célite) : $3CaO.Al_2O_3$ abrégé C_3A : 2-15% (gris)
- Aluminoferrite tétracalcique : $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ abrégé C_4AF : 5-15% (blanc)

En plus, le linker peut être mélangé avec des alcalins et éventuellement avec du gypse à faible quantité vis-à-vis de principaux minéraux ou encore avec de faibles proportions de chaux vive (CaO) ou de magnésie (MgO). Par crainte de gonflement en présence de l'eau, la quantité de ces derniers est parfaitement contrôlée. L'ajout du gypse peut stabiliser l'hydratation du ciment en évitant empêchant l'apparition de réactions chimiques précoces de la célite C_3A.

La majorité des propriétés du béton liées à sa durabilité dépendent des caractéristiques de la pâte ciment durci, c'est pourquoi, il convient de bien connaitre la composition de la pâte cimentaire hydraté. En fait, la dernière résulte d'un enchaînement des réactions chimiques entre l'eau et les constituants du ciment. Les principaux composés se transformeront au contact de l'eau en nouveaux composés insolubles. Il s'agit d'un processus progressif, évolutif. La détermination de la stœchiométrie des réactions peut se faire représenter par le système d'équation chimiques décrit ci-dessous (4)(5) :

Hydratation du C_2S :

$$C_2S + (2 + \alpha - \beta)H \rightarrow C_\beta SH_\alpha + (2 - \beta)CH \tag{1.1}$$

Hydratation du C_3S :

$$C_3S + (3 + \alpha - \beta)H \rightarrow C_\beta SH_\alpha + (3 - \beta)CH \tag{1.2}$$

Hydratation du C_3A :

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \tag{1.3}$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \tag{1.4}$$

$$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6 \tag{1.5}$$

Hydratation du C_4AF :

$$C_4AF + 3C\bar{S}H_2 + 30H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \tag{1.6}$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_4AF + 12H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} + 2CH + FH_3 \tag{1.7}$$

$$C_4AF + 10H \rightarrow C_3AH_6 + CH + FH_3 \tag{1.8}$$

Où C=CaO, S=SiO_2, $\bar{S}$ =SO_3, H=H_2O, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3 ; α, β sont successivement les rapports C/S et H/S de la Porlandite (CH) et des C-S-H.

Les C_2S et C_3S se dissolvent dès la mise en contact avec de l'eau sous forme d'ions, les derniers interagissent entre eux, forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la Porlandite (CH). Les C_3S demandent plus de l'eau que les C_2S selon (1.1) et (1.2), les réactions (1.1) et (1.2) dégagent de la chaleur (réactions exothermiques). En général, la réaction d'hydratation du C_3S est plus importante que celle du C_2S. Cela entraîne également une quantité de la Porlandite formée du C_3S plus élevée que celle issue de C_2S.

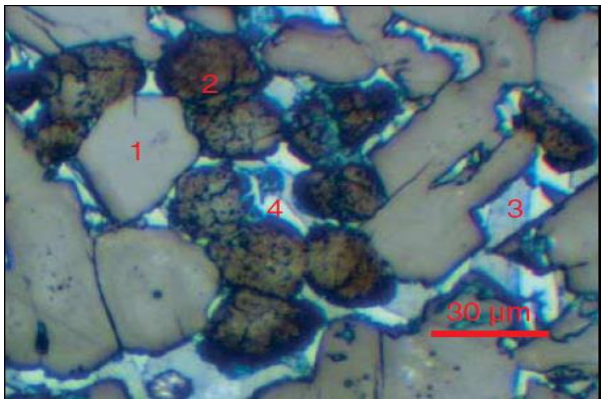


Figure 1. 1 Image du clinker en microscopie optique

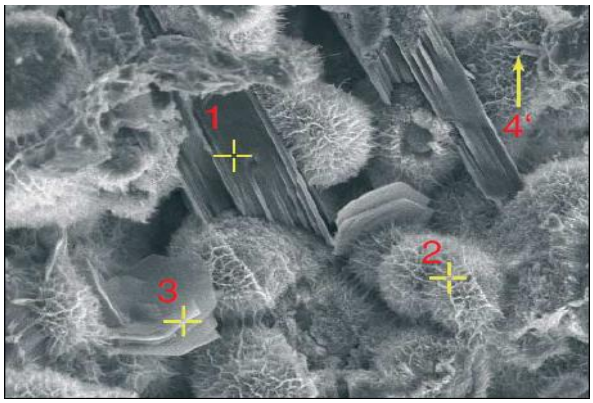


Figure 1. 2 Vue au microscope électrique à balayage (MEB) de la structure d'une matrice cimentaire

Dans la Figure 1. 1 : 1 = C_3S, 2 =C_2S, 3 =C_3A, 4 =C_4AF ;

Dans la Figure 1. 2 : 1 = porlandite, 2=C-S-H, 3=aluminate de calcium hydraté, 4= ettringite.

Les produits importants des réactions d'hydratation de C_xS sont des C-S-H, non cristallins, ils possèdent les caractéristiques d'un gel et une composition variable. En moyenne α =4, β =1.7 (6)(7). Le gel C-S-H joue un rôle de solidité au ciment, les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices capillaires entre les grains. Ce processus ralentit au cours du temps, mais se déroulera pendant des mois voire même des années.

Les réactions d'hydratation du C_3A et C_4AF se déroulent de façon similaire en formant de l'ettringite TSA- trisulfoaluminate de calcium hydraté, le dernier est un composé instable, ceci est dû à la faible quantité du gypse ajouté, ils se transforment en AFm-monosulfate de calcium hydraté. Ce produit final reste stable, il ne reste plus qu'à consommer des composés résiduels.

De manière générale, comme le ciment comporte principalement le C_3S, par conséquent, l'hydratation de ce composé va contrôler la cinétique globale de l'hydratation. Les C-S-H qui sont produits vont influencer la résistance mécanique de la pâte ciment.

1.2.2 Additions minérales

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons des bétons contenant du laitier de haut-fourneau et des cendres volantes, il est par conséquent utile de rappeler les principales propriétés de ces produits.

1.2.2.1 Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est issu de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Il correspond à toute la matière stérile extraite du minerai. Lors de refroidissement très rapide de cette dernière par trempage, le laitier est principalement vitrifié ou bien non cristallisé « dit laitier granulé ». Étant donné ses propriétés pouzzolaniques, il peut s'employer comme un constituant principal du ciment et une addition minérale (8). Même si le laitier comprend des substances minérales, mais il ne peut pas se durcir avec de l'eau seule. En effet pour la prise, il a besoin de l'activation de chaux ou bien de ciment portland.

$$\text{Laitier vitrifié + H} \xrightarrow{\text{Chaux (activation)}} \text{C-S-H, } C_4AH_{13}$$

$$\text{Laitier vitrifié +H} \xrightarrow{\text{Ciment portland (activation)}} \text{C-S-H}$$

Le degré de vitrification, la composition chimique, minéralogique et la finesse du laitier sont les principales caractéristiques dont dépend la réactivité du laitier.

Le laitier de haut--fourneau contient une grande portion de calcaire, par conséquent l'utilisation de laitier apporte un effet positif à la qualité du béton dans l'aspect mécanique (9)(10)(11).

$$\mathrm{Ca(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow C-S-H\ gel} \tag{1.9}$$

$$\mathrm{Ca(OH)_2 + Al_2O_3 \rightarrow C-A-H\ gel} \tag{1.10}$$

Tableau 1. 1 Composition chimique d'un laitier

Oxyde	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O + K_2O	S	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Cl^-	F^-
Quantité (% massique)	30-50	27-40	5-33	1-21	<1	<3	<3	<2	<1	0.19-0.26	0.09-0.23

1.2.2.2 Cendre volante

La cendre volante est un déchet issu des centrales thermiques. Elle est composée d'un grand pourcentage de silice (60-65%), aluminium (25-30%), magnétite, Fe_2O_3 (6-15%)(12), elle s'emploie comme additif dans le béton en vue des intérêts économiques et techniques (13)(14).

Un taux important de cendre volante riche en calcium peut affecter significativement l'hydratation de la pâte de ciment (15). En effet, la silice se dissout dans la matrice cimentaire

pour former de nouveaux composés avec les propriétés requises « C-S-H ». L'augmentation du taux de remplacement de ciment par la cendre volante riche en silice active conduit à accroître la formation d'hydratation et la solidité du système d'hydratation.

L'ajout de cendre volante dans la pâte de ciment joue trois rôles principaux ; le rôle de remplissage, rôle de surface et rôle de lubrification. Cela réduit la demande en eau de gâchage, effectivement la cendre volante se compose de particules sphériques de taille fine (plus petite que celle du ciment), les particules très fines de la cendre volante peuvent se déplacer entre les particules du ciment et puis combler l'espace. Par contre, comme la surface spécifique de cendre volante est plus grande que celle de ciment, l'ajout de cendre volante accroîtra la quantité d'eau de surface.

Tableau 1. 2 Composition de la cendre volante utilisée

Oxyde	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	$Na_2O + K_2O$	SO_3	Fe_2O_3	Autres
Quantité (% massique)	5.54	47.58	26.42	0.90	3.4	1.08	12.19	2.89

1.3 Porosité et distribution d'eau dans les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires possèdent un réseau poreux dont la porosité et la distribution porale varient selon la composition. Ces deux caractéristiques de la structure porale ont une influence directe sur les propriétés mécaniques et le transfert ionique et hydrique.

1.3.1 Porosité et distribution porale du béton

Le milieu poreux constituant les matériaux cimentaires possède un réseau des pores très complexe dans lequel se trouvent les phases liquide et gazeuse. La taille des pores va de nanomètre jusqu'au millimètre, selon Young (16), on peut les classer comme suit :

- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 10 nm, ils sont associés à la formation du produit d'hydratation.
- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 10 nm et 100nm.
- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 1μm.

La répartition des pores dans les matériaux cimentaires généralement retenue, est résumée dans la Figure 1. 3.

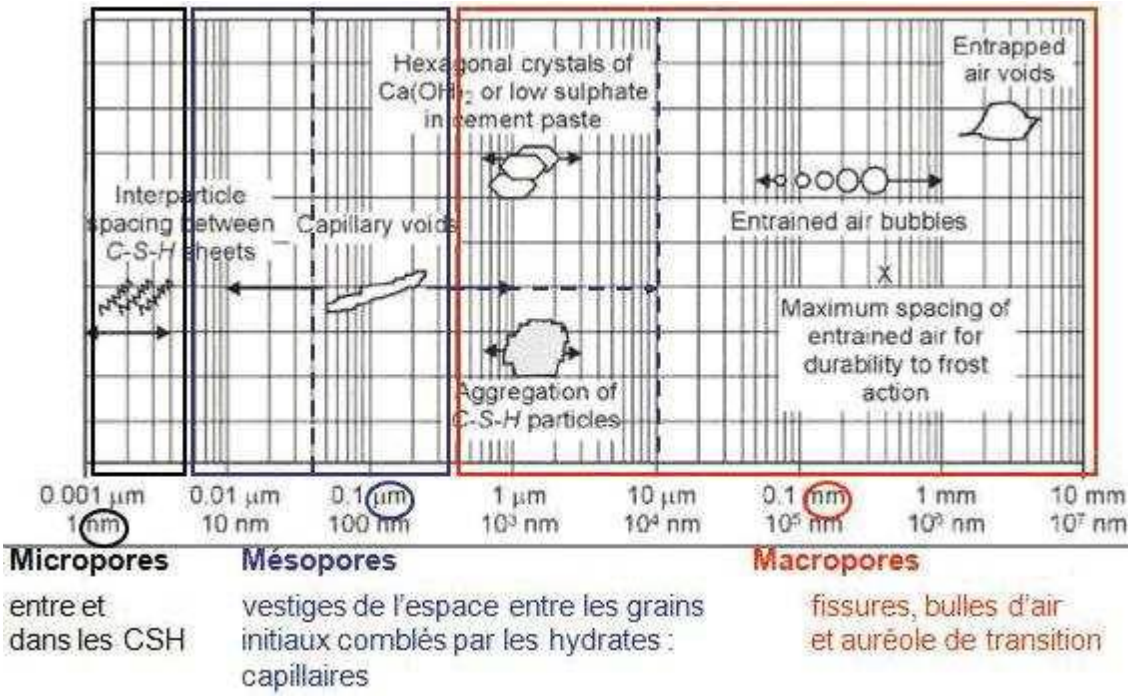


Figure 1. 3 Porosité à différentes échelles (17)

La porosité est un facteur qui influence directement la pénétration des espèces ioniques dans le béton. Effectivement plus la porosité est élevée plus le transfert ionique est important. Ce paramètre se détermine normalement moyennant la porosimétrie au mercure et la porosité accessible à l'eau. La distribution porale est liée à l'hydratation du béton. Par conséquent, les conditions de cure pèsent fortement sur la distribution porale d'un béton (18). Nous étudierons ces caractéristiques dans le chapitre 3.

1.3.2 Distribution de l'eau dans un matériau cimentaire

La connaissance de la distribution de l'eau dans le matériau cimentaire insaturé joue un rôle très important dans l'étude du transfert ionique au sein du matériau insaturé. On peut classifier l'eau dans un matériau cimentaire en 3 types : l'eau capillaire, l'eau adsorbée et l'eau chimiquement liée.

L'eau chimiquement liée est constituée de molécules d'eau adhérées au squelette du matériau cimentaire sous l'effet de forces chimiques considérables. Par conséquent, il faut fournir une grande énergie et une haute température pour les libérer des matrices cimentaires. Pour cette

raison dans les conditions considérées, nous pouvons supposer que cette eau fait partie du solide ou plutôt elle n'interviendra pas dans les transports.

L'eau adsorbée physiquement est formée de molécules d'eau présentes dans la phase gazeuse du réseau poreux. Les molécules d'eau peuvent se fixer à la matrice cimentaire par des forces d'attraction faible du type de Van der Waals. Il s'agit par conséquent d'un phénomène réversible. Cette eau est peu mobile et peut se superposer en plusieurs couches de molécules (19)(20).

La notion d'« eau libre » montre comme leur nom l'indique une grande mobilité dans le réseau poral. Dans les pores dont le diamètre est supérieur à 4nm l'eau sera retenue par des tensions capillaires avec l'apparition d'un ménisque. L'eau libre qui existe dans les plus gros pores capillaires est très mobile à cause d'une taille importante de ces pores.

L'existence de la vapeur d'eau dans le matériau cimentaire se traduit par l'humidité relative. En fait, l'humidité relative est le rapport entre la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air et la quantité que cet air pourrait contenir s'il était saturé à une température donnée. Le concept d'humidité relative relève des pressions entre les phases vapeur et liquide alors que le degré de saturation et la teneur en eau sont des concepts qui relèvent de l'espace disponible occupé par l'eau. La relation entre l'humidité relative et la teneur en eau du matériau dépend des caractéristiques du réseau poreux. En plus, l'humidité relative au niveau du pore et la quantité d'eau liquide dans le matériau sont liées par l'isotherme sorption-désorption. Nous revenons sur ce point dans le chapitre 3. La vapeur d'eau ne contient pas de chlorure mais elle peut modifier le transfert d'eau liquide contenant des chlorures. Puisque le transfert d'eau liquide et de vapeur d'eau se produit en parallèle. L'interaction entre ces deux transferts sera décrite dans le prochain chapitre.

1.3.3 Différents types d'ions chlorures dans les matériaux cimentaires

Les ions chlorures liés se trouvent principalement dans la matrices cimentaire par la réaction avec C_3A contenu dans le ciment Portland, cette réaction produit le sel de Friedel (21)(22). Ce processus se produit en premier temps avec une faible concentration d'ions chlorures. Une fois que les C_3A sont épuisés, les ions chlorures commencent à s'attacher chimiquement aux feuilles C-S-H en libérant des ions OH^- (23)(24). Le taux d'ions chlorures fixés dépend de la concentration d'ions chlorures libres. Cette relation a été décrite dans certains travaux de la

littérature. En principe, nous pouvons relever trois principaux modèles. Il s'agit de l'isotherme linéaire, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir (25)(26)(27).

Isotherme linéaire :

Cette isotherme ne représente pas tellement le mécanisme d'absorption d'ions chlorures. En effet il va sous-estimer le taux d'absorption de chlorure pour une faible concentration libre et le surestimer pour une concentration importante.

$$C_{b,Cl} = \alpha C_f \tag{1.11}$$

Isotherme de Freundlich :

Cette isotherme traduit des situations où la concentration de la solution est supérieure à 0.01M Cl^- (26).

$$C_b = \alpha C_f^{\beta} \tag{1.12}$$

Isotherme de Langmuir :

Contrairement à l'isotherme précédente, cette isotherme correspond à une solution dont la concentration est inférieure à 0.05M Cl^- (23).

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \tag{1.13}$$

Où :

C_f, C_b sont respectivement la concentration de chlorure libre et lié.

α, β sont successivement les paramètres déterminés expérimentalement. (Voir chapitre 3).

Il est à noter que les ions chlorures liés ne participent pas à la corrosion d'aciers dans le béton. Par contre pour certaines estimations empiriques du seuil de corrosion, les ions chlorures liés interviennent dans le calcul (28–32). Les ions chlorures libres qui restent dans la solution porale sont la cause de corrosion des aciers. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre expérimental (chapitre 3).

Notons qu'expérimentalement les ciments utilisés dans la construction, présentent souvent des isothermes de type Freundlich ou Langmuir dont les hypothèses peuvent se résumer à :

- la surface des parois des pores est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche d'ions
- l'existence d'équilibre entre les molécules des deux phases : solide et ionique

1.4 Analyse des travaux sur le transfert de chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés

Après avoir exposé les principaux paramètres des matériaux cimentaires et ceux des chlorures, nous allons maintenant décrire des principaux travaux qui portent sur l'étude du transfert d'ions chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés.

1.4.1 Travaux de Pérez (33)

L'objectif de ce travail consiste à établir un modèle numérique permettant de prédire l'état de corrosion des aciers dans des structures exposées au sel de déverglaçage. L'auteur a pris en compte dans son modèle l'effet de la température, l'effet de la durée d'exposition. Un modèle bidimensionnel a été construit en se basant sur la 2ème loi de Fick pour un milieu partiellement saturé. Le bilan de masse s'écrit :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\left(D_c^* \frac{\partial C_f}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_c^* \frac{\partial C_f}{\partial y}\right)}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(w_e C_f J_{mx}) - \frac{\partial}{\partial y}(w_e C_f J_{my})}_{\text{convection}} \tag{1.14}$$

Où :

C_f, D_c^* sont respectivement la concentration d'ion chlorure libre et le coefficient de diffusion de chlorure apparent.

D_c^* se traduit comme suit (34):

$$D_c^* = \frac{D_c}{1 + \frac{1}{w_e}\frac{\partial C_b}{\partial C_f}} = \frac{D_c^{ref}}{1 + \frac{1}{w_e}\frac{\partial C_b}{\partial C_f}} F_1(T)F_2(t)F_3(h) \tag{1.15}$$

D_c^{ref}, C_b sont respectivement le coefficient de diffusion effectif mesuré dans des conditions de référence et le taux d'ions chlorures liés.

Nous signalons que dans nos calculs (voir chapitres 2 et 4), nous allons résonner en terme de coefficient de diffusion effectif qu'on peut considérer constant. En termes d'écriture de l'équation du flux, ceci présente comme intérêt de sortir le coefficient de diffusion des termes gradient et divergence correspondant respectivement à la diffusion et à la migration. Le caractère non linéaire des isothermes est pris en compte à travers l'équation de conservation du flux.

J_m est le flux d'eau selon la direction x et y ; et w_e est la teneur en eau liquide.

$$J_m = -D_h\left(\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y}\right) \tag{1.16}$$

h est l'humidité relative dans les pores et D_h est le coefficient de diffusion d'humidité.

L'équation traduisant le transfert d'humidité que l'auteur a utilisée (35)(36) est :

$$\frac{\partial w_e}{\partial h}\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_h\frac{\partial h}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_h\frac{\partial h}{\partial y}\right) \tag{1.17}$$

Avec :

$$D_h = D_h^{ref}\, f_1(h)\, f_2(T) f_3(t_e) \tag{1.18}$$

D_h^{ref} est le coefficient de diffusion d'humidité mesuré dans des conditions de référence.

f_i (i=1, 2, 3) sont des fonctions qui représentent l'influence de la température, de l'humidité ambiante et de la durée d'exposition.

Le fait d'introduire dans le modèle des termes de l'environnement tels que la température, l'humidité relative et la durée d'exposition se présente comme une bonne approche de la réalité pour pouvoir prédire la pénétration de chlorure à long terme. Effectivement, les conditions extérieures (l'environnement) changent en générale d'une saison à une autre. Cela impacte directement le transport de matière dans le béton concerné. En plus, l'hydratation du béton est un processus progressif, elle s'achève avec le temps. Cette progression d'hydratation va diminuer le coefficient de diffusion. Effectivement, l'hydratation conduit aux processus de prise et de durcissement du béton en transformant le constituant en matrice cimentaire qui va combler la porosité du béton.. Un modèle plutôt simplifié en reprenant des paramètres dans la

littérature est un bon outil que les ingénieurs peuvent utiliser pour estimer l'état de la corrosion par la suite. Cependant, le modèle montre encore des limites. Il est un modèle de transfert mono-espèces. Plusieurs phénomènes tels que le gradient de potentiel électrique dans la solution interstitielle lié à l'existence d'autres ions, l'activité ionique n'ont pas été pris en compte. En plus, en ce qui concerne le transfert d'humidité, l'auteur a essayé d'introduire l'isotherme de sorption avec le modèle BSB (Brunauer-Skalny-Bodor) (37). La détermination des paramètres en se basant sur le développement empirique de (38) est une limite. La réalisation des essais d'isotherme sorption-désorption est nécessaire pour la validation de cette approche. Les figures Figure 1. 4) et Figure 1. 5) donnent quelques résultats obtenus par Pérez.

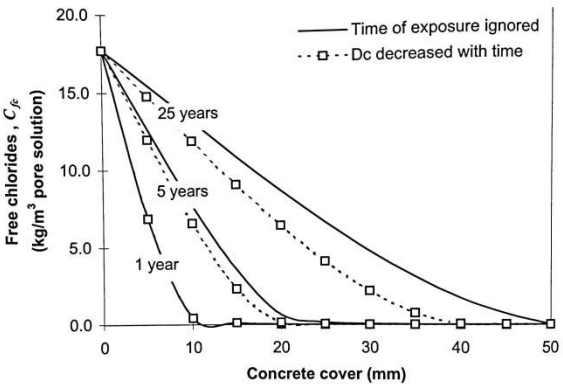


Figure 1. 4 Influence de la durée d'exposition sur le profil de chlorure

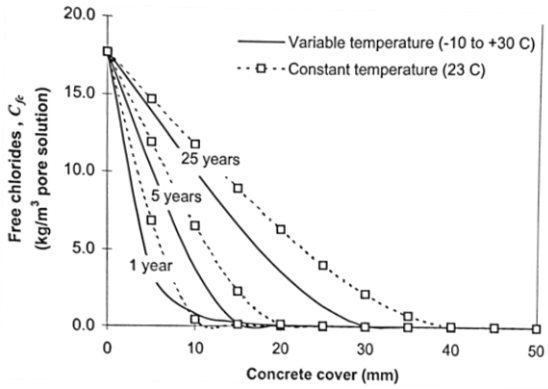


Figure 1. 5 Influence de la température sur le profil de chlorure

1.4.2 Travaux de Samson (39)

Le modèle que Samson a proposé s'est établit en partant du système des équations Nernst-Planck à l'échelle microscopique. Le passage à l'échelle macroscopique a été fait avec l'aide de la technique d'homogénéisation par prise de moyenne appliquée sur un volume élémentaire représentatif (VER) (40)(41).

$$\frac{\partial(w_s C_i^s)}{\partial t} + \frac{\partial(wc_i)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\underbrace{\frac{wD_i\,\partial c_i}{\partial x}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{w\frac{D_i z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \Psi}{\partial x}}_{\text{couple électrique}} + \underbrace{\frac{wD_i c_i \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x}}{T}}_{\text{activité chimique}} - \underbrace{c_i V_x}_{\text{convection}}\right) + wr_i = 0 \tag{1.19}$$

Où c_i est la concentration de l'espèce i, c_i^s la concentration dans la phase solide, w_s la teneur en phase solide, w la teneur en eau liquide.D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i, z_i la valence de l'espèce i, F la constante de Faraday, R la constante de gaz parfait, T la température, Ψ le potentiel électrique, γ_i le coefficient d'activité chimique de l'ion i, V_x la vitesse d'écoulement d'eau liquide et r_i le terme de source qui traduit les interactions chimiques d'une espèce i.

L'auteur s'est appuyé sur une formule empirique qui donne le coefficient de diffusion dans le milieu insaturé en fonction de degré de saturation et de la température.

$$D_i = D_{i,ref}\left(\frac{w}{\phi}\right)^{7/3} \exp\left(\frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{1.20}$$

Ici ϕ est la porosité du matériau, $D_{i,ref}$ est le coefficient de diffusion effectif mesuré en milieu saturé et U est l'énergie d'activation lors de la diffusion.

Le potentiel électrique est calculé à partir de l'équation de Poisson.

$$\frac{d}{dx}\left(\tau w \frac{d\Psi}{dx}\right) + \frac{F}{\epsilon} w \left(\sum_{i=1}^{N} z_i c_i\right) = 0 \tag{1.21}$$

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ est la permittivité du milieu, τ la tortuosité du milieu poreux. L'activité chimique est prise en compte à travers le modèle de Debye-Hückel et Davies (42) qui permet de déterminer le coefficient d'activité chimique.

$$\ln\gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + a_i B\sqrt{I}} + \frac{(0.2 - 4.17 * 10^{-5} I)Az_i^2 I}{\sqrt{1000}} \tag{1.22}$$

I est la force ionique de la solution, A et B sont les paramètres dépendant de la température, a_i est le rayon ionique de l'espèce i.

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N} z_i^2 C_i\right) \tag{1.23}$$

En supposant le cas isotherme, la phase solide indéformable, l'effet gravitationnel négligeable et le mouvement d'eau assez lent pour avoir un équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse, l'équation de transfert d'humidité s'écrit donc :

$$\frac{\partial \mathrm{w}}{\partial \mathrm{t}} - \frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}\left(\mathrm{D_w}\frac{\partial \mathrm{w}}{\partial \mathrm{x}}\right) = 0 \tag{1.24}$$

$\mathrm{D_w}$ est le coefficient de diffusion d'humidité, il est en fait la somme de coefficient de diffusion de vapeur d'eau et d'eau liquide tandis que la vitesse moyenne de la phase liquide se traduit :

$$\mathrm{V_x} = -\mathrm{D_L}\frac{\partial \mathrm{w}}{\partial \mathrm{x}} \tag{1.25}$$

$\mathrm{D_L}$ est le coefficient de diffusion d'eau (m^2/s).

L'auteur a exprimé également le moteur de transfert hydrique comme suit :

$$\frac{\partial \mathrm{w}}{\partial \mathrm{h}}\frac{\partial \mathrm{h}}{\partial \mathrm{t}} - \mathrm{div}\big(\mathrm{D_h}\mathrm{grad}(\mathrm{h})\big) = 0 \tag{1.26}$$

Avec :

$$\mathrm{D_h} = \alpha + \beta\left(1 - 2^{-10\gamma(\mathrm{h}-1)}\right) \tag{1.27}$$

Ici α,β,γ sont des paramètres à déterminer expérimentalement.

Dans ce travail, l'auteur a traité le cas non isotherme par la prise en compte l'effet de la température se traduisant par le transfert de la chaleur. En supposant le flux nul de chaleur dégagée de l'hydratation et le flux à travers la convection provoquée par le mouvement du liquide et gaz négligeable, l'équation de transfert de la chaleur s'écrit :

$$\rho \mathrm{C_p}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{t}} - \mathrm{div}(\lambda\, \mathrm{grad}\mathrm{T}) = 0 \tag{1.28}$$

Où ρ est la densité volumique du matériau, $\mathrm{C_p}$ la capacité thermique et λ la conductivité thermique de matériau. Ces trois paramètres sont considérés comme une valeur moyenne. en

s'appuyant sur un autre travail (39), l'auteur a proposé une formule de la conductivité dans laquelle la teneur en eau liquide est intégrée.

$$\lambda = \lambda_{ref}\left(0.244\left(\frac{w}{\phi} - 1\right) + 1\right) \times (0.0015(T - T_{ref}) + 1) \tag{1.29}$$

Ici λ_{ref} ,T_{ref} sont respectivement la conductivité thermique et la température de référence. À travers cette formule on peut constater que la conductivité thermique varie linéairement avec la teneur en eau liquide et la température. Mais on peut remarquer également qu'avec un changement de température assez faible, le terme de la variation de la température pourra être négligé.

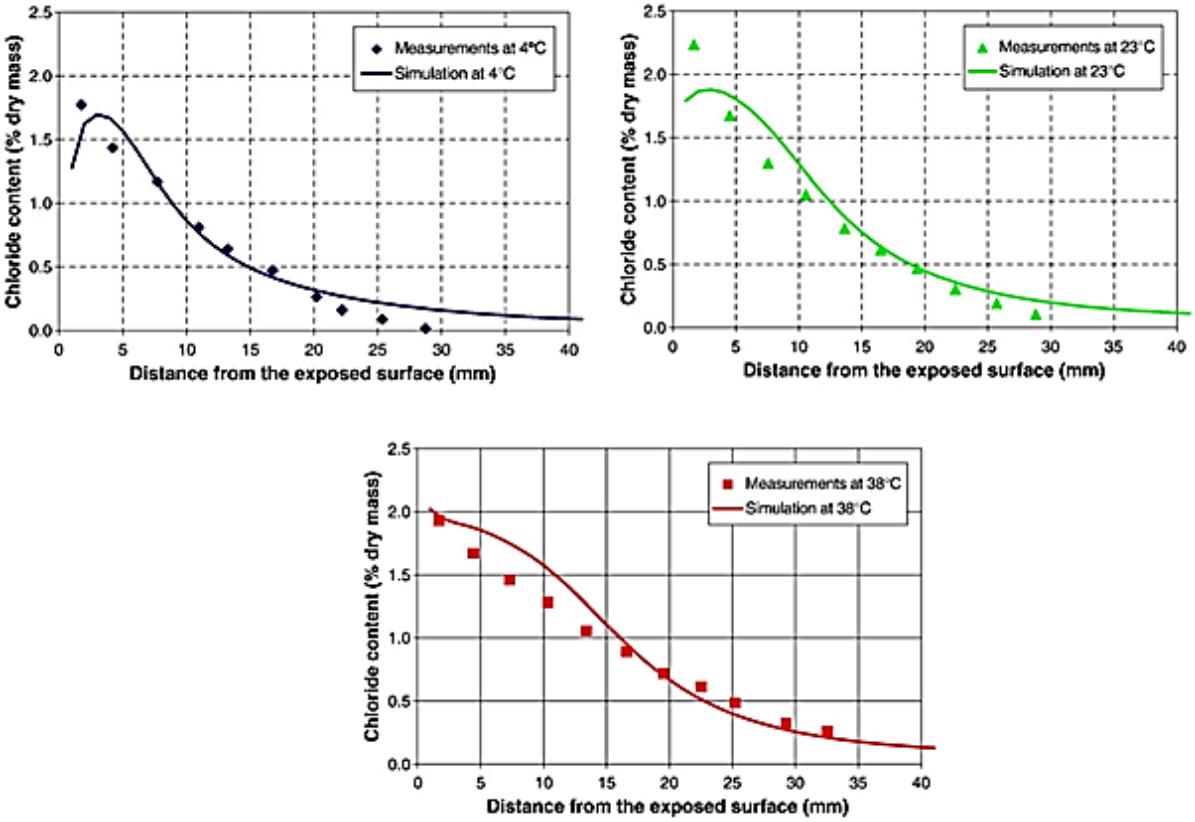


Figure 1. 6 Profil d'ions chlorures après 100 jours d'exposition à différentes températures

À travers les figures précédentes, on peut trouver un bon rapprochement des résultats numériques et expérimentaux. Ils montrent bien l'influence de la température sur la pénétration de chlorure. Effectivement plus la température augmente plus les chlorures pénètrent dans le béton plus rapidement dans le béton insaturé. Le travail de Samson prend en compte l'effet de la température mais la validation expérimentale dans le cas non saturé n'est pas explicitement abordée.

1.4.3 Travaux de Nguyen (43)

Le travail de NGUYEN s'inscrit dans la même démarche que celle de Samson en termes de transfert ionique dans un cas isotherme. Mais en plus, la prise en compte des équilibres chimiques dans le matériau qui induit une variation de porosité a été abordée. Cette variation de porosité est traduite par l'équation suivante :

$$\Delta\phi = \sum_{i} \overline{v_i}(S_i^0 - S_i) \tag{1.30}$$

Où S_i^0 , S_i sont la teneur initiale et actuelle de la phase solide i, et $\overline{v_i}$ est le volume molaire de la composante i. En effet, nous pouvons noter que la variation de porosité se fait avec le changement du volume de la phase solide lors de la précipitation du sel de Friedel et la dissolution de la Porlandite. Au final, cette évolution de la porosité peut faire varier le coefficient de diffusion dans le matériau comme le montre l'équation ci-dessous :

$$D_i(S_i) = D_i^0 \frac{S_i}{S_0}\left(\frac{S_0 - 0.18}{S_i - 0.18}\right)^2 \tag{1.31}$$

Avec D_i^0 représente le coefficient de diffusion effectif de l'ion i pour le matériau sain, correspondant au moment où sa porosité est égale à S_0.

L'auteur a également évoqué l'influence qui peut avoir la double couche électrique. Mais notons que la prise en compte de ce phénomène s'est faite à travers l'introduction d'un coefficient réducteur de la diffusivité anionique. Ce coefficient est introduit de façon empirique en se basant sur les travaux de Truc (44).

1.4.4 Travaux de Sleiman (45)

Les travaux de Sleiman s'inscrivent dans la même démarche que celle de SamSon et Nguyen. Le couplage entre le transfert inique multi-espèces et le transfert d'humidité est étudié en combinant l'équation de Nernst-Planck et l'équation de Richard.

En partant des équations de conservation de masse, les équations à l'échelle macroscopique du problème de transfert d'humidité sont établies dans les cas de pression de gaz constante et variable.

$$\frac{\partial\theta_l}{\partial t}+\frac{1}{\rho_l}\mathrm{div}(J_l)-\mathrm{div}\left(-\frac{k_l k_{rl}}{\mu_l}\frac{\partial P_c}{\partial\theta_l}\mathrm{grad}\theta_l+\frac{D_{va}}{\rho_l}\frac{\partial\rho_v}{\partial_l}\mathrm{grad}\theta_l\right)=0 \tag{1.32}$$

Ici $\theta_l, \rho_l, J_l, k_l, k_{rl}, \mu_l, P_c, D_{va}, \rho_v$ sont respectivement la teneur en eau, la masse volumique d'eau liquide, le flux diffusif d'eau liquide, la perméabilité à l'eau liquide, la perméabilité relative à l'eau, la viscosité de l'eau liquide, la pression capillaire, le coefficient de diffusion de vapeur-air et masse volumique de la vapeur d'eau.

Comme mentionné précédemment, le travail proposé par Sleiman (45) s'appuie également sur le transfert ionique modélisé de Nernst-Planck généralisé :

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\theta_l C_{i,f})}{\partial t}+\frac{\partial(\theta_s C_{i,b})}{\partial t}\\ -\mathrm{div}\left(D_{ei}\theta_l\mathrm{grad}(C_{i,f})+D_{ei}\frac{z_i F}{RT}C_{i,f}\theta_l\mathrm{grad}(\Psi_l)+D_{ei}C_{i,f}\theta_l\mathrm{grad}(\ln\gamma_i)\right)\\ +\mathrm{div}(C_{i,f}U_l)=0\end{aligned} \tag{1.33}$$

Où :

$C_{i,f}, \theta_s, C_{i,b}, D_{ei}, z_i, F, R, T, \Psi_l, \gamma_i, U_l$ sont respectivement concentration d'espèce i libre, la teneur volumique de la phase solide, la concentration d'espèces absorbée, le coefficient de diffusion de l'espèce i, la valence de l'espèce i, la constante de Faraday, la constante de gaz parfait, température, le potentiel électrique de la solution, l'activité chimique et la vitesse d'écoulement d'eau liquide.

L'un des principaux résultats obtenus dans le travail de Sleiman (voir Figure 1. 7) est l'influence que peut avoir la pression du gaz sur le transfert ionique et d'humidité. Cette différence de comportement viendrait de l'équation de Millington qui traduit la relation entre la diffusion de vapeur d'eau dans le milieu poreux et celle dans l'air. Cette diffusion est liée à au coefficient d'ajustement n qui se calcule dans l'équation de Millington :

$$f_{rés}=\epsilon^{-2}\,(\epsilon_0-\theta_l)^{2n+2} \tag{1.34}$$

Le modèle donne de bons résultats mais des écarts avec l'expérience existent. Ces écarts s'expliqueraient par le non prise du phénomène de double couche électrique et également des phénomènes d'hystérésis dans la sorption de la désorption de l'humidité.

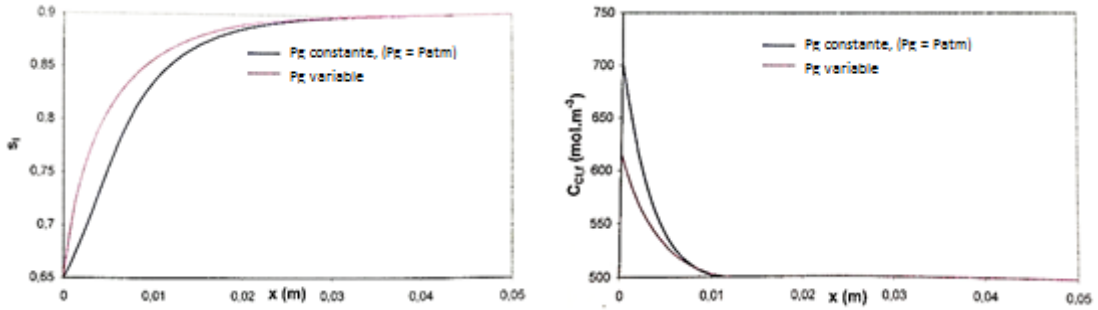


Figure 1. 7 Influences de la pression de gaz sur le degré de saturation et la concentration en ions chlorures

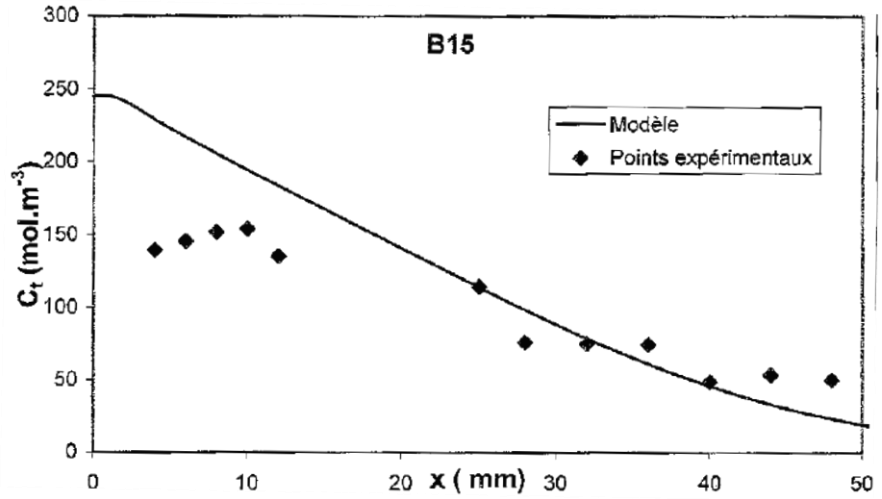


Figure 1. 8 Comparaison entre le profil d'ions chlorures totaux expérimental et simulé pour le béton B15 après 7 mois et demi dans le simulateur (222 cycles)

À la différence des travaux de SamSon et Nguyen, Sleiman a confronté son modèle aux mesures expérimentales de profils de chlorures réalisées en situation de marnage.

Notons aussi que Sleiman a mis l'accent sur l'influence du paramètre de calage (n) intervenant dans la relation de Millington (1.33). En effet, en fonction de la valeur que peut prendre ce paramètre, l'hypothèse de pression gaz constante peut avoir de l'influence sur la transfert ionique (voir Figure 1. 7).

1.4.5 Travaux de Ben Fraj (46)

Le travail d'Amor est purement expérimental. Contrairement aux travaux antérieurs Bonnet (47), Hong (48) et Sleiman (45), Ben Fraj a réalisé un dispositif expérimental pour simuler le phénomène de marnage selon la Figure 1. 9 en contrôlant l'humidité dans l'enceinte et dans

les bétons en insérant des capteurs d'humidité. Les résultats expérimentaux (les profils de chlorures) sont ensuite comparés avec des simulations numériques réalisées avec la 2ème loi de Fick. La Figure 1. 10 donne un exemple de résultat.

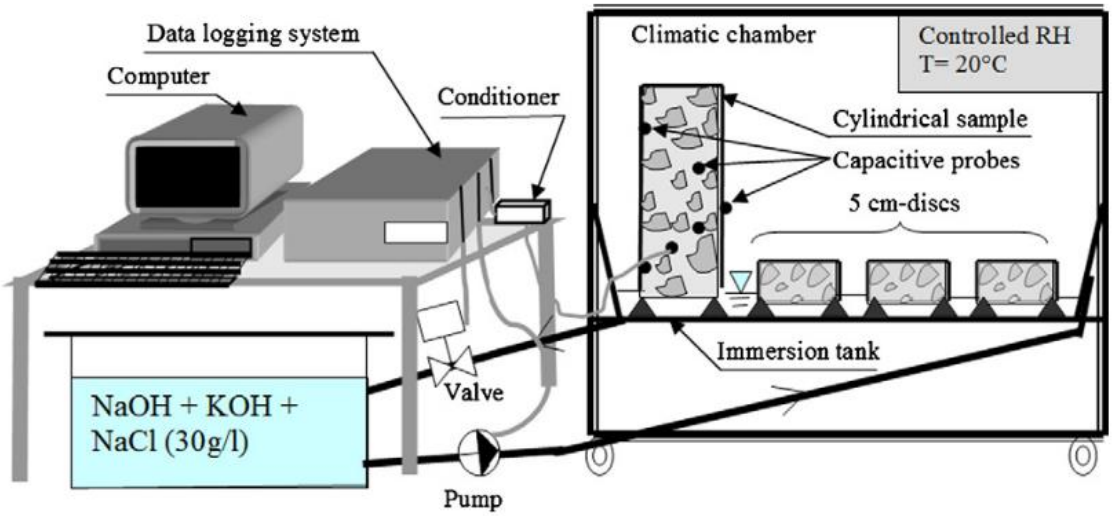


Figure 1. 9 Schéma technique du simulateur de marnage

Pour un problème complexe comme le cas du cycle humidification-séchage, la loi de Fick ne peut pas traduire les phénomènes physiques qui se produisent comme sorption, désorption, convection et activité chimique. La bonne concordance des résultats expérimentaux et ceux simulés viendrait du fittage d'un certain nombre de paramètres.

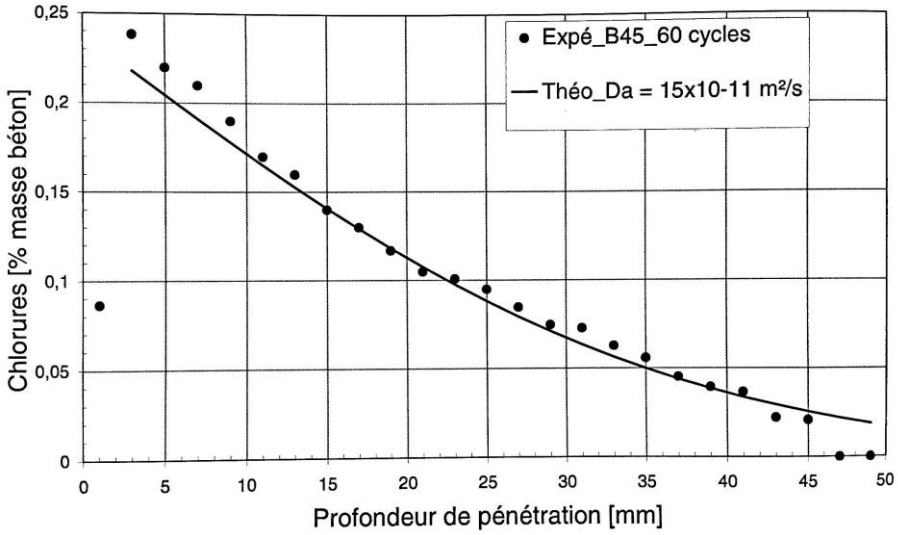


Figure 1. 10 Confrontation des résultats expérimentaux avec les résultats obtenus avec la loi de Fick

1.4.6 Travaux de Bastidas (49)

L'objectif de ce travail est d'introduire un modèle probabiliste du transfert d'ions chlorures en prenant en compte le transfert d'humidité, la température et les isothermes d'interaction d'ions chlorures avec la matrice solide. L'auteur a également proposé un modèle qui prend en considération les paramètres aléatoires avec le phénomène de réchauffement climatique mondial et intégré le modèle de transfert d'ions chlorures dans un modèle probabiliste.

Dans le modèle du transfert d'ions chlorure, l'auteur a tenu compte de la diffusion et la convection à travers la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{fc}}{\partial t} = \mathrm{div}\left(D'_c \nabla(C_{fc})\right) + \mathrm{div}\left(C_{fc} D'_h \nabla(h)\right) \tag{1.35}$$

Ici C_{fc}, h étant respectivement la concentration d'ion chlorure libre et l'humidité relative du matériau. D_c^*, D_h^* se calculent en fonction de la température T, l'âge de béton t, l'humidité relative h et de teneur en eau liquide w_e (34).

$$D_c^* = D_{c,ref} \frac{f_1(T) f_2(t) f_3(h)}{1 + \frac{1}{w_e} \frac{\partial C_{bc}}{\partial C_{fc}}} \tag{1.36}$$

$$D_h^* = D_{h,ref} \frac{g_1(h) g_2(T) g_3(te)}{1 + \frac{1}{w_e} \frac{\partial C_{bc}}{\partial C_{fc}}} \tag{1.37}$$

$D_{c,ref}, D_{h,ref}$ sont les coefficients de diffusion mesurés dans les conditions normalisées (34) et $\partial C_{bc} / \partial C_{fc}$ représente la capacité d'adsorption d'ions chlorure du matériau. Le choix d'utiliser les coefficients de diffusion apparents permet d'alléger l'écriture et également le calcul.

L'isotherme sorption – désorption a été abordé pour traduire le rapport entre l'eau libre et l'humidité relative dans le pore. La teneur en eau est calculée par (37) :

$$w_e = \frac{CkV_m h}{(1 - kh)(1 + (C - 1)kh)} \tag{1.38}$$

Où C, k et V_m sont des paramètres dépendant de la température, rapport E/C et durée de cure. Cette formule empirique a été utilisée par Xi *et al*. (38), validée par des expériences

d'isotherme sorption-désorption. L'auteur l'a seulement utilisée pour modéliser la courbe sorption, donc l'effet d'hystérésis n'a pas été pris en compte dans son travail.

Pour prendre en compte l'effet de chaleur, l'auteur a utilisé la loi du Fourrier :

$$\rho_c c_q \frac{\partial T}{\partial t} = \mathrm{div}(\lambda \nabla T) \tag{1.39}$$

Ici ρ_c étant la densité du béton, c_q étant la capacité spécifique thermique du béton et λ étant la conductivité thermique du béton. l'auteur a considéré λ comme une constante tandis que selon Marchand (39) dans le cas de béton insaturé, λ est fonction de la teneur en eau liquide. En effet, la conduction thermique d'eau est bien plus importante que celle d'air qui représente le réseau poreux du béton.

Afin de prendre en considération le changement climatique dans l'étude de transfert d'ion chlorure, l'auteur a proposé un modèle climatique qui divise une année en deux saison : été et hiver.

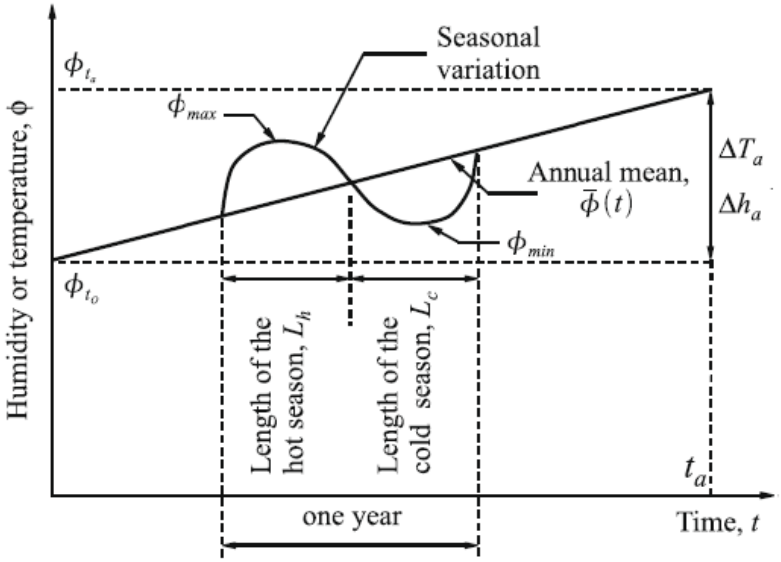


Figure 1. 11 Variation des paramètres climatiques (température et humidité relative) dans une année

Le changement de la température et humidité relative provoqué par le réchauffement climatique global pour les années à venir sont linéarisés en fonction du temps. L'auteur a simulé l'effet du changement climatique sur une période de t_a=100ans pour calculer le

paramètre climatique moyen. Les deux paramètres température ou humidité relative peuvent varier selon :

$$\bar{\phi}(t) = \phi_0 + \left(\frac{\phi_{ta} - \phi_0}{t_a}\right) t \tag{1.40}$$

Ici :

$\bar{\phi}(t)$ est le paramètre moyen annuel de la grandeur ϕ (température ou humidité relative) ;

ϕ_{ta} et ϕ_0 représentent respectivement la valeur finale et la valeur initiale de la grandeur ϕ sur la durée t_a comme le montre la Figure 1. 11.

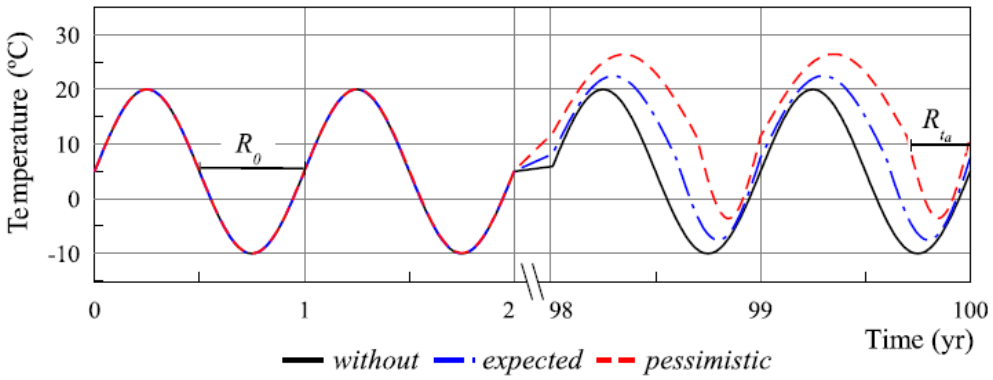


Figure 1. 12 Modèle de température prenant en compte le changement climatique

Les équations précédentes sont résolues dans un cas de probabilité par des simulations de type Monté Carlo pour ensuite accéder à la probabilité de ruine par corrosion des aciers. La Figure 1. 13 donne un exemple de résultats.

Pour l'ingénierie, ce modèle apporte des réponses intéressantes sur la prédiction de la ruine des structures par corrosion des armatures, mais il nécessite de prendre en compte des principaux phénomènes physiques, chimiques qui se produisent dans le béton.

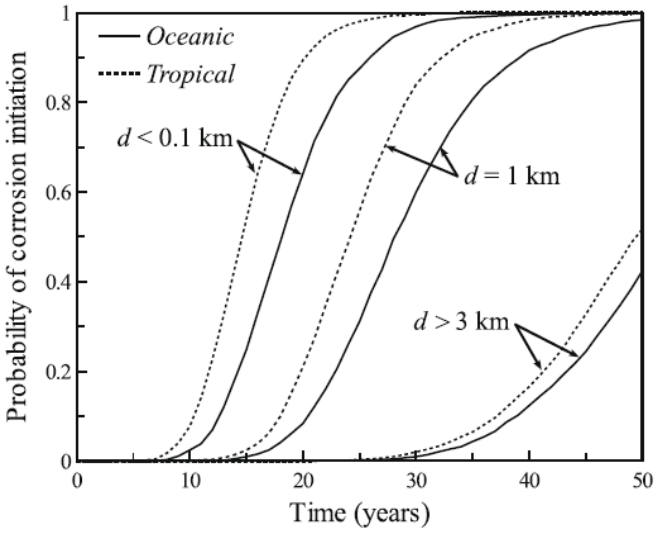


Figure 1. 13 Influence de l'emplacement d'un ouvrage par rapport à la mer sur la probabilité d'initiation à la corrosion

1.4.7 Travaux de Friedmann (50)

Ces travaux portent sur une modélisation multi-espèces de l'électrodiffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment en intégrant la double couche électrique.

Partant de l'échelle du pore, l'auteur a écrit les équations gouvernant le transfert ionique dans un milieu saturé avec prise en compte de la double couche électrique.

Le modèle construit par Friedman se base sur l'équation de Nernst-Planck modifiée à travers la prise en compte de l'effet de la double couche électrique (coefficient $K_{\mp}$).

$$\epsilon \frac{\partial C_{kc}}{\partial t}\left(K_{\mp} + C_{kc}\frac{\partial K_{\mp}}{\partial C_{kc}} + \frac{\partial C_{bk}}{\partial C_{kc}}\right) - \mathrm{div}\left(QD_k K_{\mp}\frac{\partial C_{kc}}{\partial x} - z_k \frac{F}{RT} K_{\mp} C_{kc} Q D_k E\right) = 0 \qquad (1.41)$$

$\epsilon, C_{kc}, K_{\mp}, C_{bk}, D_k, E, R, T, F$ sont respectivement la porosité, la concentration d'espèce k hors couche diffuse, la concentration d'espèce k liée le coefficient de diffusion moléculaire, le potentiel électrique, la constante universelle de gaz parfait, la température et la constante de Faraday.

La loi d'électroneutralité s'applique hors couche diffuse comme suit :

$$\sum_{k} z_k C_{kc} = 0 \tag{1.42}$$

La diffusivité Q peut s'obtenir par une mesure de chronoampérométrie.

$$Q = \frac{I_i RT}{F^2(D_{OH}K_{-}C_{OH} + D_K K_{+} C_K + D_{Na}K_{+}C_{Na})} \tag{1.43}$$

I_i est le courant traversant l'échantillon en régime stationnaire.

La concentration d'une espèce moyenne est calculée en fonction de la concentration de l'espèce dans la solution libre.

$$\overline{C_k} = C_{kc}\, K_{\mp} \tag{1.44}$$

Il est à noter que $K_{\mp}$ est une fonction du potentiel Zeta et le diamètre du pore (50).

$$\left.\begin{aligned} K_{\mp} &= \langle \exp(-\partial\psi_{+}\rangle \\ \partial\psi_{+} &= \frac{F}{RT}\,\partial\psi \end{aligned}\right\} \tag{1.45}$$

L'auteur a montré de façon explicite l'effet de la double couche électrique dans le transfert ionique à travers les coefficients $K_{\mp}$, ces coefficients affectent le calcul de la diffusivité et le flux ionique. La relation (1.42) parait intéressante comme étant un outil pour calculer le coefficient de diffusion effectif par la méthode ampérométrique.

Pour les paramètres d'entrée comme le potentiel Zeta et le diamètre du pore, l'auteur a choisi en se référençant à la littérature et en fittant les courbes simulées par rapport aux courbes expérimentales. Finalement il a retenu la paire du potentiel Zeta et le diamètre du pore avec un couple de valeur de (50mV et 2.4nm).

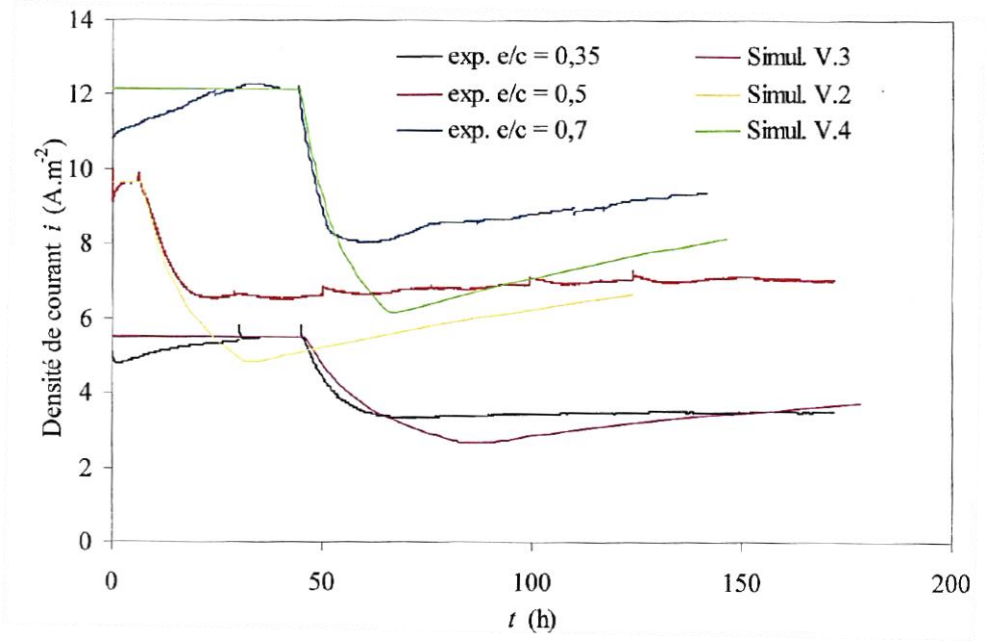


Figure 1. 14 Comparaison de la densité de courant calculée avec des résultats expérimentaux pour des mortiers

La Figure 1. 14 montre une bonne cohérence entre les résultats simulés et expérimentaux du modèle. Cette méthode de mesure du coefficient de diffusion chlorure a des avantages par rapport à la méthode de dosage qui est lourde en devant effectuer plusieurs de mesure d'ions chlorures. En plus, elle permet également d'intégrer la double couche électrique dans le calcul de coefficient de diffusion de chlorure effectif. Par contre, le modèle présente des limites liées aux choix du potentiel Zeta. Notons aussi que ce modèle est validé uniquement en conditions saturées. Nous allons nous appuyer sur ces travaux pour les étendre au cas de bétons non saturés.

1.4.8 Travaux de Hocine (52)

Cette étude a pour objectif d'évaluer les phénomènes électrocapillaires à travers la double couche électrique sur le transfert ionique, notamment sur le transfert de chlorure dans les matériaux cimentaires. Pour y aboutir, l'auteur a réalisé une campagne d'expérimentation sur la mesure du potentiel Zeta, paramètre clé de la double couche électrique en utilisant la technique d'électrophorèse laser Doppler (52).

Le principe de mesure électrocinétique s'appuie sur la mesure de la vitesse d'une particule sous un champ électrique. Lorsque les particules chargées électriquement dans un électrolyte,

des forces de viscosité agissent sur les particules pour s'opposer ainsi au mouvement. À l'état équilibre électriquement, les particules se déplacent à une vitesse constante. La relation entre le potentiel Zeta et la vitesse d'une particule se traduit par (53)(54) :

$$U_E = \frac{\epsilon\xi}{\mu} \tag{1.46}$$

Où :

U_E est la mobilité électrophorétique (microns.cm/Volt.sec); ξ est le potentiel Zeta (mV), et μ est la viscosité dynamique de la solution (Pa.s).

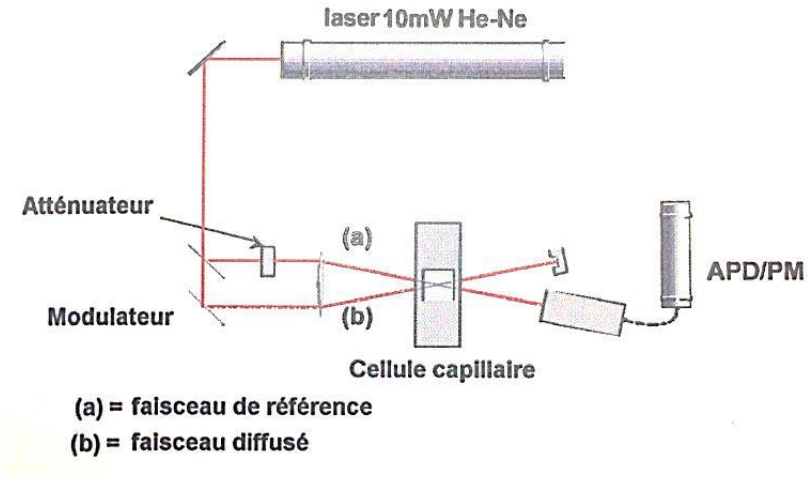


Figure 1. 15 Électrophorèse laser Doppler

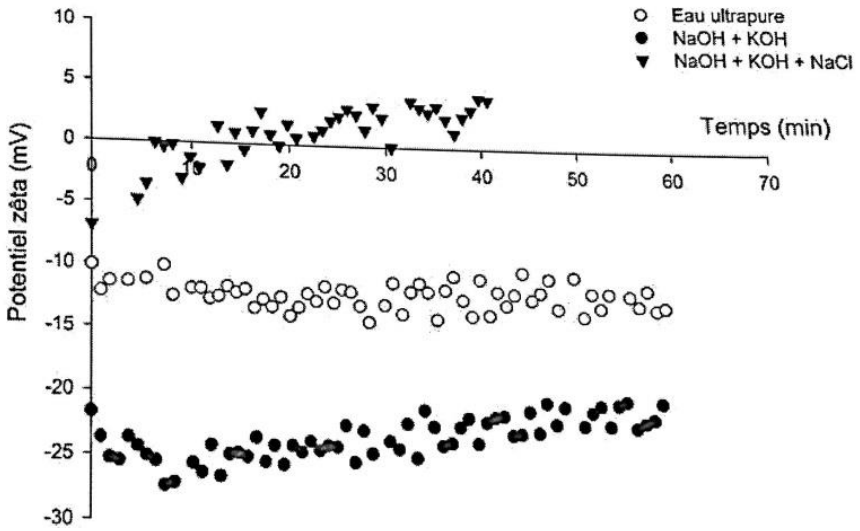


Figure 1. 16 Influence du NaCl sur l'évolution du potentiel Zeta de la pâte de ciment en fonction du temps

L'auteur a montré que le potentiel Zeta est globalement négatif dans une solution NaOH et KOH. Par contre en présence de NaCl le signe du potentiel Zeta s'inverse et en valeur absolue. On constate également une diminution qui s'expliquerait par la compression de la double couche électrique en présence de sel. Ces résultats expérimentaux montrent aussi que le potentiel Zeta est négatif.

Dans la partie de simulation numérique en milieu saturé, l'auteur s'est inspiré du travail de Friedmann (51) pour calculer la densité de courant en fonction du temps avec différents types de matériaux cimentaires.

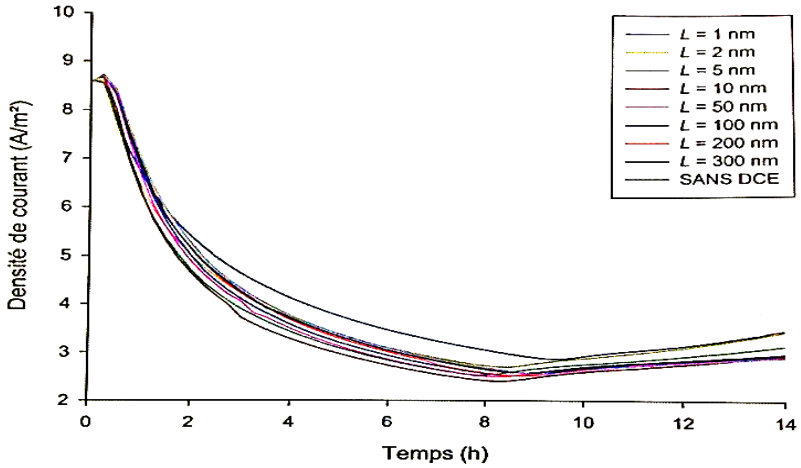


Figure 1. 17 Densité de courant électrique simulée en fonction du temps

À travers les simulations de la Figure 1. 17 on peut déduire que la double couche électrique se produit essentiellement dans les nano pores de type C-S-H.

1.5 Conclusion

À travers les travaux qui ont été réalisés par différents auteurs, nous constatons que la plus part des modèles se basent sur l'équation Nernst-Planck tandis que certains utilisent la 2ème loi de Fick pour étudier le transfert ionique dans les matériaux cimentaires insaturés. Des paramètres de l'environnement tels que la température et l'humidité relative ont été également intégrés dans des simulations de profils de chlorures. Des auteurs ont essayé d'introduire l'effet de la double couche électrique dans le transfert ionique, mais l'étude de l'effet de cette dernière dans le cas de transfert ionique dans les bétons non saturés qui n'a pas été étudiée. D'où l'originalité de cette thèse est de développer un modèle de transfert ionique dans les

milieux cimentaires insaturés tout en intégrant l'effet de double couche électrique et de la température. Ce modèle prend en compte les transferts :

- d'humidité multiphasique dans un milieu insaturé avec l'hypothèse que la pression gazeuse est constante. L'hystérésis sorption - désorption sera pris en compte ;
- de chaleur avec la variation de la température extérieure ;
- ionique en prenant en compte la double couche électrique dans un cas isotherme.

L'autre originalité de cette thèse est d'utiliser le modèle ainsi développé pour prédiction de la durée de vie des structures vis-à-vis de la corrosion des armatures.

Chapitre 2 - Étude du transfert couplé hydro-ionique dans les matériaux cimentaires insaturés

2.1 Introduction

Le transfert d'eau joue un rôle très important dans l'étude des transferts ioniques. D'une part, la pénétration des ions se produit au sein de la phase liquide par différents phénomènes tels que la diffusion et convection. D'autre part, la présence d'eau liquide dans le réseau poreux du matériau pèse considérablement sur la diffusion des gaz comme l'oxygène, le dioxyde de carbone. En effet, les dernières dépendent fortement du degré de saturation en eau liquide au sein du matériau. Un milieu peu saturé favorise le transport d'oxygène et dioxyde de carbone. La cinétique de transport dans les phases régnant dans le matériau devient complexe par la présence de plusieurs phases solide, liquide et gazeuse.

Le paramètre qui traduit la vitesse d'écoulement dans une phase est la perméabilité. Étant donné les caractéristiques physiques, la perméabilité à l'eau est bien inférieure à celle au gaz. Cela peut s'expliquer par le mode de mouvement. L'écoulement d'eau liquide se fait avec une viscosité bien supérieure celle du gaz tandis que pour ce dernier l'écoulement est accéléré par le glissement du gaz sur les parois des pores (effet Klinkenberg).

Des différents mouvements d'eau dans le milieu poreux dépendent de la taille des pores. Dans le domaine des mésopores, quand la taille est suffisante, elle peut abriter une véritable phase liquide. Le liquide contenu dans ces pores est qualifié de capillaire, c'est à dire que son état (sa pression) est directement lié à la tension interfaciale du liquide qui règne à l'interface avec l'atmosphère environnante et à la forme de celle-ci. Les travaux sur les capillaro-poreux établis notamment par Luikov s'appliquent aux milieux poreux dans lesquels le comportement des fluides est principalement déterminé par la capillarité, ce qui correspond aux milieux mésoporeux. Le confinement des liquides dans les mésopores entraîne aussi, en liaison avec la capillarité, un abaissement significatif de la pression de la vapeur par rapport à la pression de vapeur saturante à l'état libre. Dans ce chapitre on évoque le rôle primordial de la capillarité dans les transferts hydriques. Dans un milieu insaturé, il est important de noter qu'à certaine teneur en eau, la continuité de la phase liquide se produit, mais le pore n'est pas

rempli d'eau, le gaz est séparé de l'eau liquide par un ménisque, la répartition de l'humidité respecte la loi de comportement traduisant la pression capillaire en fonction de la teneur en eau liquide. Dans le but de mieux comprendre les comportements de la phase liquide (eau) dans les matériaux cimentaires et son rôle dans le transfert ionique ce chapitre est dédié à l'étude du couplage entre transfert d'humidité et transfert ionique. Quelques principes vis-à-vis du mouvement d'eau dans les milieux poreux seront évoqués.

2.2 Étude du transfert d'humidité et de chaleur

2.2.1 Hypothèses générales adoptées

Un milieu poreux comme le béton a une grande complexité en termes de grandeurs physiques à cause de la présence de trois phases : solide, liquide et gaz. Chacune de ces phases possède des caractéristiques différentes. Afin de simplifier la description mathématique du transfert hydrique, nous avons admis les hypothèses suivantes qui sont généralement adoptées dans les travaux de la littérature (55)(56)(45) :

- Le matériau cimentaire comprend trois phases : solide (squelette), liquide (eau) et gazeuse (air sec + vapeur d'eau).
- La phase solide est indéformable, ça veut dire qu'il n'y a pas de déformation du squelette solide au cours des transferts hydriques et ioniques.
- Le retrait et les fissurations sont négligeables.
- La phase liquide qui ne se compose que de l'eau est incompressible. La masse volumique est constante au cours du temps.
- La phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait comportant l'air sec inerte et la vapeur d'eau.
- Le milieu cimentaire possède une porosité fine, par conséquent l'écoulement de la phase liquide se produit lentement. On peut alors le qualifier de laminaire.
- Un équilibre thermodynamique s'établit de façon immédiate entre la phase liquide et la phase gazeuse.
- Les forces gravitationnelles sont négligées.
- La phase liquide est considérée continue.

Pour une description macroscopique, nous partons de l'échelle microscopique en utilisant la méthode de prise moyenne sur un volume élémentaire représentatif (VER). Cette méthode est bien décrite dans les travaux antérieurs (57)(58).

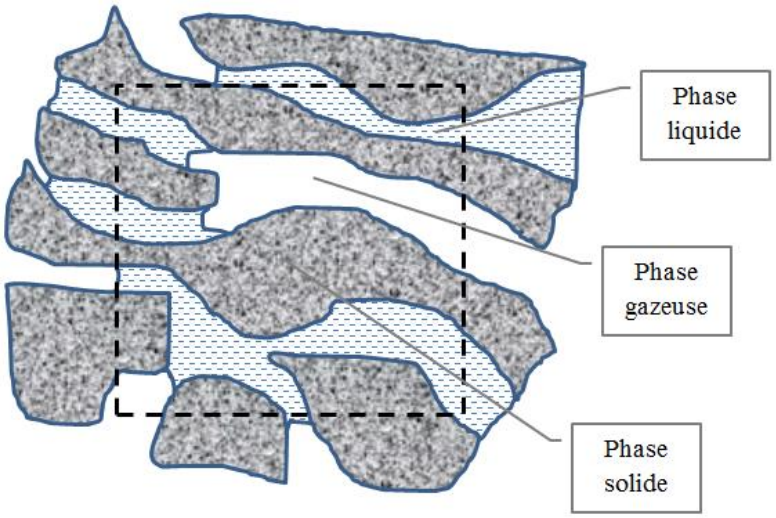


Figure 2. 1 Schématisation d'un volume élémentaire représentatif (VER)

2.2.2 Transport de l'eau liquide

Dans le cas où la teneur volumique en eau est inférieure à celle irréversible, on peut négliger le flux diffusif de l'eau liquide devant le flux massique. En effet la pression capillaire qui s'empare provoque un mouvement macroscopique d'eau liquide. La densité du flux massique d'eau liquide s'écrit donc :

$$J_e = \rho_e V_e \tag{2.1}$$

Donnée par la loi de Darcy, V_e étant la vitesse d'écoulement du liquide est calculée :

$$V_e = -\frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \mathrm{grad} P_e \tag{2.2}$$

Où $\rho_e, K_e, K_{re}, \mu_e, P_e$ sont respectivement la masse volumique de l'eau liquide, la perméabilité intrinsèque de l'eau, la perméabilité relative de l'eau liquide, la viscosité de l'eau et la pression de l'eau dans le pore.

En s'appuyant sur l'hypothèse que la pression du mélange gazeux reste toujours constante en tout point du VER et à tout moment, on peut écrire :

$$P_e = P_g - P_c \tag{2.3}$$

Cette relation sera décrite avec plus de détails dans le paragraphe suivant.

En combinant (2.2) et (2.3) avec (2.1) on obtient donc :

$$J_e = \rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \mathrm{grad} P_c \tag{2.4}$$

Comme la pression capillaire P_c est dépendante de la température et la teneur en eau et d'après la loi de Laplace, on peut écrire :

$$P_c = \frac{2\gamma(T)\cos\theta}{R(W)} \tag{2.5}$$

W étant la teneur en eau volumique du matériau.

Après quelques développements l'équation (2.4) peut s'écrire :

$$J_e = \rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \left(\frac{\partial P_c}{\partial W}\right) \mathrm{grad}(W) + \rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \left(\frac{\partial P_c}{\partial T}\right) \mathrm{grad} T \tag{2.6}$$

Avec :

$$D_{eW} = \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial W} \tag{2.7}$$

$$D_{eT} = \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial T} \tag{2.8}$$

γ, R, θ sont respectivement la tension superficielle, rayon du ménisque formé à l'interface eau-gaz et angle de contact du liquide à la paroi. D_{eW}, D_{eT} représentent la diffusion de l'eau liquide générée par l'effet d'un gradient de la teneur en eau liquide et d'un gradient de la température. Ces deux grandeurs sont reliées fortement à la perméabilité à l'eau liquide. L'agitation thermique des molécules augmente d'autant plus que la température d'un liquide s'accroît. Cela favorise les molécules du liquide de se détacher de la surface pour se déplacer vers l'intérieur. Comme cette force qui attire les molécules vers l'intérieur est la tension superficielle, elle devrait par conséquent décroître quand la température augmente.

En supposant que la tension superficielle dépend linéairement de la température, Eötvös (59) a proposé une relation permettant de calculer la tension interfaciale (60) :

$$\gamma(T) = k_t(T_c - T) \tag{2.9}$$

Ici T_c désigne la température critique au triple point où la transition en phase liquide et gazeuse est impossible.

$$k_t = \frac{k}{V^{2/3}} \tag{2.10}$$

k est la constante Eötvös $2.1x10^{-7}$ ($J/K.mol^{2/3}$), V est le volume molaire massique du liquide dans le cas d'eau, la relation (2.9) peut s'écrire autrement.

$$\gamma(T) = 1.455x10^{-4}(791 - T) \tag{2.11}$$

Notons que cette relation est valide pour la plage de 0°C-100°C.
Partant de (2.9) on peut déduire pour le coefficient de diffusion d'eau généré par le gradient de température :

$$D_{eT} = -\frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\frac{Pc}{791 - T} \tag{2.12}$$

2.2.3 Transfert de vapeur d'eau

Le transfert de vapeur d'eau dans l'air sec est régi par la diffusion pure d'après la loi de Fick.

$$J_v = -R_a D_{va} \mathrm{grad}\rho_v \tag{2.13}$$

Dans un cas général, la masse volumique de vapeur d'eau dépend également de la température et de la teneur volumique en eau comme suit :

$$\rho_v = \frac{M_v}{RT} P_v = \frac{M_v}{RT} \varphi(W).P_{vs} \tag{2.14}$$

Où $\varphi(W)$ traduit la relation entre l'humidité relative φ et la teneur volumique en eau W
L'équation (2.13) peut se développer comme suit ::

$$J_v = -R_a D_{va} \frac{\partial \rho_v}{\partial W} \mathrm{grad}(W) - R_a D_{va} \frac{\partial \rho_v}{\partial T} \mathrm{grad}T = K_{vW} \mathrm{grad}(W) + K_{vT} \mathrm{grad}T \tag{2.15}$$

K_{vW}, K_{vT} sont les conductivités de vapeur d'eau liées respectivement au gradient de teneur en eau et le gradient de la température. Le calcul de ces grandeurs servira à la détermination de la pression de vapeur d'eau en état d'équilibre thermodynamique que l'on détaillera par la suite l'équation (2.16).

Supposons que $\varphi(W)$ n'est pas dépendant de la température. K_{vW} et K_{vT} peuvent être écrits :

$$\left.\begin{aligned} K_{vW} &= -R_a D_{va} \frac{M_v}{RT} P_{vs} \frac{\partial \varphi(W)_T}{\partial W} \\ K_{vT} &= -\frac{M_v}{R} \varphi(W)_T \frac{\partial (P_{vs}/T)}{\partial T} \end{aligned}\right\} \tag{2.16}$$

Pour un mélange gazeux à pression constante se composant de vapeur d'eau et d'air sec, le flux gazeux reste nul. En effet :

$$\nabla P_g = 0 \tag{2.17}$$

$$J_g = D \nabla \rho_g = \frac{D_g M_g}{RT} \nabla P_g = 0 \tag{2.18}$$

Avec :

D_g : le coefficient de diffusion de gaz ;

M_g : la masse molaire du gaz ;

T : la température ;

R : la constante universelle de gaz parfait.

R_a : la résistance du milieu liée à l'air

En plus, le flux gazeux est la somme du flux de vapeur d'eau et d'air sec. On obtient alors :

$$J_g = J_v + J_a = 0 \tag{2.19}$$

La vapeur d'eau occupe dans un milieu insaturé avec l'eau liquide, le volume vide du matériau. L'eau peut se transformer en vapeur par évaporation et à l'inverse la vapeur d'eau peut se transformer en eau liquide par condensation. Le processus de cet échange est régi par la loi de comportement hydrique « équilibre liquide-vapeur ».

L'eau dans les pores forme un ménisque en contact avec de l'air. Cela engendre une discontinuité de la pression à l'interface eau-gaz. On nomme cette différence de la pression la pression capillaire P_c :

$$P_c = P_g - P_e \tag{2.20}$$

L'équilibre thermodynamique équivaut à l'égalité des enthalpies libres massiques (potentiels massiques de Gibbs) G_k (61) avec k représentant la phase de vapeur (v) et la phase liquide (e).

$$G_e(P_e, T) = G_v(P_v, T) \tag{2.21}$$

Comme G_k dépend seulement de la température T et la pression P. À une température donnée on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial G_k}{\partial P_k}\right)_T = V = \frac{1}{\rho_k} \tag{2.22}$$

Avec V : le volume massique de la phase considérée ;

ρ_k : la masse volumique du corps étudié.

En outre pour 1mol de gaz parfait on a :

$$\frac{1}{\rho_k} = \frac{RT}{P_k} \tag{2.23}$$

En remplaçant la masse volumique ρ_k (2.22) par celle (2.23) on obtient en condition isotherme :

$$\partial G_k = RT\frac{\partial P_k}{P_k} \tag{2.24}$$

De l'équation (2.21) on déduit :

$$\partial G_e = \partial G_v \tag{2.25}$$

En combinant (2.23), (2.24) et (2.25) on obtient :

$$\rho_e \frac{RT}{M_v}\partial(\ln P_v) = \partial P_e \tag{2.26}$$

La relation (2.26) traduit la variation exponentielle de la pression de vapeur d'eau en fonction de la pression de l'eau liquide. Afin d'analyser cette relation, on choisit deux différentes conditions correspondant à l'état considéré et à l'état de référence dans lequel la vapeur d'eau est saturée sans effet capillaire et $P_e = P_g$. En intégrant (2.26) on a :

$$\rho_e \frac{RT}{M_v} \int_{P_{vs}}^{P_v} \partial(\ln P_v) = \int_{P_g}^{P_e} \partial P_e \tag{2.27}$$

$$\rho_e \frac{RT}{M_v} \ln\left(\frac{P_v}{p_{vs}}\right) = P_e - P_g \tag{2.28}$$

L'équation (2.29) permet d'aboutir à la loi de Kelvin :

$$P_c = -\rho_e \frac{RT}{M_v} \ln(\frac{P_v}{P_{vs}}) \tag{2.29}$$

Le rapport P_v/P_{vs} dans (2.29) est appelé l'humidité relative dénotée φ. L'humidité relative joue un rôle important en terme de sorption-désorption du matériau. En fait une diminution de φ favorise l'évaporation d'eau liquide, cela correspond à la désorption. Par contre une croissance de φ conduit la vapeur d'eau à se condenser à la surface du pore. Ce processus correspond à l'absorption. À chaque température un matériau possède une caractéristique intrinsèque courbe sorption - désorption. Cette courbe représente la relation entre l'humidité relative et la teneur en eau. La courbe sorption-désorption peut être irréversible, donnant ainsi naissance à l'effet d'hystérésis que l'on abordera dans le chapitre 3 (Étude expérimentale).

Il est à noter que la pression de vapeur saturante P_{vs} ne dépend que de la nature du liquide et de la température. En effet en état de vapeur saturante, le liquide et sa vapeur coexistent en équilibre. Cela qui veut dire que le nombre des molécules libérées (évaporation) et le nombre des molécules retournées dans le liquide (condensation) sont égaux.

Pour calculer P_{vs} on peut partir de la formule de Clapeyron (62)(63) :

$$L(T) = T\Delta V \frac{\partial P}{\partial T} \tag{2.30}$$

Comme le volume gazeux est tellement grand devant le volume liquide, on peut donc négliger le volume liquide. L'équation (2.30) devient :

$$L(T) = TV_g \frac{\partial P}{\partial T} \tag{2.31}$$

En plus pour une mole :

$$V_g = \frac{RT}{P} \tag{2.32}$$

En remplaçant V_g de (2.32) par (2.31), on a donc :

$$\frac{\partial P}{P} = \frac{L}{R}\frac{\partial T}{T^2} \tag{2.33}$$

$$\int_{P_{ref}}^{P_{vs}} \frac{\partial P}{P} = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{L}{R}\frac{\partial T}{T^2} \tag{2.34}$$

On vient :

$$\ln\frac{P_{vs}}{P_{ref}} = \frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right) \tag{2.35}$$

Ici L_v est la chaleur latente, P_{ref}, T_{ref} sont respectivement la pression de référence et la température de référence. On peut aussi utiliser la formule empirique de Rankine qui donne des résultats proches de ceux du calcul exact.

$$P_{vs} = \exp\left(13.7 - \frac{5120}{T}\right) \tag{2.36}$$

P_{vs} : pression de vapeur d'eau saturante, en atmosphère ;

T : température absolue, en K.

Dans un milieu insaturé où le flux d'air sec est petit par rapport au flux de vapeur d'eau (64)(65), l'influence de l'air dans le calcul est faible. C'est cette hypothèse que l'on a retenu dans ce travail.

2.2.4 Équation de transfert hydrique : eau + vapeur d'eau

En appliquant la loi de conservation de masse, on obtient donc :

$$\frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_v W_v)}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(\underbrace{J_e}_{\substack{\text{flux d'eau}\\ \text{liquide}}} + \underbrace{J_v}_{\substack{\text{flux de vapeur}\\ \text{d'eau}}}\right) \tag{2.37}$$

W_v est la teneur en vapeur d'eau.

Étant donné que la masse volumique de vapeur d'eau est plus faible par rapport à celle de l'eau liquide, l'équation (2.37) devient :

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t}}_{\substack{\text{dérivée temporelle}\\ \text{d'eau liquide}}} = -\mathrm{div}\left(\underbrace{J_e}_{\substack{\text{flux d'eau}\\ \text{liquide}}} + \underbrace{J_v}_{\substack{\text{flux de vapeur}\\ \text{d'eau}}}\right) \tag{2.38}$$

Avec :

$$J_e = \rho_e(D_{eW}\mathrm{grad}(W) + D_{eT}\mathrm{grad}T) \tag{2.39}$$

$$J_v = K_{vW}\mathrm{grad}(W) + K_{vT}\mathrm{grad}T \tag{2.40}$$

L'apparition du gradient de la température nécessite alors de déterminer les facteurs associés à cette variable. Pour ce faire, on va établir les équations de transfert de chaleur.

2.2.5 Transfert de chaleur dans les matériaux cimentaires

Comme on a mentionné dans le chapitre bibliographique, il existe dans la littérature de différentes approches permettant de déterminer le champ de la température dans le milieu poreux. La plus part des travaux portent sur le bilan d'énergie pour chaque phase dans le milieu (66)(39)(49) . Dans un milieu insaturé, la chaleur est transférée en trois formes : la conduction respectant la loi de Fourrier, la convection faite par le mouvement de l'eau liquide et de gaz (vapeur d'eau + air sec) et l'échange énergétique (condensation ou évaporation) entre l'eau et la vapeur d'eau. Le flux de chaleur s'écrit alors :

$$J_T = \underbrace{-\lambda_{eff}\mathrm{grad}T}_{\text{conduction}} + \left(\underbrace{C_{pe}\rho_e\frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\mathrm{grad}P_e}_{\text{énergie interne de l'eau}} + \underbrace{C_{pg}\rho_g\frac{K_g K_{rg}}{\mu_g}\mathrm{grad}P_g}_{\text{énergie interne de gaz}}\right)T \tag{2.41}$$

Où L_{vl} est la chaleur latente de vapeur d'eau.

C_{pe}, C_{pg} sont respectivement la capacité thermique de l'eau et du mélange gazeux.

λ_{eff} est la conductivité effective du milieu considéré. Dans un milieu poreux insaturé se composant de trois phases (solide, liquide et gaz), la détermination de la conductivité thermique est faite selon que les phases sont disposées en série ou en parallèle. Pour une disposition en série, la conductivité thermique se traduit :

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{1-\epsilon}{\lambda_s} + \frac{W}{\lambda_e} + \frac{\epsilon - W}{\lambda_g} \tag{2.42}$$

Pour une disposition en parallèle :

$$\lambda_{eff} = (1-\epsilon)\lambda_s + W\lambda_e + (\epsilon - W)\lambda_g \tag{2.43}$$

Où $\lambda_s, \lambda_e, \lambda_g$ sont dans l'ordre la conductivité thermique effective de la phase solide, liquide et gazeuse.

Les relations (2.42) et (2.43) sont loin d'être appliquées dans le calcul de λ_{eff} car elles demandent beaucoup de données sur les phases. Dans la littérature il y a des travaux expérimentaux permettant de calculer λ_{eff}. On a retenu la formule empirique ci-dessous qui a été utilisée dans les travaux (39)(67).

$$\lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{ref}(0.244(W-1)+1)(0.0015(T-T_{ref})+1) \tag{2.44}$$

Avec :

λ_{eff}^{ref} : la conductivité thermique effective du matériau mesurée en condition de référence ;

T : la température de milieu ;

T_{ref} : la température du milieu de référence.

Dans notre travail, le champ de température est proche de celle de référence, le produit $0.0015(T-T_{ref})$ est très petit devant 1, la relation (2.44) se réduit alors:

$$\lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{ref}\left(0.244\left(\frac{W}{\epsilon}\right) + 0.756\right) \tag{2.45}$$

Où ϵ est la porosité du matériau. Nous pouvons remarquer que la conductivité du béton est proportionnelle au degré de saturation d'eau. La conductivité thermique pour un béton saturé (condition de référence) a une gamme entre 1.4 et 3.6 $(W.m^{-1}.K^{-1})$ selon Neville (68).

Le bilan thermique s'écrit alors :

$$\rho_b C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \mathrm{div}(J_T) + \sum q_i = 0 \tag{2.46}$$

Avec :

C_p est la chaleur spécifique effective du matériau cimentaire ;

ρ_b est la masse volumique de béton ;

Ici J_T se calcule d'après l'équation de flux thermique (2.41) ;

q_i représente un terme source éventuel du matériau poreux. Il s'agit de la chaleur dégagée au cours de l'hydratation et du changement de phase liquide-vapeur. Cependant le dégagement de chaleur provoqué par l'hydratation du matériau cimentaire n'est significatif que dans les premières heures d'hydratation.. Par conséquent pour un matériau cimentaire étudié à long terme ce phénomène est négligeable. Quant au changement de phase liquide-vapeur, le transfert de chaleur induit par le mouvement de gaz est supposé nul. En plus, le mouvement du fluide au sein d'un milieu cimentaire qui possède une porosité fine s'avère très faible. Cela entraîne que l'apport du flux de chaleur généré par la convection du liquide devient également négligeable devant la conduction thermique. Pour toutes raisons, on a l'équation (2.46) qui se réduit (39)(49) :

$$\rho_b C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \mathrm{div}\,(\lambda_{eff} \mathrm{grad} T) = 0 \tag{2.47}$$

La résolution de l'équation (2.47) nécessite la connaissance du moteur de transfert hydrique – « la teneur en eau » qui intervient dans la conductivité (équation 2.45). Ce paramètre traduit le couplage entre le transfert d'humidité et le transfert de chaleur.

En plus, lorsque nous résolvons ce problème thermique, il nous faudra des conditions aux limites traduites par la convection forcée. Il s'agit donc du coefficient d'échange convectif h. La valeur de h pour le béton exposé à l'air est encore un sujet à débattre. Dans le travail de Bazant (36), l'auteur a utilisé la valeur qui est de l'ordre $0.07 (\mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}})$. Cette valeur est très faible voire même irréaliste. Par contre, dans le travail de Khan (69) il a trouvé une gamme du coefficient d'échange convectif bien plus importante $(6.2 - 9.3\ \mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}})$. En parallèle, la température ambiante va également affecter le transfert thermique dans le béton. Ce paramètre sera abordé en détail dans le chapitre 4.

2.3 Récapitulation des équations traduisant les transferts hydrique et de chaleur.

Les équations macroscopiques traduisant les transferts d'humidité et de chaleur sont résumées respectivement par les systèmes d'équations (2.48) et (2.49) :

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t} + \rho_e(D_{eW}\mathrm{grad}(W) + D_{eT}\mathrm{grad}T) + K_{vW}\mathrm{grad}(W) + K_{vT}\mathrm{grad}T = 0\\
&D_{eW} = \frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\frac{\partial P_c}{\partial W}\\
&D_{eT} = \rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\frac{Pc}{T_c - T}\\
&K_{vW} = -R_a D_{va}\frac{M_v}{RT}P_{vs}\frac{\partial\varphi(W)_T}{\partial W}\\
&K_{vT} = -\frac{M_v}{R}\,\varphi(W)_T\frac{\partial(TP_{vs})}{\partial T}\\
&P_c = -\rho_e\frac{RT}{M_V}\ln(\varphi(W)_T)
\end{aligned}\right\} \quad (2.48)$$

Il convient de souligner que la dérivée de la pression capillaire et de la masse volumique par rapport à la teneur en eau est établie à une température donnée. En réalité, elle peut varier en fonction de la température. Dans le cadre de notre travail, nous avons supposé que cette variation est petite dans la plage de température considérée. Cela nous conduit à considérer comme indépendantes la pression capillaire et la masse volumique par rapport à la température.

Avec la domination de la conduction sur les autres moteurs de transfert, L'équation du transfert thermique est simplifiée comme suit :

$$\left.\begin{aligned}
&\rho_b C_p\frac{\partial T(W)}{\partial t} - \mathrm{div}\,(\lambda_{eff}\mathrm{grad}T(W)) = 0\\
&\lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{ref}(0.244W + 0.756)
\end{aligned}\right\} \quad (2.49)$$

2.4 Facteurs influençant les transferts hydriques

2.4.1 Perméabilité intrinsèque à l'eau

La perméabilité à l'eau est un mouvement dû à une variation de la pression. En régime stationnaire, le flux d'eau est directement proportionnel au gradient de la pression (70)(71). Cela se traduit par la loi de Darcy :

$$V = \frac{Q}{A} = -\frac{K_e}{\mu_e}\frac{\partial P_e}{\partial L} \tag{2.50}$$

Où V est la vitesse d'écoulement du flux, Q est le débit du flux, A est l'aire d'une section perpendiculaire au flux, μ_e est la viscosité du liquide, $K_e$est la perméabilité au liquide, P_e est la pression de la phase liquide et L est la longueur associée à ∇P_e. La perméabilité est censée être un paramètre intrinsèque du matériau, cela veut dire qu'elle ne dépend que de caractéristiques du matériau. En outre, la perméabilité à l'eau dépend beaucoup de la porosité du matériau tel que la distribution porale, la tortuosité, la connexion des pores. Ce qui fait qu'elle dépend également des facteurs influençant la structure du pore du béton comme le rapport eau/ciment, le taux d'utilisation des additions minérales et l'hydratation du béton. En générale la perméabilité intrinsèque varie d'un béton à un autre. Elle est pour un béton de l'ordre 10^{-20}-10^{-24} (m^2) (72)(73). Il est difficile de faire une mesure directe de la perméabilité intrinsèque au liquide du béton car ce dernier est un milieu peu poreux. Dans notre travail nous allons étudier la sensibilité de notre modèle établi à la perméabilité. Ses valeurs seront déterminées avec les résultats de profils d'ions chlorures.

2.4.2 Perméabilité relative à l'eau

Dans un milieu poreux insaturé, le mouvement du liquide sous le gradient de la pression en dépend de l'état hydrique, donc la notion de perméabilité devient relative. Elle décrit ainsi la continuité de la phase liquide dans un matériau poreux. Ce qui veut dire qu'en dessous de certaines valeurs de la teneur en eau liquide, la phase liquide n'est plus continue. Pour calculer la perméabilité relative à l'eau, on peut s'appuyer sur la courbe de sorption-désorption. Genuchten (74) cité dans (61) a proposé une formule qui est appliquée aux sols :

$$K_{re} = W^{p}\left(\frac{\beta(W)}{\beta(1)}\right)^{2} \tag{2.51}$$

Avec

$$\beta(W) = \int_{0}^{W^{1/\beta}} \xi^{\beta-1+1/\gamma}\ (1-\xi)d\xi \tag{2.52}$$

β est la fonction « Béta Incomplète » dite également hypergéométrique. Cette fonction a une relation forte avec la pression capillaire qui se traduit par :

$$\beta(W) = \int_{0}^{W} \frac{1}{P_c(x)}\,d\chi \tag{2.53}$$

Ici p, q, β , $\gamma = 1/(1-\beta)$ sont les facteurs empiriques.
En combinant (2.51) et (2.52) on obtient donc :

$$K_{re} = W^{p}\left[1-\left(1-\left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{\beta}}\right)^{\beta}\right]^{2} \tag{2.54}$$

L'équation (2.54) donne une relation directe entre la teneur en eau liquide et la perméabilité relative à l'eau. La perméabilité relative à l'eau intègre l'état hydrique du matériau dans le mouvement d'eau au sein du matériau. Il est également à noter que l'expression (2.54) n'est pas une formule universelle valable pour tout type de matériau. Dans la relation (2.54), le choix de β est toujours délicat, on aura recours à une calibration selon chaque matériau à partir de l'essai sorption-désorption. Quant à p, avec l'hypothèse de Mualem (75)(43)(76) p=0,5 alors que dans un autre travail (77) l'auteur a sous-estimé K_{re} en augmentant p à 5,5. Cette modification fait accroître le seuil de degré de saturation pour la phase liquide qui correspond au cas où la phase liquide commence à s'interrompre. Dans le cadre de notre travail, suivant les hypothèses admises pour la continuité de la phase liquide, on a choisi p=0.5.

2.4.3 Résistance au gaz

Le transfert d'humidité dans un milieu poreux continu est gouverné par la contribution convective des phases liquide et gazeuse et par la contribution diffusive de la vapeur d'eau. Cette implication demande de considérer le facteur de réduction au transfert de vapeur d'eau

dit aussi résistance au gaz. Parmi des approches numériques proposées dans la littérature, le modèle de Millington (78) est utilisé le plus souvent:

$$R_a(\epsilon, W) = \epsilon^n \left(1 - \frac{W}{\epsilon}\right)^m \tag{2.55}$$

n et m représentent la prise en compte de la tortuosité et la connectivité du réseau poreux de matériau. Leur valeur est encore un sujet à débattre. Le modèle initial s'est établi tout en choisissant une paire [n ;m]=[4/3 ;10/3] (78)(61) tandis que Thierry (61) a proposé une nouvelle paire [n ;m]=[2.74 ;4.20] qui sous-estime la diffusion de gaz par rapport à la proposition de Millington (78). L'auteur a démontré une meilleure concordance de la nouvelle paire [n ; m] pour le modèle de Millington dans le cas du matériau cimentaire.

2.4.4 Diffusion de vapeur d'eau dans l'air

La vapeur d'eau se déplace dans le béton à travers l'air. Étant donné qu'elle existe sous forme d'air, la vitesse de diffusion de vapeur d'eau dans l'air est plutôt importante, et dépend de la pression du mélange gazeux contenant la vapeur d'eau et la température. Afin de déterminer le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air, nous nous sommes référencés au travail de Francy (80). Comme nous avons admis l'hypothèse de la pression de mélange gazeux constante, nous pouvons écrire :

$$D_{va} = 2.17\text{x}10^{-5} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.88} \tag{2.56}$$

Où :

T est la température considérée ;

T_{ref} est la température de référence.

2.4.5 Synthèse

Dans ce qui a précédé nous avons essayé d'expliciter les modèles de transfert d'humidité et de chaleur. C'est une étape nécessaire pour mettre en évidence leur rôle dans les transferts ioniques par la suite. La cinétique de transfert au sein du milieu cimentaire s'annonce complexe et demande effectivement beaucoup d'investigations pour la maîtriser. Dans les équations macroscopiques présentées, les termes de perturbations issus de la méthode

d'homogénéisation par prise de moyenne sont négligés. Cela a pour objectif d'alléger la modélisation numérique du transfert ionique qui sera le cœur de notre travail. En plus, nous avons argumenté certains choix des modèles existant dans la littérature pour une meilleure adaptation à nos propres problèmes notamment par le transfert de chaleur

2.5 Transfert ionique dans un milieu insaturé non isotherme

Le potentiel électrochimique se définit pour un cas général (39):

$$\mu_i = \mu_0 + RT\ln(\gamma_i c_i) + z_i F\varphi \tag{2.57}$$

Le flux ionique se détermine dans un cas général avec l'existence de la convection.

$$j_i = -\frac{D_{ei}}{RT}\, c_i\, \nabla\mu_i + c_i v \tag{2.58}$$

Une fois qu'il existe un gradient de température au sein du matériau, l'effet de Soret s'y manifeste. En fait, le développement mathématique de (2.59) nous amène à avoir un nouveau flux ionique dans un cas non isotherme comme suit :

$$j_i = -D_i\, \nabla c_i - \frac{D_i z_i F}{RT}\, c_i\, \nabla\varphi + D_i c_i\, \nabla(\ln\gamma_i) - \frac{D_i \ln(\gamma_i c_i)}{T}\, c_i\, \nabla T + c_i v \tag{2.59}$$

Dans l'expression ci-dessus, nous reconnaissons un terme appelé traditionnellement thermo-diffusion $D_i \ln(\gamma_i c_i)/T$. Ce terme dépend comme le montre dans son expression, de la vitesse de diffusion ionique, la concentration ionique, l'activité chimique et la température.

En plus de l'apparition de la thermodiffusion dans le flux ionique, l'effet de température sur le transfert ionique apparait également à travers la vitesse de diffusion concernant l'énergie d'activation ionique. Le coefficient de diffusion sera donc modifié (33):

$$D(T) = D(T_{ref}) \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{2.60}$$

En plus, Samson (39) a utilisé une formule similaire à celle mentionnée dessus en constatant que la valeur α est indépendant du matériau.

$$D(T) = D(T_{ref}) \exp\big(\alpha(T - T_{ref})\big) \tag{2.61}$$

Ici $D(T_{ref}), E_a$ sont respectivement le coefficient de diffusion mesuré à la température de référence T_{ref} et l'énergie d'activation.

On peut facilement remarquer la tendance de D(T) en fonction de la température T. En effet plus la température est importante, plus le coefficient de diffusion est élevé. Cela peut s'expliquer par une agitation ionique (le mouvement de Brownien) proportionnelle à la température.

Normalement, l'énergie d'activation E_a est déterminée expérimentalement en précédant aux mesures de coefficient de diffusion à différentes températures. Dans notre travail, par manque de dispositif servant à faire ce genre d'expérience, nous nous sommes référencés aux travaux de la littérature. Selon Page (81), l'énergie d'activation du béton a une gamme comprise entre 25-40 kJ/mol. Nous avons pris $E_a = 35\text{kJ/mol}$ qui est légèrement supérieur à celle déterminée pour le ciment CEMI par Nguyen (82). Le fait d'utiliser une valeur constante de l'énergie d'activation est admissible car bien que l'énergie d'activation dépend de la température selon Broda (83), il s'est également rendu compte qu'une seule valeur d'énergie d'activation apparente était suffisante. Cette conclusion a été retenue par Xiong (84). Toutefois cette énergie reste toujours à une valeur apparente macroscopique, et varie d'un béton à l'autre puisque chaque anhydre possède sa propre énergie d'activation (85).

2.6 Transfert ionique dans un milieu insaturé dans un cas isotherme

2.6.1 Effet de la Double Couche Électrique (DCE)

Comme nous avons évoqué dans les précédents chapitres, le béton possède un système des pores très fins. En plus, à la surface des pores il existe éventuellement un potentiel électrique (51,86,87). Ce potentiel provoque un déséquilibre électrique : électro-neutralité locale non vérifiée. En effet, la taille du pore d'un matériau cimentaire est relativement faible, quand des particules chargées électriquement (les ions) traversent le pore, elles ont tendance à se répartir à la section du pore sous l'influence du potentiel de surface, donnant naissance au phénomène de Double Couche Électrique (DCE) qui a beaucoup été abordé dans des articles,

particulièrement dans le domaine biologique (88). Dans la littérature, il y a certains auteurs qui ont investigué ce phénomène dans le cas du matériau cimentaire tels que Dufrêche (89) et Friedman (51). Historiquement Quincke (1861) et Helmholtz (1879) furent les deux premiers à avoir découvert l'existence de la DCE sur l'interface solide-liquide. La double couche est constituée de deux couches parallèles chargées électriquement comme un condensateur. La première couche est composée des ions adsorbés chimiquement ou physiquement sur la surface du pore. Les derniers portent une charge électrique négative ou positive. Cette couche donne naissance à une charge électrique de surface. La deuxième couche comporte des ions qui sont attirés par la surface via la force Coulomb. Dans le modèle précédent, la variation du potentiel électrique est supposée linéaire. Ce qui est en contradiction avec les mesures expérimentales réalisées par Stern en 1924. Ce dernier a proposé un modèle de la DCE en la divisant en deux couches :

- Couche compacte d'Helmholtz ;
- Couche diffuse.

Les deux couches sont séparées par le plan de cisaillement dont le potentiel correspond au potentiel zeta. De nos jours, ce modèle est connu sous le nom « Gouy-Chapman-Stern ». Les hypothèses de ce modèle qui restent discutables peuvent se résumer à :

- L'ion est considéré comme une charge ponctuelle ;
- La permittivité diélectrique est supposée constante à travers de double couche ;
- La seule interaction coulombienne intervient dans la couche diffuse.

Dans le travail (90) l'auteur a évalué la distribution des ions à une section droite d'un micro-canal en s'appuyant sur l'équation de Nernst-Planck et la conservation du nombre des ions. Un déficit des contre-ions dans le cœur de la solution porale et une forte augmentation des contre-ions à proximité de la paroi ont été remarqués.

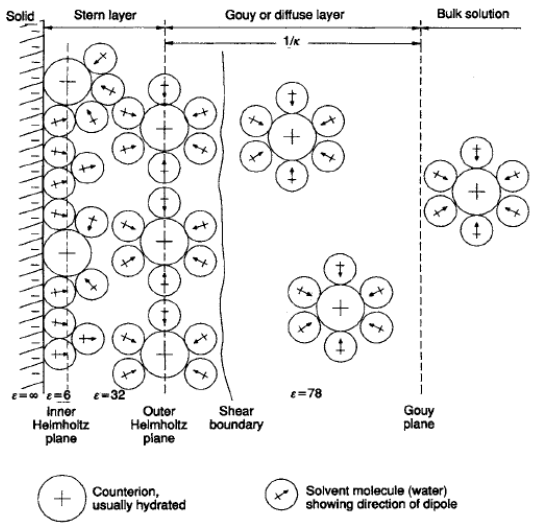


Figure 2. 2 Formation de double couche électrique

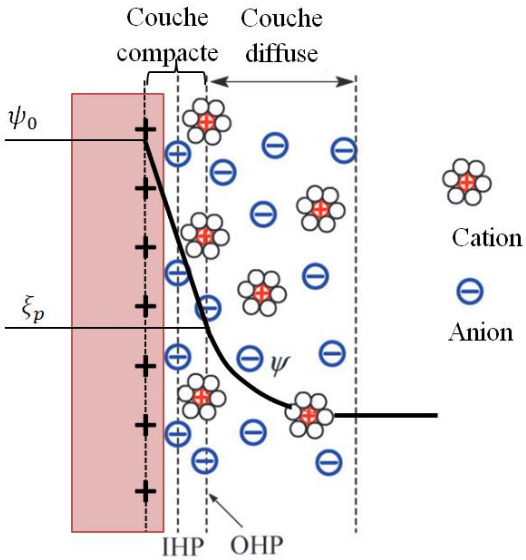


Figure 2. 3 Schéma de DCE pour le modèle Grahame

La Figure 2. 3 traduit le modèle Stern-Grahame de double couche électrique (91), il mentionne l'absorption des ions non hydratés sur le plan interne d'Helmholtz et des ions hydratés sur le plan externe d'Helmholtz. La dernière s'étend vers le cœur de la solution porale « solution électrolyte » où l'électroneutralité est vérifiée

2.6.2 Potentiel électrique dans un cas de deux parois parallèle

Pour prendre en compte l'effet de DCE, nous nous basons sur les travaux de Friedmann (51) et Dufrêche (89) qui ont considéré la structure porale comme constituée de capillaire de

diamètre D comme l'illustre la Figure 2. 4. Cette simplification permet d'expliquer analytiquement l'effet de la DCE (voir les équations 2.87 et 2.88).

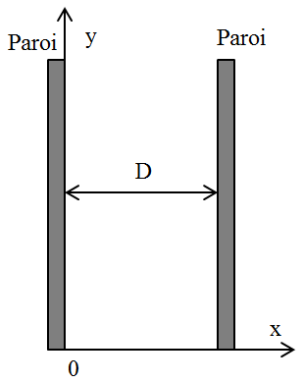


Figure 2. 4 Illustration du schéma d'un pore

Les hypothèses de notre démarche sont :

- Les ions absorbés que ce soit physiquement ou chimiquement par le squelette du matériau cimentaire sont considérés comme faisant partie du solide, on peut les quantifier par l'essai d'isotherme d'interaction.
- Les ions dans la solution électrolytique (bulk) obéissent à la loi d'électroneutralité.
- La distribution porale est considérée à travers un diamètre équivalent « D ».
- Les ions considérés sont monovalents.
- La température reste constante tout au long du transfert.

En se basant sur la théorie électrostatique la relation entre le potentiel électrique ψ et la densité de charge volumique à tout point de l'électrolyte se traduit par l'équation de Poisson.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho_e}{\epsilon_r\epsilon_0} \tag{2.62}$$

Avec :

ψ est le potentiel électrique au point x ;

ρ_e la densité de charge volumique proportionnelle à la différence de concentration entre les cations et les anions dans l'électrolyte :

$$\rho_e = F \sum_{i=1}^{N} z_i c_i \tag{2.63}$$

F est la constante de Faraday ;

ϵ_0 est la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 * 10^{-12}\ \mathrm{F.m^{-1}}$;

ϵ_r est la permittivité relative du milieu, pour une solution aqueuse on peut choisir ϵ_r=80.

Pour résoudre numériquement (2.62) on peut appliquer les conditions aux limites moyennant la symétrie géométrique du milieu, on obtient donc :

$$\left.\begin{aligned} \psi(x=0) &= \xi_p \\ \frac{\partial \psi(x = D/2)}{\partial x} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{2.64}$$

2.6.3 Distribution des grandeurs électriques dans une section droite d'un pore

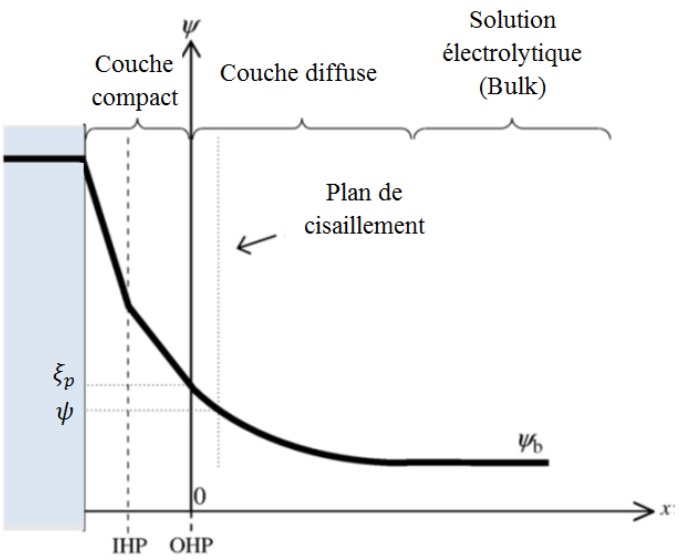


Figure 2. 5 Schéma simplifié de l'effet de DCE dans une section d'un pore

L'évolution du potentiel électrique évolue comme le montre la Figure 2. 5 (92). Sur une section droite d'un pore, aucun transfert ne se produit dans le sens x. Dans ces conditions, l'équation Nernst-Planck se réduit à :

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}\frac{1}{c_i} = -\frac{F}{RT} z_i \frac{\partial \psi}{\partial x} \tag{2.65}$$

La solution de (2.65) donne la distribution de Boltzmann :

$$c_i = c_i^0 \exp(-z_i \frac{F}{RT}\psi) \tag{2.66}$$

Où ψ est le potentiel électrique en tout point x. En plus $\partial\psi/\partial x(x = D/2) = 0$.

On pose $y = F\psi/RT$ qui est le potentiel adimensionné normalisé.

En utilisant la relation (2.66) on peut calculer la densité volumique de charge par :

$$\rho_e = F\sum_{i=1}^{N} z_i c_i = F\sum_{i=1}^{N} z_i c_i^0 \exp(-zy) \tag{2.67}$$

Dans notre travail l'électrolyte se compose de 4 types d'ions monovalents Na^+, Cl^-, K^+, OH^-. Mais bien évidemment la solution interstitielle d'un béton peut contenir d'autres ions bivalents tels que SO_4^{2-}, Ca^{2+}. Certains travaux de la littérature ont montré que leur concentration est fabile par rapport à 4 ions considérés dans ce travail.Leur concentration dans la couche d'équilibre (hors couche diffuse) est régie par la loi d'électroneutralité comme suit :

$$C_{Na^+}^0 + C_{K^+}^0 = C_{Cl^-}^0 + C_{OH^-}^0 = C_0 \tag{2.68}$$

Posons :

$$\left.\begin{aligned} C_+ &= C_{Na^+}^0 + C_{K^+}^0 \\ C_- &= C_{Cl^-}^0 + C_{OH^-}^0 \end{aligned}\right\} \tag{2.69}$$

En substituant (2.67) dans (2.62), l'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{RT}{F}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \tag{2.70}$$

$$\frac{RT}{F}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -\frac{F}{\epsilon_r\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N} z_i c_i^0 \exp(-z_i y) = \frac{zFC_+}{\epsilon_r\epsilon_0}\sinh(zy) \tag{2.71}$$

L'équation différentielle (2.71) peut être réécrite comme suivant :

$$\frac{\partial^2(zy)}{\partial x^2} = \frac{2F^2C_+z^2}{\epsilon_r\epsilon_0 RT}\sinh(zy) \tag{2.72}$$

On pose :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2C_+}{\epsilon_r\epsilon_0 RT}} \tag{2.73}$$

$1/\kappa$ est la longueur de Debye, physiquement $1/\kappa$ représente l'extension de la couche diffuse. Cette grandeur physique est indépendante du potentiel Zeta mais dépend fortement de concentration ou plutôt la force ionique de la solution libre (bulk).

L'équation (2.72) devient :

$$\frac{\partial^2(zy)}{\partial x^2} = \kappa^2\sinh(zy) \tag{2.74}$$

La solution de (2.74) est sous forme suivante :

$$y = -2z\ln\left(\text{cotanh}\left(\frac{\kappa x + \zeta_0}{2}\right)\right) \tag{2.75}$$

Avec ζ_0 est une constante d'intégration que l'on peut déterminer en imposant la condition aux limites (2.64), $y(x = 0) = F\xi_p/RT$.

$$\frac{F\xi_p}{RT} = -2z\ln\left(\text{cotanh}\left(\frac{\zeta_0}{2}\right)\right) \tag{2.76}$$

Ou plutôt :

$$\zeta_0 = \text{asinh}\left(-\frac{z}{\sinh\frac{F\xi_p}{2RT}}\right) \tag{2.77}$$

Afin de calculer le champ électrique dans le sens x, on peut intégrer l'équation différentielle (2.72) en la multipliant par $\partial y/\partial x$:

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2}{\partial x} = 2\frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \tag{2.78}$$

En remplaçant (2.72) dans (2.74) tout en appliquant la condition aux limites (2.64) on obtient :

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \mp\frac{\kappa\sqrt{2}}{z}\sqrt{\cosh(zy) - 1} = \mp\frac{2\kappa}{z}\sinh\left(\frac{zy}{2}\right) \tag{2.79}$$

Le champ électrique dans le sens x se calcule donc :

$$E_x = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = \sqrt{\frac{8C_+RT}{\epsilon_r\epsilon_0}}\sinh\left(\frac{zF\psi}{2RT}\right) \tag{2.80}$$

Le rapport $\frac{F}{RT}\delta\psi$ représente le rapport entre l'énergie électrique $E_e = \frac{F}{N_a}\delta\psi$ et l'énergie thermique $E_T = \frac{RT}{N_a}$. L'équation (2.70) n'admet pas de solution analytique, mais il existe une approche numérique simplifiée dans le cas où $\frac{F}{RT}\delta\psi$ est petit devant 1.

Mathématiquement :

$$\sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \cdots \approx x \text{ avec } x \ll 1 \tag{2.81}$$

On obtient à partir de (2.74) :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{2C_+}{\epsilon_r\epsilon_0}\frac{F}{RT}\psi \tag{2.82}$$

L'équation (2.69) devient une équation différentielle linéaire dont la solution est :

$$\psi(x) = \xi_p\exp(-\kappa x) + B \tag{2.83}$$

Où :

ξ_p est le potentiel électrique à la paroi du pore (potentiel Zeta) et B est une constante d'intégration.

Pour déterminer B on peut prendre la condition que $\psi(x = \infty) = 0$, ce qui donne B=0.

On obtient au final :

$$\psi = \xi_p e^{-\kappa x} \tag{2.84}$$

Pour les cas classiques dans lesquels le potentiel électrique reste constant à tout point d'une section. Ce qui donne par conséquent que $\kappa = 0$, $\psi = \xi_p$ et $\frac{d\psi}{dx} = 0$ quelque soit le point considéré sur la section du pore.

À titre d'un exemple numérique, on choisit une concentration des cations monovalents hors couche diffuse de 0.1 mol/l à la température de 20°C. Le choix de cette concentration a pour but de se rapprocher d'une solution interstitielle du béton (45) (43). On considère dans ce cas un pore de 16 nm de diamètre. Le potentiel Zeta est choisi à +50mV, cette valeur a été utilisée pour les modélisations du transfert ionique dans les matériaux cimentaires dans le travail de Friedman (51). Notons que dans le chapitre suivant une étude expérimentale sur le potentiel Zeta sera présentée. Tous les paramètres considérés pour la simulation de l'évolution du potentiel électrique sur la section du pore figurent dans le tableau suivant :

Tableau 2. 1 Paramètres de simulation du potentiel électrique

T(°C)	C_+ (mol /l)	D (nm)	ξ_p (mV)	κ (nm^{-1})
20	0.1	16	50	1

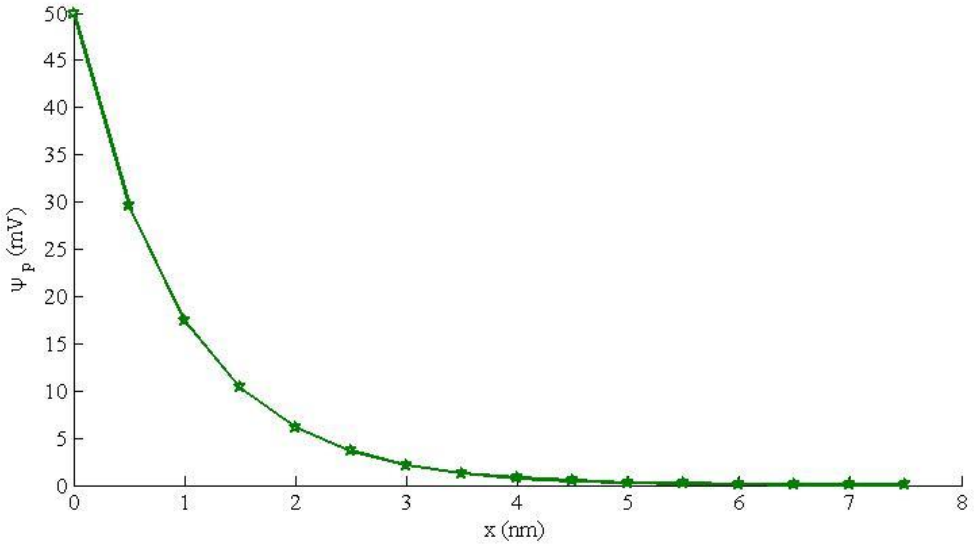


Figure 2. 6 Évolution du potentiel électrique en fonction d'espace x

La Figure 2. 6 montre que le potentiel électrique tend à diminuer exponentiellement avec la distance de la paroi du pore. On peut constater également qu'avec la température et la concentration des cations hors couche diffuse considérés dans le Tableau 2.1 à partir de 4nm de la paroi du pore, la solution reste en équilibre sans gradient de potentiel électrique dans le sens d'espace x.

Afin de mettre en évidence l'effet de DCE en rapport avec la taille du pore et la présence des ions dans la solution, nous avons simulé l'évolution du potentiel ψ en fonction de la distance à la paroi du pore (voir Figure 2. 7).

L'équation (2.86) peut vérifier les conditions aux limites (2.64). Effectivement pour un électrolyte peu concentré ou concentré (0.02-1 mol/l), 1/κ est de l'ordre nanomètre. Pour les matériaux cimentaires dont les pores vont jusqu'à 3 nm (93)(94) le facteur $e^{-\kappa x}$ devient négligeable devant 1.

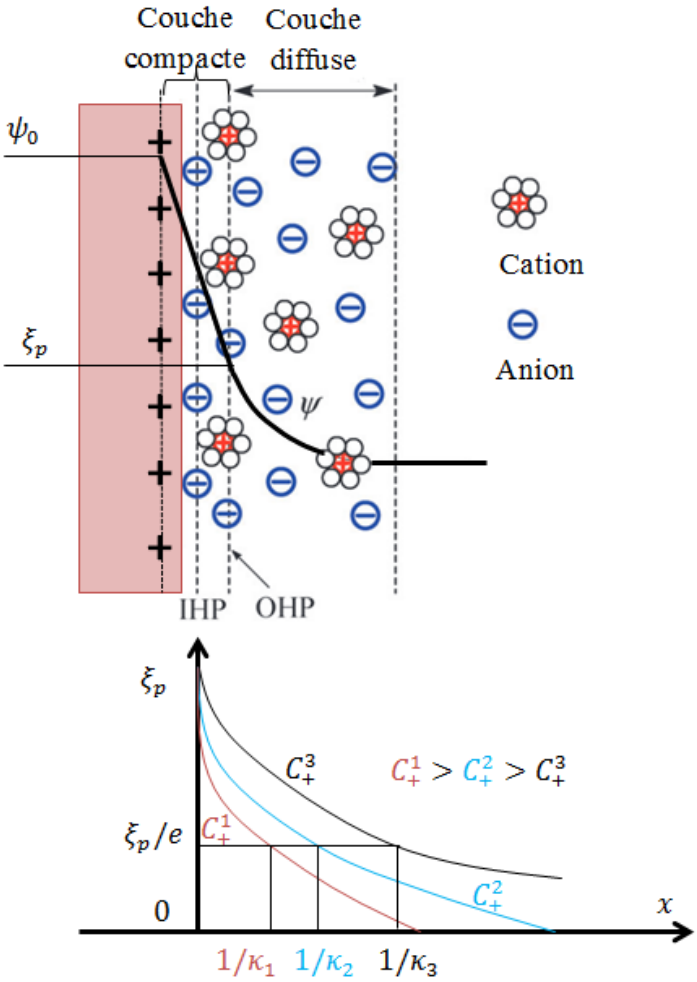


Figure 2. 7 Évolution du potentiel électrique dans une section du pore

À travers la Figure 2. 7 on peut se rendre compte que l'effet de DCE soi-disant l'extension de la couche diffuse joue sur trois paramètres primordiaux tels que le nombre des cations (ou bien anions), la taille du pore et le potentiel Zeta. Plus la concentration des ions hors couche diffuse augmente, plus la double couche électrique diminue..

La densité de charge se calcule :

$$\sigma = \int_0^{\infty} \rho_e dx = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{d\psi}{dx}(x = 0) \tag{2.85}$$

Combinant (2.80) et (2.85) on a donc :

$$\sigma = -2\epsilon_r \epsilon_0 \kappa \sinh(zF\xi_p/2RT) \tag{2.86}$$

Le signe dans (2.86) représente l'opposition entre le signe de la charge de couche diffuse et le potentiel Zeta. Effectivement, un potentiel Zeta négatif dû à une charge négative à la surface du pore induit une charge positive dans la couche diffuse.

2.6.4 Étude de transfert ionique à l'échelle macroscopique

Dans le paragraphe précédent on a étudié le transfert ionique dans les milieux poreux à l'échelle microscopique. La modélisation du transfert ionique requiert la détermination des paramètres spécifiques mesurés expérimentalement à l'échelle du matériau (l'échelle macroscopique). Il convient de faire des descriptions mathématiques des transferts ioniques à l'échelle macroscopique, de façon similaire au transfert d'humidité tout en utilisant les techniques de moyenne spatiale (homogénéisation par prise de moyenne) et en négligeant les termes de perturbations.

2.6.4.1 Concentration moyenne d'une espèce i sur un volume élémentaire représentatif

La formation de double couche électrique a réparti différemment les cations et les anions comme le mentionne les paragraphes précédents. Jusque-là, on s'intéresse à la concentration moyenne dans une section du pore. Notons $\overline{C_+}\ et\ \overline{C_-}$ respectivement les concentrations en cations et en anions. Étant donné la symétrie géométrique du pore considéré on peut les calculer de façon suivante :

$$\overline{C_+} = \frac{2}{D}\int_0^{D/2} C_+(x)dx = \frac{2}{D}\int_0^{D/2} C_+\, e^{-zy}dx \tag{2.87}$$

$$\overline{C_-} = \frac{2}{D}\int_0^{D/2} C_-(x)dx = \frac{2}{D}\int_0^{D/2} C_-\, e^{zy}dx \tag{2.88}$$

Ici $C_+(x)\ et\ \ C_-(x)$ sont respectivement la concentration des cations et des anions au point x. l'intégration (2.87) et (2.88) est réalisée en les combinant avec (2.78):

$$\int_0^{D/2} e^{-zy}dx = \int_{\xi_p}^{0} \frac{e^{-zy}dy}{dy/dx} = \int_0^{e} \frac{e^{-zy}}{-\frac{\kappa}{z}\sinh(\frac{zy}{2})}dy = \frac{z}{k}\int_{\xi_p}^{0} \frac{e^{-zy}}{e^{-\frac{zy}{2}} - e^{\frac{zy}{2}}}dy \tag{2.89}$$

De façon similaire on peut calculer :

$$\int_0^{D/2} e^{zy} dx = \frac{z}{k} \int_{\xi_p}^{0} \frac{e^{zy}}{e^{-\frac{zy}{2}} - e^{\frac{zy}{2}}} dy \tag{2.90}$$

L'implantation de l'effet de double couche électrique conduit à une modification de la distribution des cations et des anions. Dans le cas sans double couche électrique toutes les concentrations sont régies sur la section entière du pore par la loi d'électroneutralité, ce qui veut dire que $\overline{C_-} = \overline{C_+}$, par contre dans le cas avec double couche électrique la concentration moyenne des cations et des anions change selon le signe de double couche électrique. Pour un cas général (pore de faible taille, potentiel Zeta considérable) $\overline{C_-} \neq \overline{C_+}$, cela conduit à une charge volumique moyenne non nulle.

$$\bar{\rho}_e = F(\overline{C_+} - \overline{C_-}) \tag{2.91}$$

En plus :

$$\bar{\rho}_e = \frac{2}{d} \int_0^{D/2} \rho_e dx = \frac{2}{D} \sigma \tag{2.92}$$

À partir de (2.89)-(2.92) on a :

$$\overline{C_-} = \overline{C_+} - \frac{2\sigma}{FD} \tag{2.93}$$

2.6.4.2 Approximation de Padé

Comme mentionné précédemment l'effet de la double couche électrique dépend de deux paramètres : la taille de pores et la concentration des ions dans la solution libre. On peut étudier l'effet de DCE dans deux cas (51) et (89). Le premier cas correspond à une faible taille du pore devant la longueur de Debye κ^{-1}.

$$\kappa D \ll 1 \tag{2.94}$$

Le deuxième cas correspond à un pore dont le taille est importante par rapport à la longueur de Debye.

$$\kappa D \gg 1 \tag{2.95}$$

Le fait de distinguer ces différents cas mène à différentes relations permettant calculer la concentration moyenne des ions. Cette distinction peut compliquer les calculs notamment dans la modélisation car les caractéristiques du pore varient d'un béton à un autre. Afin d'éviter cette difficulté, on va désormais se servir de l'approximation de Padé qui peut valider deux cas mentionnés sur l'ensemble du domaine en une expression analytique avec une erreur allant de 5 à 10% par rapport à la solution numérique issue de l'équation Poisson –Boltzmann (P-B) (89). L'approximation de Padé s'écrit comme suit :

$$\frac{\overline{C_+}}{C_+} = \frac{A(\kappa D)^2}{1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2} \tag{2.96}$$

Où

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1}{8\pi^2}\left(1 + \frac{3}{\mathcal{F}}\right) \\ B &= 4\left(\exp\left(\frac{zF\xi_p}{2RT}\right) - 1\right) \\ \mathcal{F} &= \frac{\sigma FD}{4ZRT\epsilon_r\epsilon_0} \end{aligned}\right\} \tag{2.97}$$

Il est à noter que les formules mentionnées ci-dessus ont été établies en considérant la couche diffuse chargé négativement, cela correspond à la plupart de bétons.

Vérifions la validation de (2.96) pour deux cas précédents.

Quand $\kappa D \ll 1$ on peut admettre $1 - AB\kappa D + A(\kappa D)^2 \approx 1$

(2.96) s'approxime :

$$\frac{\overline{C_+}}{C_+} = A(\kappa D)^2 = \frac{1}{8\pi^2}\left(1 + \frac{3}{\mathcal{F}}\right)(\kappa D)^2 \tag{2.98}$$

Cela est conforme à la solution de l'équation P-B (89).

Quand $\kappa D \gg 1$ on a $1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2 \approx AB\kappa D + A(\kappa D)^2$ et $\kappa D \gg B$

$$\frac{\overline{C_+}}{C_+} \approx \frac{\kappa D}{B + \kappa D} = 1 + \frac{B}{B + \kappa D} \approx 1 + \frac{B}{\kappa D} = 1 + \frac{4}{\kappa D}\left(\exp\left(\frac{zF\xi_p}{2RT}\right) - 1\right) \tag{2.99}$$

La relation (2.101) traduit conformément la solution de l'équation PB dans ce cas (51).

En se basant sur l'équation (2.68), on peut écrire :

$$\Gamma_- = \frac{\overline{C_-}}{C_0} \tag{2.100}$$

En combinant (2.100) avec (2.93), on obtient :

$$\frac{\overline{C_+}}{C_0} = \Gamma_- + \frac{2\sigma}{FC_0} \tag{2.101}$$

De façon similaire, on pose :

$$\Gamma_+ = \frac{\overline{C_+}}{C_0} \tag{2.102}$$

On a obtenu deux coefficients supplémentaires $\Gamma_\mp$ qui décrivent le changement de la concentration moyenne sur une section du pore selon le signe des espèces considérées.

Étant donné que les espèces ioniques étudiées dans notre travail sont monovalentes, on peut généraliser (2.100) et (2.102) pour tous ces ions dans un pore comme suit :

$$\bar{C}_i = C_{i,c}\,\Gamma_\mp \tag{2.103}$$

Avec

$\bar{C}_i$ est la concentration moyenne de l'espèce i sur une section du pore ;

$C_{i,c}$ est la concentration de l'espèce i dans la solution électrolyte (hors couche diffuse).

En plus, $\Gamma_\mp$ ne dépend que du signe de charge de l'espèce considérée et la concentration des anions (cations) $C_{i,c}$.dans le cœur de la solution porale. Ils sont liés directement au phénomène interfaciale de double couche électrique. À travers la densité de charge et du potentiel Zeta et du diamètre du pore, ils traduisent ainsi l'effet de la DCE sur le transfert ionique.

Nous soulignons de nouveau que la détermination des facteurs liés à la double couche électrique a été effectuée dans le cas où le potentiel Zeta est supposé positif, cela correspond à la charge négative Z de la couche diffuse (Z=-1). Pour un cas général, que ce soit le potentiel négatif ou positif, nous pouvons introduire le facteur Z représentant le signe électrique de la couche diffuse (ou plutôt le signe de potentiel Zeta) dans les expressions comme suit :

$$\Gamma_+ = \frac{A(\kappa D)^2}{1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2} + \frac{1+Z}{2}\frac{2\sigma}{FdC_+} \tag{2.104}$$

$$\Gamma_- = \frac{A(\kappa D)^2}{1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2} + \frac{Z-1}{2}\frac{2\sigma}{FdC_+} \tag{2.105}$$

2.6.4.3 Flux ioniques à l'échelle macroscopique

Pour un cas de transfert ionique dans un milieu insaturé, le flux ionique est gouverné par deux phénomènes : le gradient du potentiel électrochimique et la convection générée par le mouvement de la solution aqueuse (95).

$$j_i = -\frac{D_{ei}}{RT}\, c_i\, \mathrm{grad}\mu_i + c_i v \tag{2.106}$$

Où :

c_i est la concentration d'espèce i ;

D_{ei} est le coefficient de diffusion effectif dans l'eau libre ;

R est la constante de gaz parfaits ;

T est la température ;

μ_i est le potentiel électrochimique ;

v est la vitesse d'écoulement de la solution aqueuse.

Le potentiel μ_i est défini à l'aide de la théorie Debye-Huckel (96)(97)(98) :

$$\mu_i = \mu_0 + RT\ln(\gamma_i c_i) + z_i F\psi \tag{2.107}$$

Avec

μ_0 : la potentiel électrochimique de référence ;

z_i : la valence de l'espèce i ;

F : la constante de Faraday ;

γ_i : le coefficient d'activité chimique ;

ψ : le potentiel électrique.

En combinant (2.106) et (2.107) on vient :

$$j_i = \underbrace{-D_{ei}\mathrm{grad}c_i}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\frac{D_{ei}\, z_i F}{RT} c_i \mathrm{grad}\psi}_{\text{migration}} - \underbrace{D_{ei} c_i \mathrm{grad}(\ln\gamma_i)}_{\text{activité chimique}} + \underbrace{c_i v}_{\text{convection}} \tag{2.108}$$

L'équation (2.108) représente différents mécanismes de transfert ionique, il s'agit de la diffusion induite par un gradient de concentration des espèces ioniques, la migration générée par un déséquilibre électrique dans la solution interstitielle, l'activité chimique qui en découle des interactions entre les espèces ioniques - électrolyte et entre espèces ioniques et la convection causée par un mouvement de la phase liquide. Le calcul des termes sera détaillé ci-dessous :

Il est à noter qu'ici j_i traduit le flux ionique de l'espèce i au niveau du pore, par conséquent c_i doit être considérée comme la concentration moyenne de l'espèce i sur une section droite du pore. Sachant également que $\Gamma_{\mp}$ sont des constantes sur une section et ne varient pas selon le sens de transfert et que $\psi, \ln\gamma_i$ sont respectivement le potentiel moyen et le terme d'activité chimique de la solution porale sur une section du pore.

En intégrant (2.103) dans (2.108) on obtient :

$$j_i = -D_{ei}\Gamma_{\mp}\mathrm{grad}(c_{i,c}) - \frac{D_{ei} z_i F}{RT}\Gamma_{\mp} c_{i,c}\mathrm{grad}\psi - D_{ei}\Gamma_{\mp} c_{i,c}\, \nabla(\ln\gamma_i) + \Gamma_{\mp} c_{i,c} v \tag{2.109}$$

D'une autre façon on peut aussi écrire :

$$j_i = \Gamma_{\mp} \left(-D_{ei}\mathrm{grad}(c_{i,c}) - \frac{D_{ei}z_iF}{RT} c_{i,c}\mathrm{grad}\psi - D_{ei}c_{i,c}\,\nabla(\ln\gamma_i) + c_{i,c}v \right) \tag{2.110}$$

Posons :

$$j_{i,c} = -D_{ei}\mathrm{grad}(c_{i,c}) - \frac{D_{ei}z_iF}{RT} c_{i,c}\mathrm{grad}\psi - D_{ei}c_{i,c}\,\mathrm{grad}(\ln\gamma_i) + c_{i,c}v \tag{2.111}$$

On a donc :

$$j_i = \Gamma_{\mp}\, j_{i,c} \tag{2.112}$$

j_{ic} est le flux ionique pour le cas sans double couche électrique ($\Gamma_{\mp} = 1$). Autant dire que le flux ionique avec double couche électrique est multiplié par le coefficient mathématique $\Gamma_{\mp}$ qui représente l'effet de double couche électrique. Pour les cations Γ_+ et Γ_- pour les anions.

L'équation (2.112) est valable pour un milieu saturé. Le passage à l'état non saturé fait apparaitre la teneur en eau.

Dans l'annexe B, nous avons décrit les outils permettant le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique selon la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne. Le flux ionique macroscopique (à l'échelle du matériau) s'écrit alors comme suit :

$$J_i = \boldsymbol{\Gamma}_{\mp} \left(-D_iW\mathrm{grad}(C_{i,c}) - \frac{D_iz_iF}{RT} WC_{i,c}\mathrm{grad}\Psi - D_iWC_{i,c}\mathrm{grad}(\ln Y_i) + WC_{i,c}V_e \right) \tag{2.113}$$

Ici :

$C_{i,c}$: Concentration moyenne d'espèce i dans la solution libre (hors couche diffuse) ;

D_i : Coefficient de diffusion moyen effectif d'espèce i ;

V_e : Vitesse moyenne de la phase liquide.

2.6.4.4 Conservation de masse à l'échelle macroscopique

Partant de la loi de conservation de masse, on peut écrire les relations régissant le transfert des espèces ioniques :

$$\frac{\partial(W\bar{C}_i)}{\partial t} + \frac{\partial\left((1-\epsilon)C_{i,b}\right)}{\partial t} + \mathrm{div}(J_i) = 0 \tag{2.114}$$

Où :

$C_{i,b}$ est la concentration des ions liés au squelette du matériau qui varie en fonction de la concentration des ions libres $\bar{C}_i$.

$$\left.\begin{aligned} C_{i,b} &= f(C_i) \\ \frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} &= \frac{\partial C_{i,b}}{\partial C_i}\frac{\partial C_i}{\partial t} \end{aligned}\right\} \tag{2.115}$$

À partir de (2.114) et (2.115) on obtient :

$$\frac{\partial(W\bar{C}_i)}{\partial t} + (1-\epsilon)\frac{\partial C_{i,b}}{\partial C_i}\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathrm{div}(J_i) = 0 \tag{2.116}$$

L'écriture de la loi de conservation de la masse dans (2.110) a pour objectif de montrer une différence entre le flux classiquement calculé (dans double couche électrique) et le flux en présence de double couche électrique. Cette différence porte sur l'apparition des coefficients $\Gamma_{\mp}$ qui différencient les anions les cations en termes électrostatiques. L'équation (2.118) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(W\Gamma_{\mp}C_i)}{\partial t} + (1-\epsilon)\frac{\partial C_{i,b}}{\partial C_i}\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathrm{div}\Bigg(&\underbrace{-D_i W\Gamma_{\mp}\mathrm{grad}(C_i)}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\frac{D_i z_i F}{RT}W\Gamma_{\mp}C_i\mathrm{grad}\Psi}_{\text{migration}} \\ &- \underbrace{D_i W\Gamma_{\mp}C_i\mathrm{grad}(\ln Y_i)}_{\text{actitivé chimique}} + \underbrace{W\Gamma_{\mp}C_i V_e}_{\text{convection}}\Bigg) = 0 \end{aligned} \tag{2.117}$$

Avec

C_i est la concentration de l'espèce i dans la solution libre (hors couche diffuse).

i représente l'espèce i, concrètement dans notre problème $i = Na^+, OH^-, K^-, Cl^-$.

Il est à noter que $\sum_{i=1}^{N} z_i C_i = 0$ mais $\sum_{i=1}^{N} z_i \Gamma_{\mp} C_i \neq 0$.

2.6.5 Détermination des paramètres liés au transfert ionique

2.6.5.1 Coefficient de diffusion des espèces ioniques

Le transfert d'une particule à travers du béton résulte d'un gradient de concentration. L'équation de diffusion peut être traduite par la loi de Fick comme la plupart des travaux dans littérature en vue d'une prédiction de la pénétration d'ions chlorure dans un milieu saturé (99)(100)(101). Le coefficient de diffusion est peut-être considéré constant ou en fonction de différentes variables telles que le temps (âge), la porosité, le degré de saturation, le degré d'hydratation, la température, l'humidité relative et la concentration d'ions chlorure locale (33)(56)(102)(49). De façon générale on peut décrire le coefficient en fonction de ces différentes influences comme suit :

$$D_i = D_i^{ref} f_1(S)\, f_2(T)\, f_3(HR)\, f_4(t) \tag{2.118}$$

Dans le cadre de notre travail on voulait se concentrer sur l'effet de double couche électrique dans un milieu insaturé, par conséquent l'effet du degré de saturation et de la température a été retenu pour notre étude.

$$D_i = D_i^{ref} f_1(S) f_2(T) \tag{2.119}$$

Ici :

D_i^{ref} : Coefficient de diffusion effective mesuré expérimentalement ;

$f_1(S)$: Fonction du degré de saturation S ;

$f_2(T)$: Fonction de la température T;

$f_3(HR)$: Fonction de l'humidité relative HR ;

$f_4(t)$: Fonction temporelle liée à l'âge du béton.

La fonction $f_1(S)$ traduit une réduction de coefficient de diffusion dans le cas d'un matériau insaturé par rapport au cas saturé. En utilisant le développement du calcul de la perméabilité dans un milieu instauré (103), on admet :

$$f_1(S) = \left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{7}{3}} \tag{2.120}$$

L'effet de la température sur la diffusion ionique est traditionnellement considéré par une relation exponentielle liée à l'énergie d'activation (82)(39).

$$f_2(T) = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{2.121}$$

Avec :

E_a est l'énergie d'activation apparente vis-à-vis de la diffusion, pour un matériau cimentaire, souvent $E_a = 35\ kJ/mol$ (81) ;

T_{ref} est la température de référence, souvent utilisée : 20°C ;

R est la constante universelle de gaz parfait.

On revient maintenant sur le coefficient de diffusion effectif D_i^{ref}, il s'agit d'un paramètre clé pour le transfert ionique. Celui-ci est déterminé expérimentalement. Pour ce faire on a suivi deux méthodes qui ont été développée dans notre laboratoire (LaSIE). Ceux sont la méthode se basant sur dosage à l'aval en régime stationnaire et la méthode chronoampérométrique qui calcule la diffusivité par une mesure du courant au cours des essais de migration. Ces dernières méthodes seront présentées dans le chapitre 3 (étude expérimentale).

2.6.5.2 Potentiel électrique dans la solution porale

Le potentiel électrique dans la solution est régi par l'équation de P-B (2.57), ce potentiel est défini dans deux axes : dans le sens du rayon du pore et le sens de transfert de la matière (perpendiculaire au premier). Le potentiel dans le sens du rayon de pore induit la formation de la couche diffuse tandis que dans le sens de transfert ce potentiel varie dans la solution interstitielle qui est électriquement stable. Le potentiel électrique représente l'effet multi-espèces dans le transfert ionique. Le courant électrique à l'échelle macroscopique dans le cadre de transfert naturel est nul, l'équation de Faraday permet alors de calculer la densité de courant macroscopique I_{mac} comme suite (104) :

$$I_{mac} = F\sum_{i=1}^{N} z_i J_i = 0 \tag{2.122}$$

J_i est le flux total macroscopique de l'espèce ionique i, il est traduit par la relation suivante (2.114):

$$J_i = -D_i W\Gamma_{\mp}\mathrm{grad}(C_i) - \frac{D_i z_i F}{RT} W\Gamma_{\mp} C_i\ \mathrm{grad}\psi - D_i W\Gamma_{\mp} C_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) + W\Gamma_{\mp} C_i V_e \tag{2.123}$$

À partir de (2.122) et (2.123) on peut déduire :

$$\mathrm{grad}\Psi = \frac{-\sum_{i=1}^{N} z_i D_i W \Gamma_{\mp} \mathrm{grad}(C_i) - \sum_{i=1}^{N} z_i D_i W \Gamma_{\mp} C_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) + \sum_{i=1}^{N} z_i W \Gamma_{\mp} V_e C_i}{\sum_{i=1}^{N} \frac{D_i z_i^2 F}{RT} W \Gamma_{\mp} C_i} \quad (2.124)$$

Le gradient de potentiel électrique macroscopique appliqué sur l'ensemble des ions tend à neutraliser électriquement la solution interstitielle, par conséquent les ions se déplaçant plus vite sont ralentis par ceux qui sont plus lents. Au sein de la DCE, il y a un déséquilibre électrique des ions, on peut alors s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{N} z_i W \Gamma_{\mp} V_e C_i \neq 0 \quad (2.125)$$

Il est à noter également que dans le cas sans double couche électrique ou lorsque l'effet de cette dernière est faible $\Gamma_{\mp} = 1$. Dans la relation (2.125) apparaissent l'effet insaturé (W) et l'effet de la DCE ($\Gamma_{\mp}$).

2.6.5.3 Activité chimique dans la solution interstitielle

Lorsque les ions se dissolvent dans un électrolyte, les interactions ions-ions et ions-solvant sont produites. Ce phénomène est représenté par une grandeur physique. Debye et Huckel (DH) (105)(106)(107) ont proposé une relation semi-empirique qui se base sur la similarité de l'état idéal et l'état réel. Elle est applicable pour les solutions très peu concentrées. Pour améliorer le modèle (DH), Pitzer a développé le modèle (DH) pour étendre son champ d'application au niveau de la concentration de la solution. Tous les auteurs prennent comme le point de départ le modèle (DH). Certains ont essayé d'y ajouter un terme correctif pour une meilleure approche de la solution réelle comme Samson (108). Ce modèle qui s'est basé sur l'équation Davies peut bien prédire le coefficient d'activité ionique d'un électrolyte contenant des espèces monovalentes et bivalentes dont la force ionique varie de 0 à 1200 mmol/l. Cependant le modèle reste encore empirique et ne s'adapte pas à la variété des solutions réelles.

Dans notre étude, on s'intéresse au travail de Li (109), car il a établi un modèle semi-empirique en y ajouter des paramètres ajustables. Les derniers sont effectivement calculés à partir de résultats expérimentaux. Cette approche permet d'estimer le coefficient d'activité ionique dans un électrolyte simple voire même multi-électrolyte à grande concentration. C'est

le cas de la solution interstitielle du matériau cimentaire. En effet la solution aqueuse dans le matériau cimentaire est un multi-électrolyte, au cours de séchage l'eau s'évapore. Cela entraine une augmentation importante des ions dans l'électrolyte. En plus l'auteur a classifié le coefficient d'activité ionique selon la valence de l'ion. Cela nous convient davantage dans le but de différencier les cations les anions au lieu de prendre la valeur moyenne de coefficient d'activité ionique.

En considérant que le coefficient d'activité ionique résulte de deux interactions à grande distance et à courte distance entre les ions, ce coefficient d'activité ionique s'écrit comme suit :

$$\ln Y_{i\mp} = -A_{\phi} z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b_{i\mp}\sqrt{I}} + \frac{2}{b_{i\mp}} \ln\left(1 + b_{i\mp}\sqrt{I}\right) \right] + \frac{S_{i\mp} z_i^2 I^{\alpha}}{T} \tag{2.126}$$

Ici :

$b_{\mp}, S_{\mp}$ sont les paramètres fondamentaux du modèle qui dépendent de l'ion et de l'électrolyte et sont présentés dans le Tableau 2. 2 (43); A_{ϕ} est la constante de Debye–Hückel (à 20°C ; $A_{\phi} = 0.39\sqrt{kg/mol}$) ;

I est la force ionique qui se calcule :

$$I = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N} z_i^2\, C_i\right) \tag{2.127}$$

Tableau 2. 2 Paramètres du modèle de calcul des activités ioniques

Électrolyte	Cation	b_+	S_+	Anion	b_-	S_-
NaCl	Na^+	4.352	26.448	Cl^-	1.827	19.245
NaOH	Na^+	0.971	59.306	OH^-	6.052	15.685
KOH	K^+	0.002	36.479	OH^-	22.347	159.038

Les paramètres dans l'équation (2.126) sont déterminés selon la relation donnée par l'équation (2.128) (43) régie par la règle des mélanges.

$$\left.\begin{aligned} b_{i\mp} &= \sum_i y_i b^0_{i\mp,j} \\ S_{i\mp} &= \sum_i y_i S^0_{i\mp,j} \\ y_j &= \frac{x_j}{\sum_i x_i} \end{aligned}\right\} \tag{2.128}$$

x_i est la fraction molaire de l'ion i dans la solution : $x_i = C_i/(\sum_i C_i)$;

$\sum_i x_i$ est la somme des fractions molaires de tous les contre-ions associés à l'ion i.

À titre d'exemple, on va considérer une solution se composant de 3 électrolytes NaOH, KOH, NaCl pour simuler une solution interstitielle du béton. La concentration de ces 3 électrolytes est respectivement C_1, C_2, C_3 .

La fraction molaire des ions se calcule comme suit :

$$\left.\begin{aligned} x_{Na^+} &= \frac{C_1 + C_3}{3(C_1 + C_2 + C_3)} & x_{OH^-} &= \frac{C_1 + C_2}{3(C_1 + C_2 + C_3)} \\ x_{K^+} &= \frac{C_2}{3(C_1 + C_2 + C_3)} & x_{Cl^-} &= \frac{C_3}{3(C_1 + C_2 + C_3)} \end{aligned}\right\} \tag{2.129}$$

Et

$$\left.\begin{aligned} y_{Na^+} &= \frac{x_{Na^+}}{x_{Cl^-} + x_{OH^-}} & y_{OH^-} &= \frac{x_{OH^-}}{x_{Na^+} + x_{K^+}} \\ y_{K^+} &= \frac{x_{K^+}}{x_{OH^-}} & y_{Cl^-} &= \frac{x_{Cl^-}}{x_{Na^+}} \end{aligned}\right\} \tag{2.130}$$

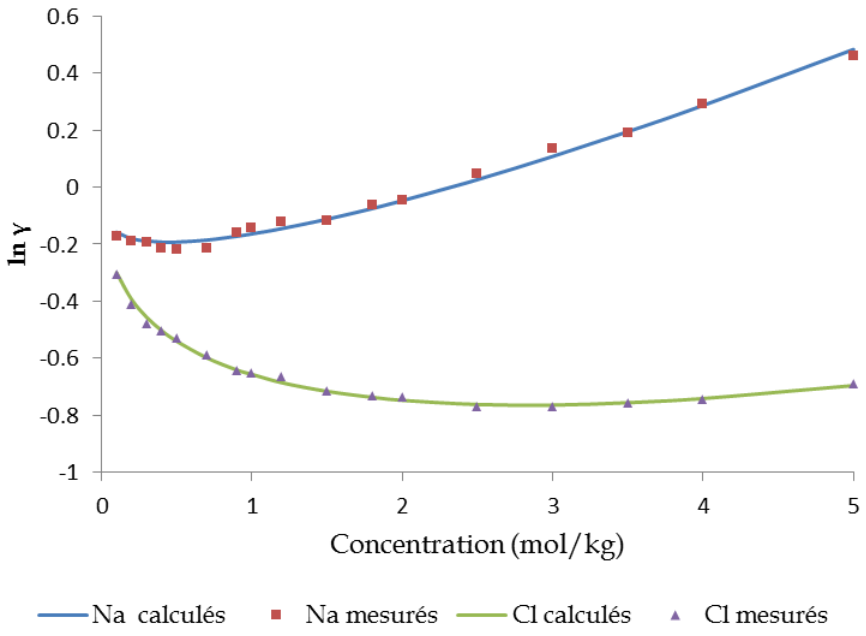


Figure 2. 8 Validation du modèle de Lin et Lee

À travers Figure 2. 8 on peut constater une bonne corrélation entre les résultats numériques et les résultats mesurés expérimentalement (110). L'activité du cation Na^+ ou l'anion Cl^- évolue différemment l'une de l'autre. Les deux sont respectivement proportionnelles et inversement proportionnelles à la concentration.

2.6.5.4 Synthèse des équations du transfert ionique

Dans les descriptions du transfert ionique, on a fait apparaître deux grandeurs, il s'agit de la teneur volumique en eau W et la vitesse d'écoulement de la phase liquide V_e. La première traduit le taux d'occupation moyenne de la phase liquide (eau) à l'échelle du matériau et la deuxième représente la vitesse de la convection. Elles sont déterminées à partir des équations du transfert d'humidité que l'on a écrites dans la première partie de ce chapitre. Ces deux grandeurs traduisent ainsi le couplage avec le transfert ionique. Ce couplage est explicité par l'équation (2.131):

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(W\bar{C}_i)}{\partial t}+\frac{\partial\left((1-\epsilon)C_{i,b}\right)}{\partial t}+\mathrm{div}(J_i)=0\\
&J_i=\Gamma_{\mp}\left(-D_i W\mathrm{grad}\left(C_{i,c}\right)-\frac{D_i z_i F}{RT}WC_{i,c}\mathrm{grad}\Psi-D_i WC_{i,c}\mathrm{grad}(\ln Y_i)+WC_{i,c}V_e\right)\\
&D_i=D_i^{ref}\left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{7}{3}}\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}}-\frac{1}{T}\right)\right)\\
&\mathrm{grad}\Psi=\frac{-\sum_{i=1}^{N}z_i D_i W\Gamma_{\mp}\mathrm{grad}(C_i)-\sum_{i=1}^{N}z_i D_i W\Gamma_{\mp}C_i\mathrm{grad}(\ln Y_i)+\sum_{i=1}^{N}z_i W\Gamma_{\mp}V_e C_i}{\sum_{i=1}^{N}\frac{D_i z_i^2 F}{RT}W\Gamma_{\mp}C_i}\\
&\ln Y_i=-A_{\phi}z_i^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+b_{i\mp}\sqrt{I}}+\frac{2}{b_{\mp}}\ln\left(1+b_{i\mp}\sqrt{I}\right)\right]+\frac{S_{i\mp}z_i^2 I^{\alpha}}{T}
\end{aligned}\right\}\quad(2.131)$$

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé un modèle de transfert ionique couplé avec le transfert d'humidité, le transfert de la chaleur et avec prise en compte de l'effet de double couche électrique. Ce modèle fait apparaître l'influence de la géométrie du matériau (la taille du pore) ainsi que la caractéristique électrique (potentiel Zeta). Pour chaque transfert considéré, nous avons présenté les hypothèses et analysé les simplifications considérées. Pour résoudre numériquement les équations établies dans ce chapitre, nous allons tout d'abord déterminer expérimentalement certains paramètres d'entrée notamment le potentiel Zeta sur des bétons de composition différente. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3 - Protocoles de mesures et choix des matériaux

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons établi un modèle de transfert ionique dans un milieu insaturé. Le modèle fait apparaître un certain nombre de paramètre d'entrée nécessaires à la résolution numérique des équations de transfert. On peut citer : la porosité, la perméabilité, les isothermes d'interaction, le potentiel Zeta,… L'objet de ce chapitre est alors de déterminer expérimentalement ces différents paramètres. Cette campagne expérimentale se réalise avec 4 types de béton :

- Un béton de référence fabriqué avec ciment CEM I 5.2.5N ;
- Deux bétons fabriqués avec une substitution du ciment par du laitier à raison de 30% et de 70% ;
- Un béton fabriqué avec une substitution de 30% du ciment par des cendres volantes.

Ces bétons sont fabriqués selon la formulation de Younsi (111)(112) dans le cadre du projet ANR Eco-béton. Les formulations de ces bétons se basent non seulement sur une comparaison des performances mécaniques par rapport aux bétons ordinaires, mais également sur la classe d'exposition.

La partie de l'ouvrage que l'on considère dans notre étude se trouve dans la zone de marnage. On a choisi la classe d'exposition XS3 conformément à la norme NF EN 206-1 et l'Eurocode Béton (EC2).

3.2 Choix des matériaux

3.2.1 Ciment

Les bétons dans notre étude ont été fabriqués à base du ciment CEM I 52.5 N produit de l'usine Lafarge de La Couronne, dans le département de la Charente (Annexe A. 1). Ce type de ciment est beaucoup utilisé dans les constructions en béton armé. En plus, avec ce ciment

nous pouvons calculer plus facilement le taux de substitution des additions minérales lors de la formulation des bétons.

3.2.2 Granulats

Les granulats utilisés sont :

- Un sable de mer siliceux semi-concassé de granulométrie 0/4 mm fourni par le terminal sablier de Cheviré dans le département de la Loire-Atlantique (Annexe A. 2);
- Un gravillon dioritique concassé de granulométrie 6,3/10 mm provenant de la carrière de Bellevue, dans le département de la Vendée (Annexe A. 3) ;
- Un gravillon dioritique concassé de granulométrie 10/14 mm provenant de la carrière de Bellevue (Annexe A. 4).

3.2.3 Laitiers de haut fourneau et cendre volante

Les additions utilisées sont :

Une cendre volante silico-alumineuse provenant de la centrale thermique de Gardanne, dans le département des Bouches-du-Rhône (Annexe A. 5) ;

Un laitier de haut-fourneau provenant de l'usine Ecocem de Moerdijk, aux Pays Bas (Annexe A. 6).

Tableau 3. 1 Caractéristiques physiques et chimiques du ciment et des additions utilisées

Propriétés physiques			Compositions chimiques (%)				
	Masse volumique (g/cm^3)	Surface spécifique (cm^2/g)	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
Laitier	2.89	4500	41.5	33.3	12.5	0.4	0.2
Cendre volante	2.21	4050	5.2	55.3	25.2	6.4	0.5
Ciment CEM I 52.5	3.11	3400	64.8	20.5	4.5	2.7	3.4

3.2.4 Adjuvants

Pour obtenir des résistances correspondant à la classe d'exposition XS3, un adjuvant est utilisé. Il s'agit d'un superplastifiant haut réducteur d'eau, à base de polycarboxylate modifié, le CHRYSO Fluid Optima 206 (Annexe A. 7).

3.3 Composition des bétons étudiés

Compte tenu des caractéristiques des constituants des matériaux présentés précédemment, la composition des bétons étudiés est résumée dans le Tableau 3. 2 (113).

Le choix des formulations de ces bétons a pour but d'évaluer l'effet de la cendre volante, du laitier de haute-fourneau sur les propriétés spécifiques associées au transfert d'ions chlorure avec prise en compte de la double couche électrique.

Tableau 3. 2 Composition des bétons

Matériaux utilisés (kg/m^3)	Béton de référence	Éco-bétons		
	Référence	L30	L75	CV30
Ciment CEM I 52.5 N	303	219	103	241
Gravillon 10/14	875	868	836	844
Gravillon 6/10	211	209	201	204
Sable 0/4	855	848	816	824
Laitier de haut-fourneau	-	94	310	-
Cendre volante	-	-	-	103
Eau	182	182	170	182
Superplastifiant	1.36	0.26	1.89	1.75
Rapport entre eau et liant				
E/C	0.60	0.83	1.65	0.75
E/(A+C)	0.60	0.58	0.41	0.53
A/(A+C)	0	0.30	0.75	0.30

Légende : A – addition ; C – ciment ; E– eau.

3.4 Propriétés mécaniques des bétons

Bien que les propriétés mécaniques des bétons que nous avons fabriqués ne soient pas notre préoccupation, nous voudrions vérifier la qualité des bétons au niveau mécanique. À travers la Figure 3. 1, nous constatons que deux béton L30 et CV30 qui ont un faible taux d'ajout des additions minérales (30%) présentent pratiquement une résistance comparable à celle du béton de référence. Par contre, pour le L75 avec 75% de laitier de haut-fourneau, celui-ci montre une résistance mécanique bien plus grande que les autres à 28jours autant qu'à 90jours. En plus il présente également une progression mécanique considérable entre 28 jours et 90 jours avec une amplification de 20 (MPa) tandis que les autres s'arrêtent aux alentours de 12 (MPa) d'augmentation de résistance mécanique. Cette observation semble similaire aux résultats que certains auteurs ont obtenus (114)(115)(116).

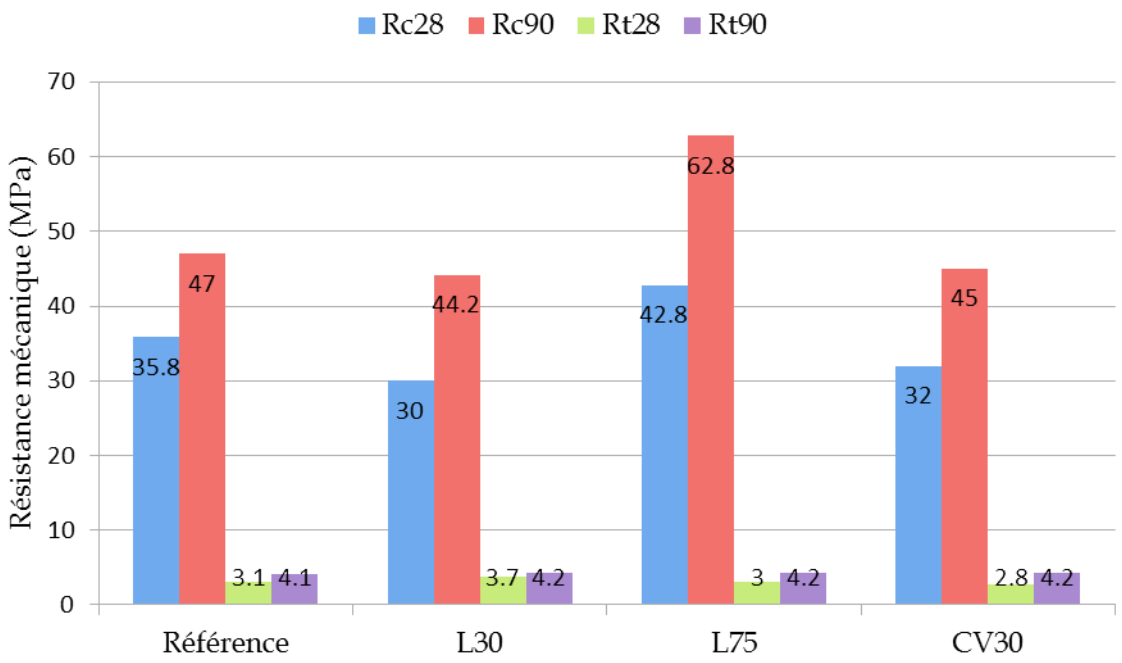


Figure 3. 1 Propriétés mécaniques des bétons

Rc28 – Résistance en compression à 28 jours
Rc90 – Résistance en compression à 90 jours
Rt28 – Résistance en traction à 28 jours
Rt90 – Résistance en traction à 90 jours

3.5 Caractérisation des propriétés de transfert

Dans ce paragraphe nous allons présenter les mesures qui permettent de déterminer les paramètres de transfert qui serviront de paramètre d'entrée au modèle (voir chapitre 4).

3.5.1 Perméabilité à l'air

3.5.1.1 Dispositif et principe de la mesure

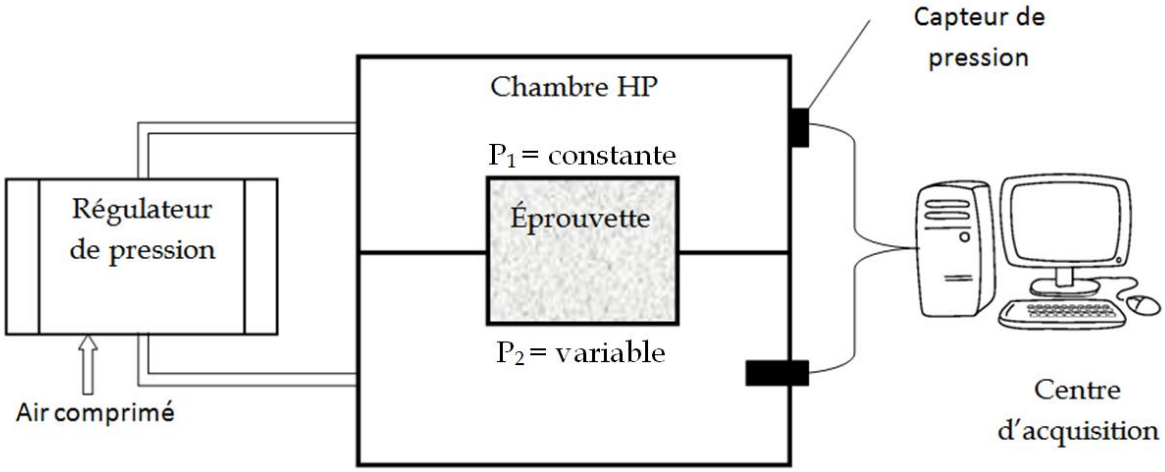


Figure 3. 2 Schéma de fonctionnement du dispositif de mesure de perméabilité

La mesure s'appuie sur la loi de Darcy appliquée à un écoulement laminaire d'un fluide compressif comme le gaz. La perméabilité apparente se calcule par une application de différentes pressions d'injection entre deux compartiments.

$$K_a = \frac{RTH\mu_g}{M_g S}\frac{2Q_g}{P_1^2 - P_2^2} \tag{3.1}$$

Avec

P_1 : pression du compartiment HP ;

P_2 : pression variable du compartiment bas ;

H : épaisseur de l'échantillon (5cm) ;

M_g : masse molaire du gaz ;

μ_g : viscosité de gaz.

Q_g : débit volumique de gaz qui peut être déterminé par le perméamètre.

La perméabilité intrinsèque est déduite du calcul de plusieurs perméabilités apparentes en utilisant la relation de Klinkenberg. En effet, quand la valeur moyenne de pression de deux compartiments devient très importante$1/(P_1 + P_2) \rightarrow 0$, l'écoulement d'air ne se fait qu'avec le mode visqueux, et non avec le glissement.

Les échantillons sont extraits d'une éprouvette 11x22 (cm), ensuite ils sont séchés dans une étuve à 45°C pendant quelques jours, et puis entourés d'une résine époxy pour assurer l'étanchéité lors de la mesure. Le fait de ne pas faire la résine dès le début consiste à faciliter le séchage. Après ces échantillons sont remis dans une étuve respectivement à 60°C et 105°C jusqu'à ce que la masse soit constante. Cette condition est menée par des mesures de la masse de l'échantillon.

3.5.1.2 Résultats

À travers le Tableau 3. 3 nous constatons un faible effet des additions minérales sur la perméabilité intrinsèque au gaz, les valeurs ont un même ordre de grandeur et restent similaires aux résultats de la littérature (117)(45). Par contre, nous avons remarqué que malgré une porosité plus fine et plus faible, le béton L75 a une perméabilité à l'air la plus importante. Ce résultat peut être expliqué par des fissures apparues entre la couche de résine et l'échantillon de béton. Effectivement, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 105°C pour un séchage complet des échantillons. À cette température, la couche de résine entourant l'échantillon se dilate plus que l'échantillon de béton. Par conséquent, des fissures se sont produites. Sans ce problème de fissuration le béton L75 devrait avoir la perméabilité la plus faible.

Tableau 3. 3 Perméabilité intrinsèque des bétons

Béton	Référence	L30	L75	CV30
Perméabilité intrinsèque K_g (m^2)	$1x10^{-16}$	$2x10^{-16}$	$5x10^{-16}$	$3x10^{-16}$

3.5.2 Porosité à l'eau

3.5.2.1 Méthode de mesure

Le protocole de la mesure obéit à la procédure AFPC-AFREM. La porosité du matériau se traduit comme :

$$\epsilon = \frac{m_a - m_s}{m_a - m_e} \tag{3.2}$$

Ici :

m_a est la masse de l'échantillon complètement saturé pesé dans l'air ;

m_s est la masse de l'échantillon totalement sec ;

m_e est la masse de l'échantillon complètement saturé pesé dans l'eau.

Nous pouvons en déduire la masse volumique apparente du matériau suivant la relation :

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_a - m_e} \tag{3.3}$$

Les échantillons utilisés lors de la mesure sont carottés à partir d'éprouvettes 11x22 cm un an après la fabrication du béton. Les échantillons ont la forme cylindrique avec un diamètre de 6.5 cm et une épaisseur de 5 cm. Les échantillons sont saturés sous vide pendant 48 h dans un dessiccateur. Ils sont ensuite pesés dans l'air et dans l'eau pour obtenir respectivement m_a et m_e. Et ensuite ils sont mis dans une étuve à 105°C jusqu'à la masse constante pour obtenir la masse sèche m_s.

3.5.2.2 Résultats

D'après la Figure 3. 3 nous constatons que le béton L75 possède une porosité la plus faible, cela confirme l'influence positive de l'ajout de laitier en masse. Par contre pour les deux bétons à 30% d'additions minérales, une petite augmentation de la porosité est remarquée par rapport au béton de référence. Nos résultats obtenus restent similaires à ceux de Younsi (113).

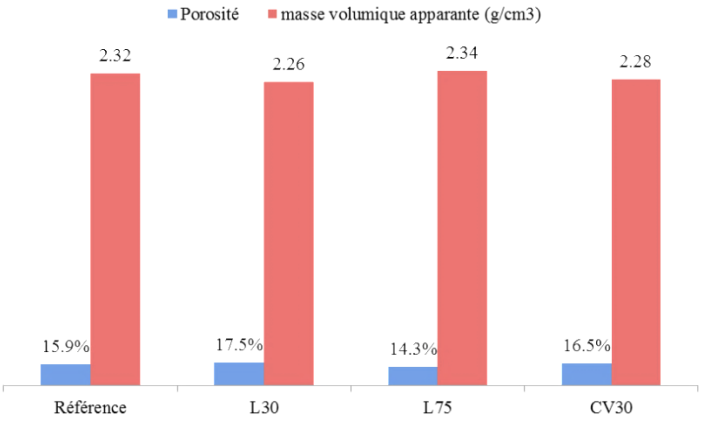


Figure 3. 3 Valeur de la porosité et de la masse volumique apparente des bétons testés

3.5.3 Porosimétrie au mercure

3.5.3.1 Méthode de mesure

La porosimétrie au mercure se base sur la loi de Washburn qui traduit la relation entre la pression du liquide et le diamètre du pore cylindrique comme suit (118)(119):

$$D = 4\sigma_m \frac{\cos\theta}{P_m} \tag{3.4}$$

Avec D, σ_m, θ, P_m sont respectivement le diamètre du pore, la tension superficielle de mercure (0.485 N/m), l'angle de contact du mercure contre une paroi (130°) et la pression appliquée. Les mesures sont menées avec l'aide du porosimètre à mercure Micromeritics-Autopore III 9420. Cet appareil permet de mesurer une gamme de pores allant de 3nm à 360µm de diamètre. La préparation des échantillons consiste à prélever de petits morceaux (environ 1cm^3) des éprouvettes 11x22(cm) et les faire sécher dans une étuve à 45°C jusqu'à stabilisation de la masse.

3.5.3.2 Résultats

La Figure 3. 4 montrent que l'effet bouteille d'encre (119)(120) traduit par le phénomène d'hystérésis est plus marqué en présence d'additions minérales (laitier et cendre volante). En effet, les additions utilisées induisent une étroitesse de la taille des pores par rapport au béton de référence. Cet effet est notamment plus marqué pour le béton L75.

Tableau 3. 4 Diamètre critique des bétons

Béton	Réf	L30	L75	CV30
Diamètre critique (nm)	95.6	32	3	120.7

La Figure 3. 5 montre que globalement, les bétons possèdent une distribution porale de type « monomodale ».sauf le béton L75 qui a une distribution porale bimodale. Ces courbes permettent de déduire le diamètre critique des pores présentés dans le Tableau 3. 4. Pour le béton L75 qui possède une distribution porale bimodale, nous considérons pour comme diamètre critique, le diamètre le plus petit.. Pour rappel, le phénomène de la double couche électrique dépend du diamètre de pore. Ces diamètres seront utilisés comme paramètre d'entrée du modèle (chapitre 4).

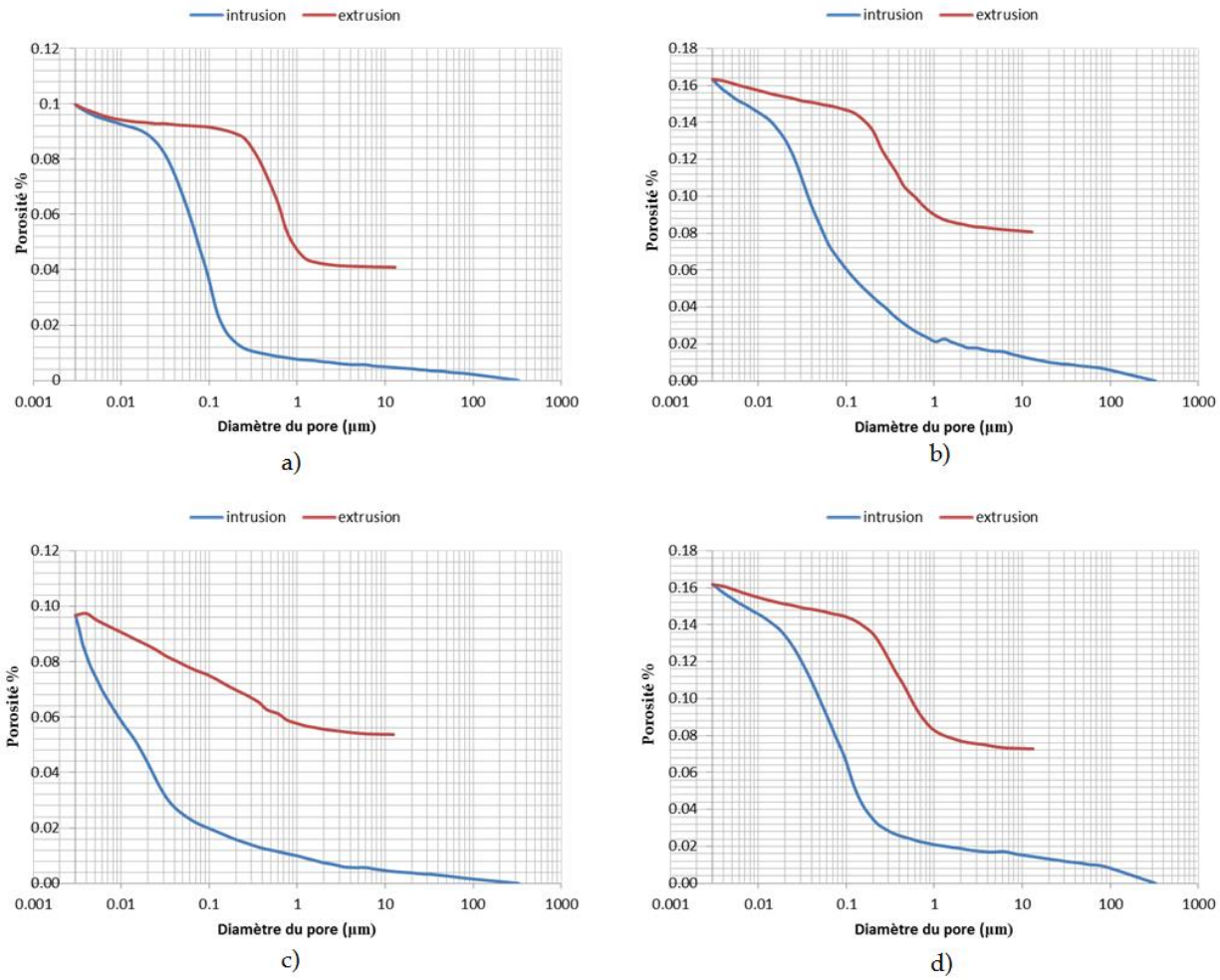


Figure 3. 4 Courbes intrusion – extrusion ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30

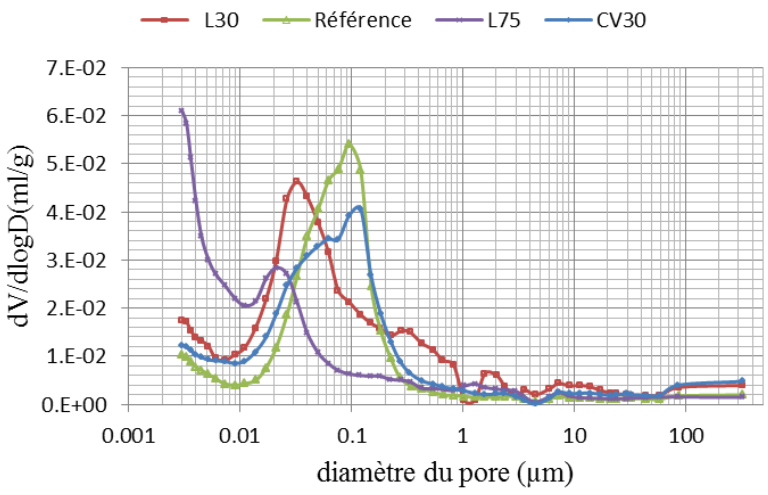


Figure 3. 5 Distribution porale des bétons

3.5.4 Isotherme sorption-désorption

3.5.4.1 Méthode de mesure

Dans notre étude, nous avons utilisé l'appareil BELSORP-aqua3 (Figure 3. 6) dont la mesure s'appuie sur la théorie volumétrique. Comme les méthodes dynamiques, les méthodes volumétriques permettent également de réduire considérablement le temps de mesure des isothermes de sorption – désorption des matériaux, tout en travaillant avec de très petits échantillons avec un débit dynamique de la vapeur. Le taux d'adsorption est lié à la pression de gaz qui peut être obtenue expérimentalement.

Le processus de mesure consiste à définir une quantité de gaz adsorbée par l'échantillon moyennant l'utilisation du nombre de moles de gaz. Le volume de la cellule de mesure est rempli d'un nombre de mole initial donne par la loi des gaz parfaits. Après la détente du gaz dans la cellule contenant l'échantillon, ce dernier se met à absorber une partie du gaz jusqu'à un point d'équilibre donné. Le nombre de moles restant dans la phase gazeuse est ensuite calculé à partir de la basse pression dans le système.

Figure 3. 6 Belsorp-aqua3

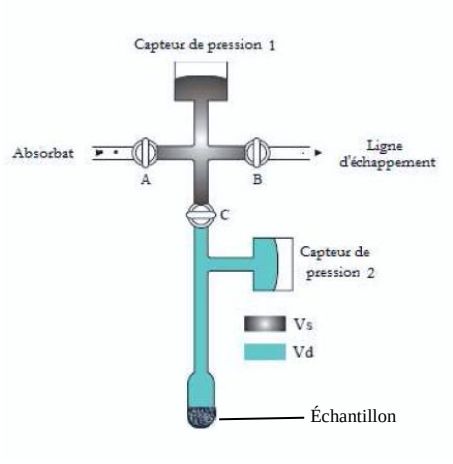


Figure 3. 7 Schématisation du fonctionnement de Belsorp-aqua3

Le volume tampon de référence de chacun des trois ports de mesure est équipé d'un capteur de pression (Figure 3. 7). Le volume de l'espace dans la cellule de l'échantillon Vd est appelé « volume mort » et Vs est le volume tampon. Lorsque la cellule de l'échantillon et la quantité d'échantillon varient, le volume Vd varie aussi. La connaissance des valeurs des pressions et des volumes permet de calculer :

- La variation totale de masse d'eau dans le système entre deux injections ou retraits de volumes.
- La variation totale de masse de vapeur d'eau dans l'éprouvette et en déduire la teneur en eau de l'échantillon.

Notons que les échantillons utilisés pour cet essai sont de petits morceaux de béton âgé d'un an. Ils sont séchés dans une étuve à 45°C jusqu'à la stabilisation de la masse.

3.5.4.2 Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 3. 8. Les courbes sorption – désorption traduisent l'évolution de la teneur en eau volumique en fonction de l'humidité relative. Nous remarquons à travers la Figure 3. 9 une similarité de la courbe sorption-désorption pour trois béton Réf, L30 et CV30 alors que le béton L75 présente un comportement différent. Ceci est dû à la taille des pores du matériau.

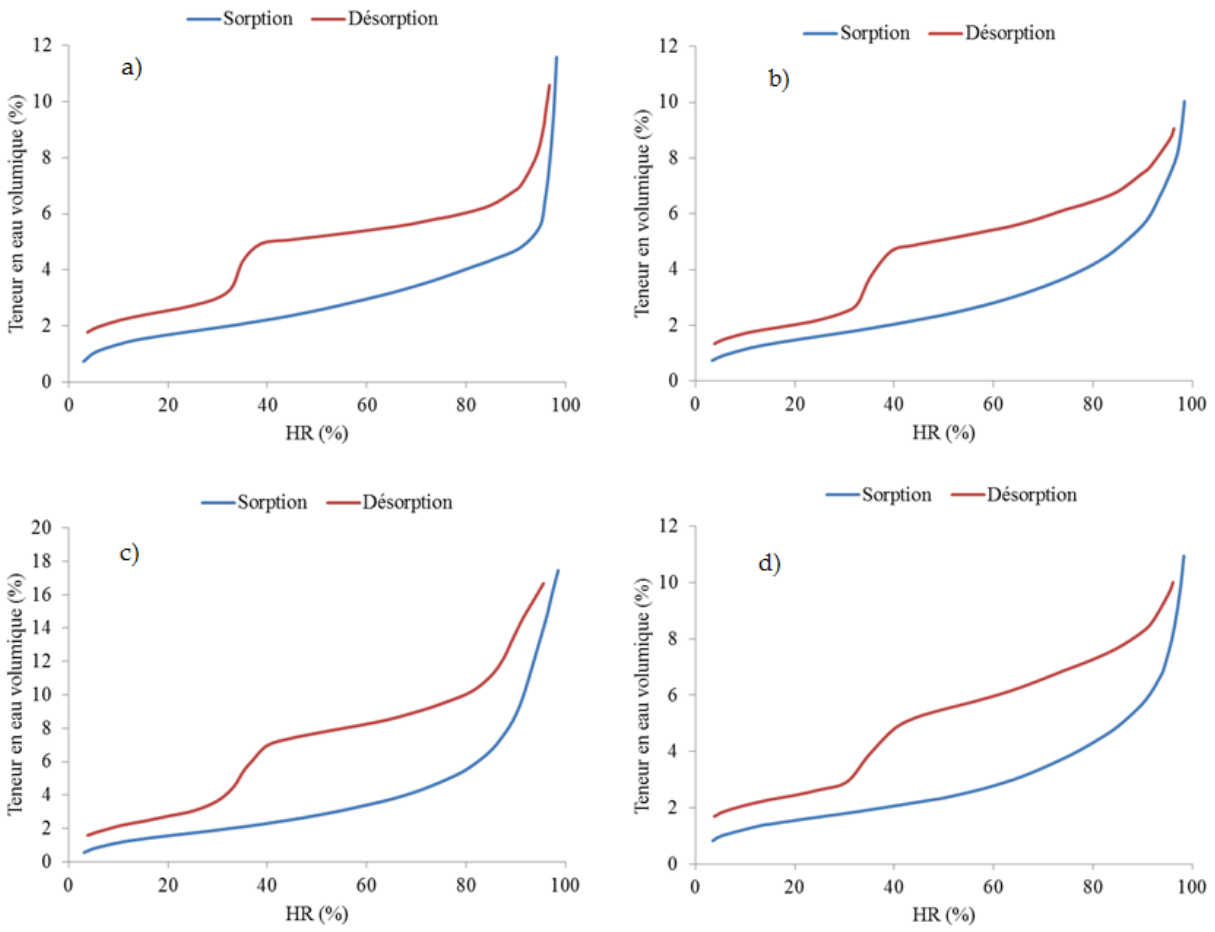


Figure 3. 8 Courbes sorption – désorption ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30

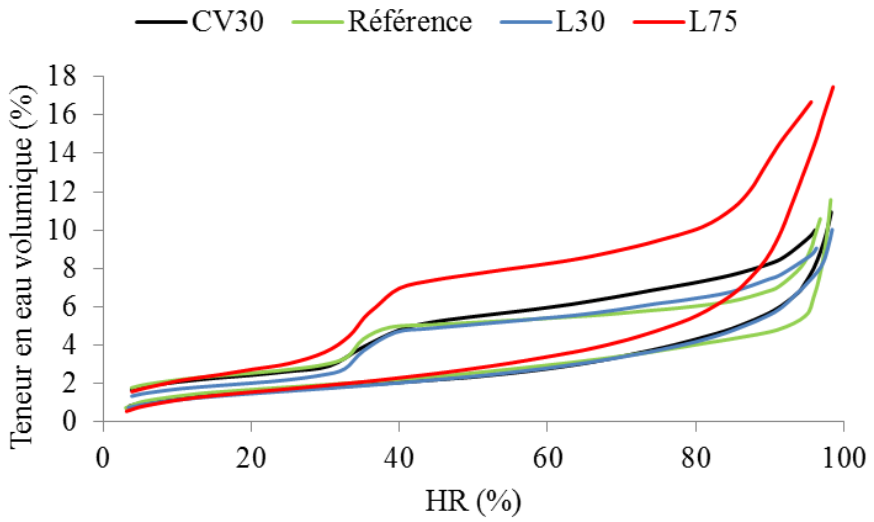


Figure 3. 9 Comparaison des courbes sorption-désorption des bétons

La Figure 3. 9 traduisant les courbes sorption - désorption montre une hystérésis semblable à celles obtenues avec la porosimétrie à mercure ce qui montre l'effet des additions notamment celui du laitier qui induit une porosité fine. À partir des courbes expérimentales précédentes, nous allons maintenant les modéliser en se référant à la littérature. À cet effet, nous avons choisi deux modèles. Il s'agit du modèle GAB (38) et GDW (Generalised d'Arcy and Watt) (121) utilisés pour des matériaux cimentaires. Le Tableau 3. 6 au-dessous présente les résultats obtenus.

Notons aussi que le problème de fissuration signalé précédemment lors des mesures de perméabilité à l'air, expliquerait également le fait que les courbes d'isothermes du béton L75 soient un peu plus élevées par rapport aux autres bétons.

Tableau 3. 5 Modèle d'isotherme sorption-désorption GAB et GDW

Modèle	GAB	GDW
Expression	$W = \frac{W_m . C . K . \varphi}{(1 - K\varphi)(1 + (C - 1)K . \varphi)}$	$W = \frac{W_m . K . \varphi}{1 + K . \varphi} . \frac{1 - k(1 - \omega)\varphi}{1 - k . \varphi}$

Où :

W_m est la capacité monocouche c'est-à-dire la teneur en eau requise pour la formation de la première couche d'eau adsorbée. ω traduit la formation de la deuxième couche superposant la première. k, K, C sont des constantes cinétiques liées à l'adsorption de la première couche et la deuxième couche et φ est l'humidité relative.

Il faut souligner que dans notre travail, nous ne nous intéressons qu'à la plage d'humidité relative allant de 50% à 100%.

La détermination des paramètres à partir des courbes expérimentales est réalisée avec l'aide de programmation sous Matlab. Ce dernier consiste à sortir des courbes de tendance à partir des données expérimentales. Nous retenons un modèle parmi les deux mentionnés ci-dessus selon le coefficient de corrélation plus élevé.

À travers le Tableau 3. 6 nous observons une forte corrélation obtenue avec le modèle GDW, par conséquent nous retenons ce modèle GDW. Les paramètres de ce modèle sont résumés

dans le Tableau 3. 7. Ils seront utilisés pour les simulations de profil d'ions chlorures dans le prochain chapitre.

Tableau 3. 6 Coefficient de corrélation des modèles GAB et GDW

Béton	Modèle	GAB	GDW
Référence	Adsorption	0.818	0.997
	Désorption	0.884	0.999
L30	Adsorption	0.986	0.998
	Désorption	0.944	0.997
L75	Adsorption	0.996	0.996
	Désorption	0.953	0.989
CV30	Adsorption	0.978	0.999
	Désorption	0.976	0.999

Tableau 3. 7 Paramètres d'isotherme sorption-désorption

Paramètres calibrés		K	k	W_m	ω
Réf	Sorption	0.618	1.004	0.106	0.027
	Désorption	9.806	1.003	0.061	0.028
L30	Sorption	0.328	0.965	0.157	0.084
	Désorption	4.620	0.946	0.068	0.063
L75	Sorption	5915	0.935	0.016	0.871
	Désorption	445.1	0.902	0.060	0.294
CV30	Sorption	0.066	0.981	0.695	0.058
	Désorption	2.282	0.965	0.099	0.036

3.5.5 Isotherme d'interaction d'ions chlorures avec la matrice cimentaire

3.5.5.1 Méthode de mesure

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, en contact avec les parois des pores du béton, une partie d'ion chlorure y est fixée, ne participant pas à la cinétique de la corrosion par la suite. Dans notre étude nous ne considérons que 4 espèces ioniques Na^+, Cl^-, OH^-, K^+, nous supposons que la fixation des ions Na^+, K^+ est négligeable. Quant aux ions OH^- qui sont également fixé aux pores, nous pouvons déduire leur concentration en utilisant le principe d'électroneutralité. La mesure ne concerne donc que des ions chlorures.

La méthode de mesure se base sur les recommandations GranDuBé (118). Il s'agit de mettre du béton concassé dans des solutions salines de différentes concentrations et d'en mesurer la concentration d'ions chlorures liés jusqu'à stabilisation de la concentration.

La Figure 3. 10 montre les étapes à suivre pour cet essai. Afin d'éviter la perte d'eau pendant l'essai ce qui provoque une augmentation de la solution saline, les bouteilles choisies doivent être hermétiques. Les bouteilles sont conservées sous une température de $20 \mp 2°C$.

Le suivi de concentration en ions chlorures s'effectue selon la formule suivante :

$$C_b = 35.5x\frac{\left(V_i C_f^i - V_t C_f^t - \sum_{k=1}^{N} V_p\, C_f^k\right)}{M_b} \tag{3.5}$$

Où :

$V_i, C_f^i,\ V_t, C_f^t,\ \sum_{k=1}^{N}, V_p\,, C_f^k$ sont respectivement le nombre de mole initial en sel, le nombre de mole à l'échéance de mesure et le nombre de mole prélevé avant l'échéance de mesure. M_b est la masse sèche du béton concassé.

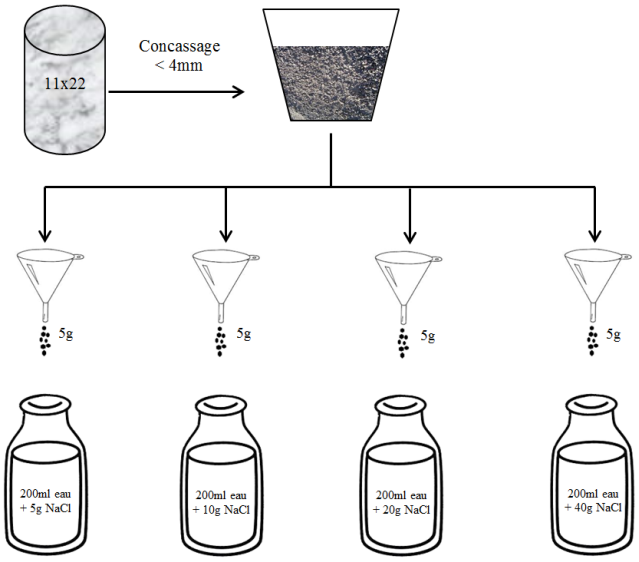


Figure 3. 10 Schéma de préparation des échantillons pour la mesure des interactions chimiques

Le suivi de la concentration de la solution dans les bouteilles s'arrête au moment où la concentration en ions chlorures fixés C_b s'est stabilisée. Pour les bétons testés dans le cadre de notre travail, la durée de stabilisation est d'environ de 40 jours.

3.5.5.2 Résultats

Le dosage de la concentration d'ions chlorures s'est effectué avec l'aide de l'appareil de titration qui se décrit ultérieurement (voir paragraphe 3.5.7). Les résultats obtenus par les quatre bétons sont présentés dans la Figure 3. 11.

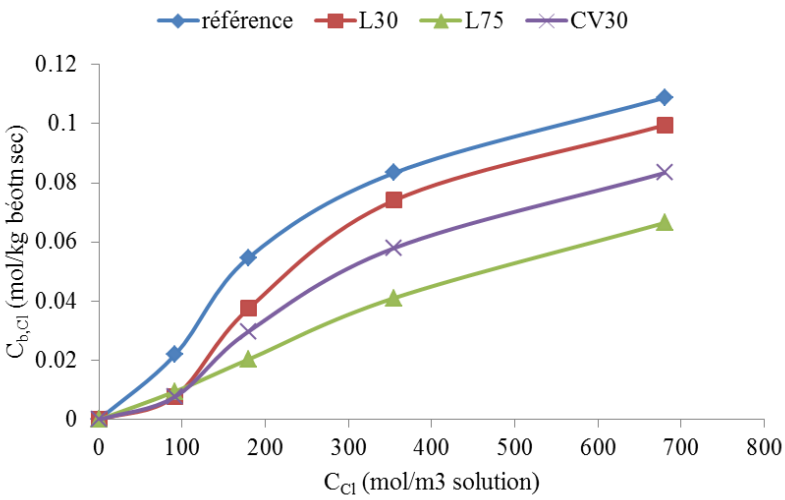


Figure 3. 11 Isothermes d'interaction des bétons testés

La Figure 3. 11montre que l'ensemble des bétons présentent des isothermes non linéaires de type "Langmuir". À partir de ces résultats expérimentaux, les paramètres de cette isotherme sont déduits et résumés dans le Tableau 3. 8. Notons aussi que les résultats présentés dans la Figure 3. 11 semblent cohérents, car la capacité de fixation d'ions chlorures est inversement proportionnel au taux de substitution du ciment par les additions (laitiers et cendres volantes).

Tableau 3. 8 Simulation de la courbe d'isotherme d'interaction

Béton	Expression de l'isotherme	R^2
Référence	$C_{Cl,b} = \frac{0.00039\ C_{Cl}}{1 + 0.002\ C_{Cl}}$	0.98
L30	$C_{Cl,b} = \frac{0.00024\ C_{Cl}}{1 + 0.0009\ C_{Cl}}$	0.96
L75	$C_{b,Cl} = \frac{0.00013 C_{Cl}}{1 + 0.0004 C_{Cl}}$	0.99
CV30	$C_{b,Cl} = \frac{0.00019\ C_{Cl}}{1 + 0.0007 C_{Cl}}$	0.98

Il est à noter ici que la concentration en ions chlorures libres s'exprime en $C_{Cl}\ \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\ \text{de solution}}\right)$ alors que la concentration en ions chlorures fixés en $C_{b,Cl}\ \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg total}}\right)$.

Une conversion d'unité sera nécessaire lors des simulations numériques, cela se fait comme suit :

$$C_{Cl,b}\ \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\ \text{total}}\right) = \rho_{ap}\ C_{Cl,b}\ \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg béton}}\right) = \rho_{ap}\ \frac{\alpha C_{Cl}}{1 + \beta C_{Cl}} \tag{3.6}$$

Avec :

ρ_{ap} est la masse volumique apparente en $\left(\frac{\text{kg béton}}{\text{m}^3\text{total}}\right)$;

Les essais d'isotherme d'interaction ont été réalisés à la température du laboratoire (20∓2°C). Il est souhaitable de réaliser ces essais à différentes températures en vue de mettre en évidence l'effet de la chaleur sur la pénétration d'ions chlorures dans le béton. Dans la littérature, des auteurs ont étudié l'effet de la température sur l'absorption d'ions chlorures aux matériaux

cimentaires comme mentionnés dans les travaux (82)(122)(123). Dans ces travaux, les auteurs ont montré que l'augmentation de la température favorise l'adsorption d'ions chlorures par la matrice cimentaire du béton.

3.5.6 Potentiel Zeta

3.5.6.1 Méthode de mesure

La mesure du potentiel Zeta des bétons se fait moyennant le ZetaCAD-DC (Figure 3. 12) fabriqué par CAD instruments. Cette mesure se base sur la différence du potentiel électrique générée lors d'un écoulement forcé d'un liquide à travers un milieu poreux. En effet la surface du solide porte une charge électrique, lorsqu'un électrolyte en écoulement se met en contact de la surface, la charge électrique de la surface échange des ions avec l'électrolyte. Cet échange ionique est à l'origine du potentiel d'écoulement.

Le potentiel Zeta ξ_p est calculé à partir de la pente de la courbe traduisant l'évolution du potentiel d'écoulement ΔE par rapport à la différence de pression ΔP d'injection de l'électrolyte en utilisant la formule classique Helmholtz-Smoluchowski (124–127) :

$$\xi_p = \frac{\lambda\mu}{\epsilon}\frac{\Delta E}{\Delta P} \tag{3.7}$$

Où :

λ, μ, ϵ sont respectivement la conductivité, la viscosité et la permittivité de l'électrolyte. La température est maintenue aux alentours de 20°C dans une salle climatisée.

Figure 3. 12 Zetamètre de type ZetaCAD

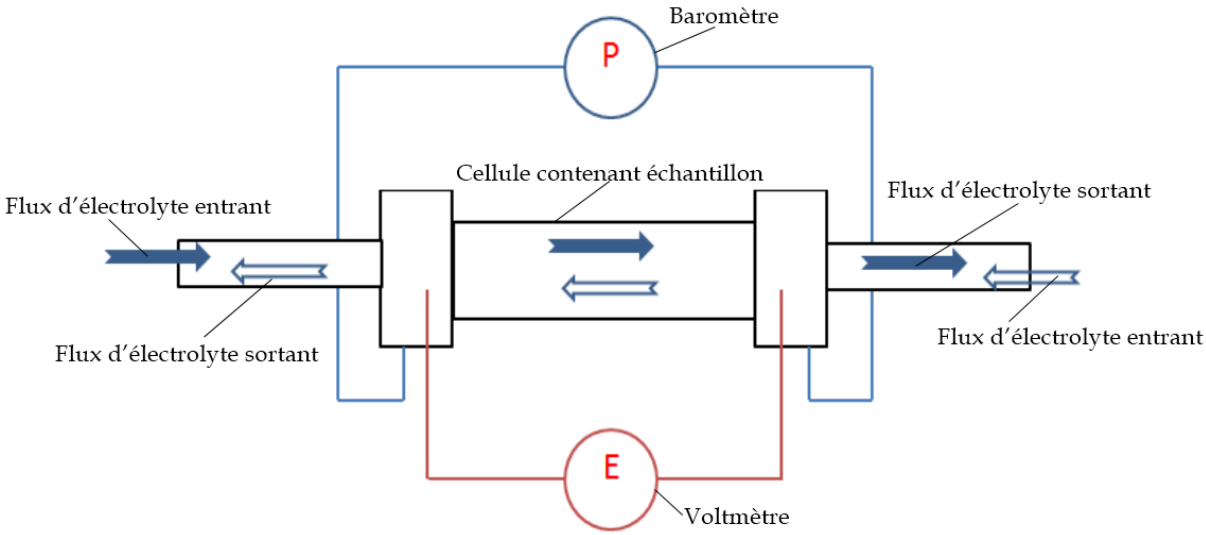


Figure 3. 13 Schéma simplifié du ZetaCAD

Pour ce type d'essai, l'appareil est en mesure de générer une différence de pression pouvant atteindre 500 mbar entre deux côtés de la cellule.

3.5.6.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont sous forme de petits morceaux de béton. Afin d'éviter de boucher le filtre de la cellule, nous avons tamisé les grains de béton pour en enlever les poussières.

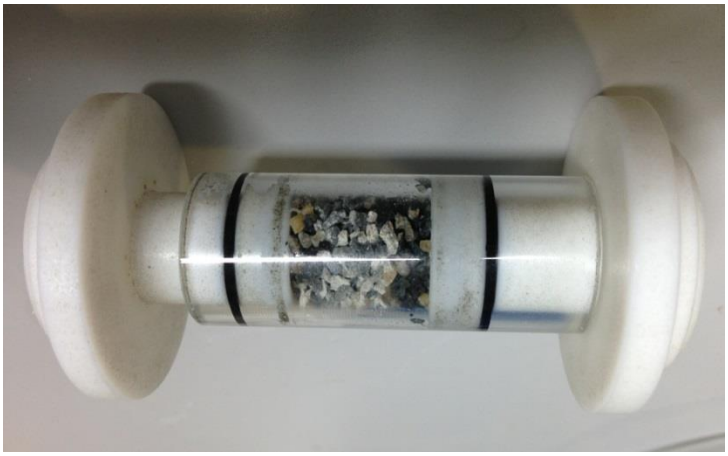


Figure 3. 14 Bouchon et échantillon

Les électrolytes sont des solutions salines de NaCl à 0.001M dont la conductivité électrique est 0.2 (mS/cm) Pour avoir rapidement un équilibre électrique, l'échantillon est mis dans l'électrolyte pendant une journée avant l'essai.

3.5.6.3 Résultats

La mesure est effectuée par pallier de pression. L'électrolyte est envoyé dans deux sens pour homogénéiser l'échantillon. Ce processus est automatisé et le potentiel Zeta est déterminé directement par le logiciel de pilotage. Comme cette mesure est plutôt sensible, il convient donc d'enlever les données parasites du potentiel d'écoulement et de pression engendrées à cause de changement de direction ou l'apparition de bulles d'air. Une fois que la pente E/P est stabilisée, nous pouvons considérer la valeur de potentiel Zeta obtenue.

Les résultats présentés dans la Figure 3. 15 montrent que le potentiel Zeta est globalement négatif, ce qui conforme aux résultats rencontrés dans la littérature. Notons aussi que les cendres volantes n'apportent pas de modifications du potentiel Zeta par rapport au béton de référence. Alors que la présence de laitier semble induire une augmentation du potentiel Zeta qui viendrait de la présence d'ions ferriques Fe^{2+} dans le laitier. Ceci augmente la force ionique de la solution.

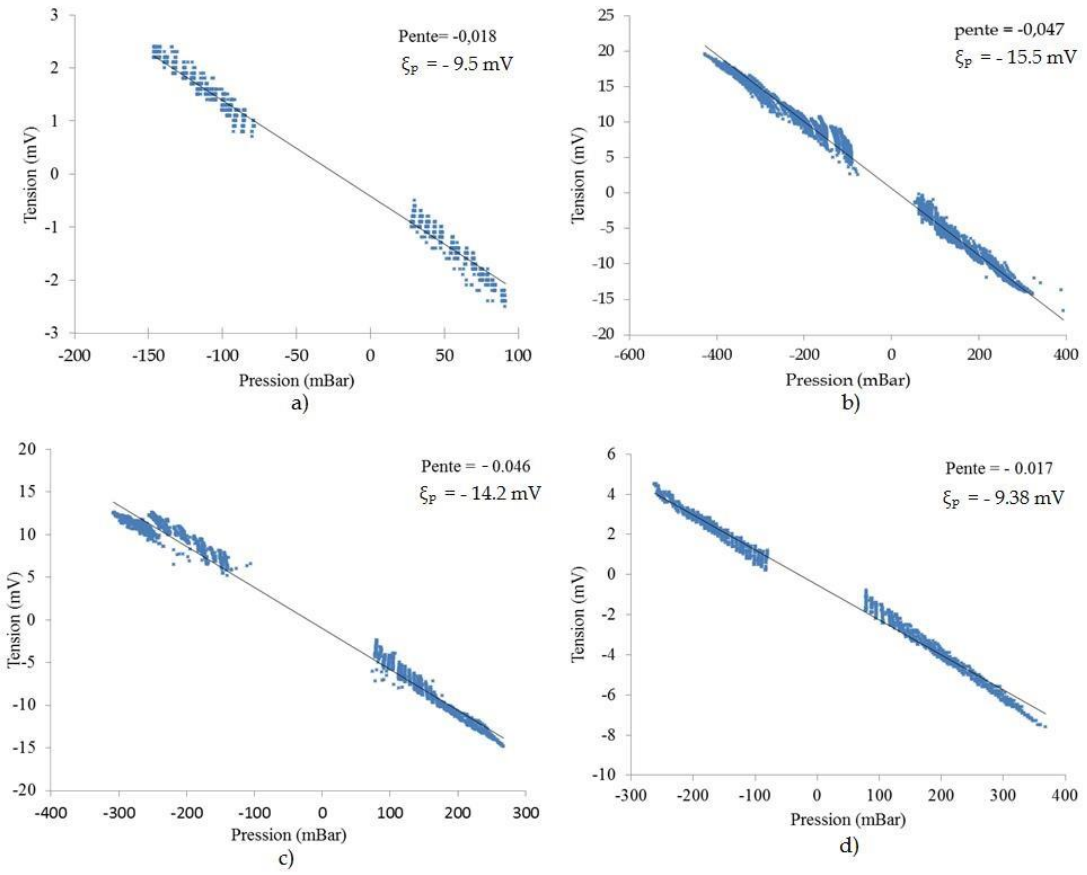


Figure 3. 15 Évolution du potentiel d'écoulement en fonction de la pression d'injection ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30

3.5.7 Test d'électrodiffusion : migration

3.5.7.1 Méthode de mesure

L'essai d'électrodiffusion a pour but d'accélérer la pénétration d'ions chlorure à travers un échantillon de béton. Cela permet de calculer le coefficient d'ions chlorures dans des durées raisonnables (quelques jours) au lieu de quelques années dans le cas de diffusion naturelle. Cette technique est utilisée largement dans la littérature (128–134), se base sur la mesure du flux d'ions chlorures en régime stationnaire. Le protocole de mesure est bien décrit dans des travaux antérieurs (135)(136). Le dispositif de la mesure s'illustre dans la Figure 3. 16 (52).

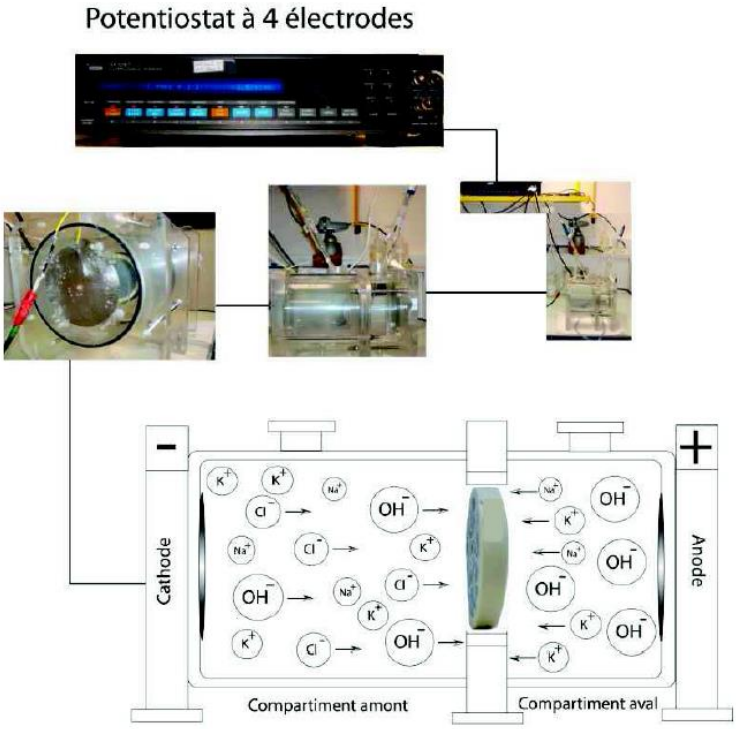


Figure 3. 16 Schéma détaillé de l'essai d'électrodiffusion

Dans littérature, la plupart des travaux qui portent sur la mesure du coefficient de diffusion d'ions chlorures se basent sur le dosage de chlorures à l'aval. Il y a encore peu de travaux utilisant la méthode chronoampérométrique qui consiste à mesurer le courant électrique au cours de l'essai. La méthode se basant sur la chronoampérométrie présente l'avantage de prendre en compte de façon explicite, l'effet de la double couche électrique (32).

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé deux méthodes : dosage à l'aval et chronoampérométrie. Ces deux méthodes de calcul du coefficient de diffusion de chlorure ont

été validées dans les travaux antérieurs du laboratoire. Nous rappelons quelques principaux points des deux méthodes.

Tableau 3. 9 Relations utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion d'ions chlorures

Méthode	Dosage à l'aval	Chronoampérométrie (avec DCE)
Coefficient de diffusion	$D = \frac{RTL\,\Delta C\,V_a}{z_{cl}\,F\,E\,\Delta t\,S\,C_0}$ $x\left(1 - e^{-\frac{z_{cl}FE}{RT}}\right)$	$D = D_{cl}\frac{I_i RT}{F^2\left(D_{OH}\,\Gamma_{-}C_{OH} + D_K\Gamma_{+}C_K + D_{Na}\Gamma_{+C_{Na}}\right)}$

$\Delta C, \Delta t, z_{cl}, V_a, S, C_o$ sont respectivement la concentration dosée à l'aval après une échéance de mesure, la durée de l'échéance, la valence de l'ion chlorure (valeur absolue), le volume du compartiment aval, l'air de l'échantillon et la concentration d'ion chlorure à l'amont.

I_i est le courant électrique stationnaire enregistré pendant l'essai.

$D_{cl}, D_{OH}, D_K, D_{Na}$ sont respectivement le coefficient de diffusion moléculaire et Cl^-, OH^-, K^-, Na^-sont leur concentration.

Les facteurs Γ_-, Γ_+ sont calculés selon les relations proposées dans le chapitre précédent, ils traduisent l'effet de la double couche électrique.

D_i^0 est le coefficient de diffusion moléculaire effectif de l'espèce i. $(i = Cl^-, Na^+, K^+, OH^-)$

Tableau 3. 10 Coefficient de diffusion moléculaire des ions considérés

D_{Cl}^0 (m^2/s)	$D_{Na^+}^0 (m^2/s)$	$D_{K^+}^0 (m^2/s)$	$D_{OH^-}^0 (m^2/s)$
2.03 x 10^{-9}	1.33 x 10^{-9}	1.96 x 10^{-9}	5.26 x 10^{-9}

Les échantillons des bétons sont extraits des éprouvettes 11x22cm une année après leur fabrication. Les échantillons sont stockés dans une chambre humide (T =20°C ; HR = 95%). Les échantillons sont séchés à 45°C jusqu'à masse constante. Ils sont ensuite recouverts de résine époxy puis saturés sous vide pendant 24h avec une solution de 4.65 g/l de KOH et 1g/l de NaOH. Cette solution est utilisée lors de ces essais de migration.

3.5.7.2 Conduite de l'essai de migration

Dans un premier temps, les deux compartiments sont remplis de la solution basique (NaOH + KOH), un champ électrique de 300V/m est appliqué aux bornes de l'échantillon d'épaisseur 2 cm). Nous renouvelons la solution dans deux compartiments toutes les 24h jusqu'à ce que le courant électrique traversant la cellule soit constant. Cette durée est d'environ 48h pour chaque échantillon. Après nous avons ajouté le sel (0.5M) dans le compartiment amont. Le renouvellement des solutions est fait toutes les 24h. Le dosage de chlorure et l'enregistrement sont réalisés à chaque échéance jusqu'à ce que le flux d'ions de chlorure soit constant.

Le courant électrique traversant l'échantillon est enregistré moyennant une centrale d'acquisition reliée au potentiostat. Quant à la titration, elle s'est faite en utilisant le Titrino 785 DMP de chez Metrohm (voir Figure 3. 17). Dans les premières 48h, 20 ml de solution du compartiment aval sont prélevées pour dosage. Pour les autres échéances, les quantités prélevées sont de 5 ml.

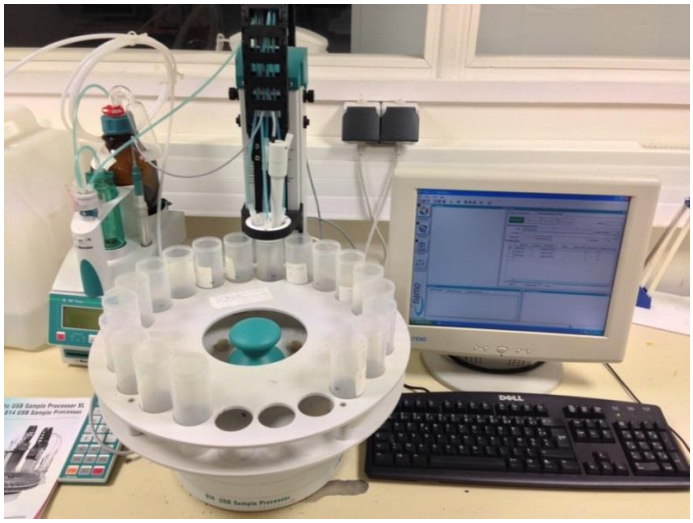


Figure 3. 17 Titration d'ions chlorures

3.5.7.3 Résultats

L'évaluation du courant électrique en fonction du temps est présentée dans la Figure 3. 18. Nous avons ensuite calculé les coefficients de diffusion avec les deux méthodes décrites précédemment. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3. 11.

Tableau 3. 11 Valeurs de coefficients de diffusion effectifs d'ions chlorures obtenus

Béton	Dosage à l'aval x 10^{-12} (m^2/s)	Chronoampérométrie (avec DCE) x 10^{-12} (m^2/s)
Référence	3.36	12.50
L30	1.82	7.20
L75	0.54	1.54
CV30	1.74	6.26

Le Tableau 3. 11 montre que les coefficients de diffusion obtenus avec les 2 méthodes sont de même ordre de grandeur. Ceux obtenus avec le dosage paraissent légèrement inférieurs. Ceci s'explique par l'utilisation de la loi de Fick qui ne prend pas en compte les interactions entre les ions et la concentration active en ions chlorures est par conséquent surestimée.

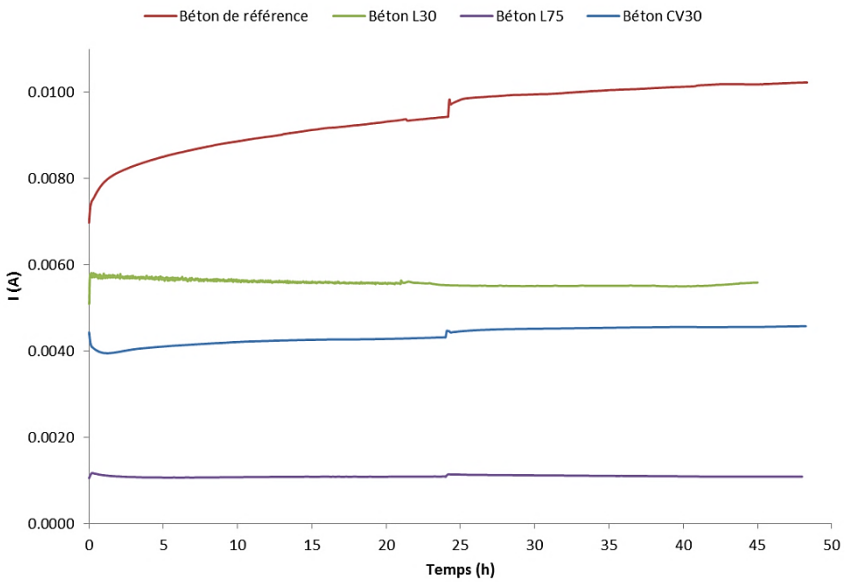


Figure 3. 18 Évolution du courant électrique des bétons testés avant l'ajout du sel

Quant à l'évolution du courant électrique, nous remarquons que la présence d'addition dans le béton augmente la résistivité du béton. Ceci se traduit par une baisse de courant électrique traversant le matériau et en conséquence une diminution du coefficient de diffusion. Cet effet d'autant plus marquant en présence d'un fort pourcentage de laitier.

Les coefficients de diffusion d'autres ions sont déduits de celui de chlorure en se basant sur l'hypothèse que la diffusivité (l'inverse de la tortuosité) est constante pour tous les ions.

3.6 Synthèse des résultats expérimentaux

Comme précisé au début, l'objectif du chapitre 3 est de déterminer expérimentalement l'essentiel des paramètres d'entrée du modèle de transfert, le Tableau 3. 12 résume les valeurs expérimentales de ces paramètres (porosité, perméabilité à l'air intrinsèque, potentiel Zeta, diamètre du pore et coefficient de diffusion effectif…).

Tableau 3. 12 Récapitulatif des résultats expérimentaux

Paramètres/Béton	Référence	L30	L75	CV30
R_{c90} (MPa)	47	44.2	62.8	45
ρ_{ap} (g/cm^3)	2.32	2.26	2.34	2.28
K_g (m^2)	1x 10^{-16}	2x 10^{-16}	5x 10^{-16}	3x 10^{-16}
ϵ (%)	15.9	17.5	14.3	16.5
Diamètre critique d_{cr} (nm)	95.6	32	3	120.7
Potentiel Zeta ξ_p (mV)	-9.5	-15.5	-14.2	-9.38
D_{cl} (m^2/s) x 10^{-12}	12.50	7.20	1.38	6.26

		Sorption - désorption	Isotherme d'interaction
Référence	Sorption	$W = \frac{0.066\varphi}{1+0.618\varphi} \cdot \frac{1-0.977\varphi}{1-1.004\varphi}$	$C_b = \frac{0.00039\ C_f}{1+0.0020C_f}$
	Désorption	$W = \frac{0.598\varphi}{1+9.806\varphi} \cdot \frac{1-0.975\varphi}{1-1.003\varphi}$	
L30	Sorption	$W = \frac{0.051\varphi}{1+0.328\varphi} \cdot \frac{1-0.884\varphi}{1-0.965\varphi}$	$C_b = \frac{0.00024C_f}{1+0.0009C_f}$
	Désorption	$W = \frac{0.314\varphi}{1+4.62\varphi} \cdot \frac{1-0.886\varphi}{1-0.946\varphi}$	
L75	Sorption	$W = \frac{94.64\varphi}{1+5915\varphi} \cdot \frac{1-0.121\varphi}{1-0.935\varphi}$	$C_b = \frac{0.00013\ C_f}{1+0.0004C_f}$
	Désorption	$W = \frac{26.706\varphi}{1+445.1\varphi} \cdot \frac{1-0.637\varphi}{1-0.902\varphi}$	
CV30	Sorption	$W = \frac{0.046\varphi}{1+0.066\varphi} \cdot \frac{1-0.924\varphi}{1-0.981\varphi}$	$C_b = \frac{0.00018C_f}{1+0.0007C_f}$
	Désorption	$W = \frac{0.226\varphi}{1+2.282\varphi} \cdot \frac{1-0.930\varphi}{1-0.965\varphi}$	

3.7 Conclusion

Tout au long de ce chapitre nous avons présenté les mesures nécessaires pour déterminer les paramètres d'entrée du modèle de transfert présenté dans le chapitre 2. Nous classons les mesures selon leur association aux phénomènes de transfert.

- Pour le transfert d'humidité, nous avons procédé à la mesure :
  - de la porosité accessible à l'eau ;
  - de la perméabilité intrinsèque au gaz ;
  - des courbes d'isotherme sorption-désorption.

Ces derniers sont déterminés avec le Belsorp s'appuyant sur la théorie volumique. Ce type de mesure permet de gagner du temps par rapport à d'autres méthodes telles que le DVS. Les mesures ont permis de montrer que le modèle GDW s'identifie mieux aux bétons étudiés. Notons aussi que la prise en compte de l'effet d'hystérésis sur le transfert ionique constitue l'une des originalités de notre travail.

- Pour le transfert ionique, nous avons déterminé expérimentalement :
  - Le diamètre critique des pores mesuré avec la porosimétrie au mercure. Rappelons que le recouvrement de double couche électrique dans un pore est lié à la taille du pore.
  - Le potentiel Zeta mesuré à l'aide de ZetaCAD qui se base sur une mesure d'un potentiel d'écoulement. L'avantage de cette méthode réside dans le type d'échantillons utilisés lors de mesure (pas de risque de sédimentation).
  - Le coefficient de diffusion d'ions chlorures. Ce coefficient est déterminé avec deux méthodes : dosage à l'aval et par chronoampérométrie qui donnent des valeurs qui sont du même ordre de grandeur.

Enfin, notons que certaines caractéristiques des matériaux sont considérées en se basant sur les travaux de la littérature. Il s'agit de la conductivité thermique, la perméabilité à l'eau liquide et la capacité thermique spécifique de matériaux. Nous disposons maintenant de l'ensemble de paramètre d'entrée du modèle de transfert établi dans le chapitre 2. Par conséquent, nous pourrons simuler le profil d'ions chlorures en milieu insaturé avec prise en compte de la double couche électrique et de la température et des isothermes de sorption-désorption, ceci fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 4 - Simulation numérique et validation expérimentale du modèle en situation de marnage

4.1 Introduction

Nous avons établi dans le chapitre 2 un modèle de transfert ionique couplé avec le transfert hygrothermique (température - humidité). La prise en compte du phénomène de double douche électrique est également explicitée. Le modèle se traduit par des équations différentielles dont la résolution nécessite un certain nombre de paramètres d'entrée. Certains de ces paramètres d'entrée ont été déterminés expérimentalement dans le chapitre 3. La résolution nécessite aussi de définir les conditions aux limites et initiales liées au transfert ionique couplé. Ces conditions seront définies dans ce chapitre.

La connaissance des paramètres d'entrée et de conditions aux limites permet alors de résoudre numériquement les équations de transfert afin de prédire le profil d'ions chlorures dans les bétons testés par différentes configurations. L'objectif de ce chapitre, c'est aussi de confronter les résultats numériques aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas de bétons soumis à marnage de laboratoire.

4.2 Résolution numérique des équations de transfert ionique

4.2.1 Choix de la méthode numérique

Dans la littérature, le problème de transfert ionique dans un milieu insaturé est traité par différentes méthodes numériques. Certains sont parvenus à résoudre ces systèmes d'équations par la méthode des éléments finis comme Pérez (33) et Samson (102), d'autres ont préféré utiliser la méthode de volumes finis comme Francy (80) et Nguyen (43) et Sleiman (45). Chaque méthode possède des avantages et des désavantages. Pour ce genre d'équations non linéaires, la méthode de volumes finis s'avère plus adaptée. C'est la raison pour laquelle nous avons considéré cette méthode afin de résoudre les équations des transferts.

Dans notre étude, nous nous intéressons aux cycles d'humidification-séchage. Mais nous allons également aborder séparément le problème d'humidification et de séchage. La phase d'humidification et de séchage est au point de vue numérique similaire, mais les conditions aux limites doivent être adaptées pour chaque cas. C'est pour cette raison nous allons seulement présenter le modèle d'humidification dans la partie qui suit. Pour la succession des cycles d'humidification – séchage, l'état instantané d'une phase devient l'état initial de l'autre phase au moment du changement du cycle.

4.2.2 Procédure de résolution

4.2.2.1 Choix du schéma numérique

Comme dans notre étude, nous allons étudier à la fois trois différents transferts qui interagissent mutuellement, il s'agit du transfert d'humidité, le transfert de la chaleur et le transfert ionique. Le dernier est censé être bien plus lent que les deux autres. Pour résoudre le problème de transfert ionique, il faut choisir un pas de temps adéquat avec lequel nous pouvons gagner le temps de calcul. Par contre ce choix de pas de temps peut causer des problèmes par rapport à la stabilité du problème de transfert hydrique et thermique étant donné leur échelle de temps. Pour éviter ce problème, nous considérons le schéma d'Euler implicite pour le problème de transfert d'humidité et de la chaleur puisque ce schéma est inconditionnellement stable (137). Quant au transfert d'ions, vue la non linéarité des équations, nous retenons le schéma d'Euler explicite dont la stabilité doit être vérifiée à chaque itération (condition CFL (Courant–Friedrichs–Lewy) (138)). Tous les détails d'application de la méthode de volumes finis seront décrits dans la partie qui suit.

4.2.2.2 Taille d'échantillon

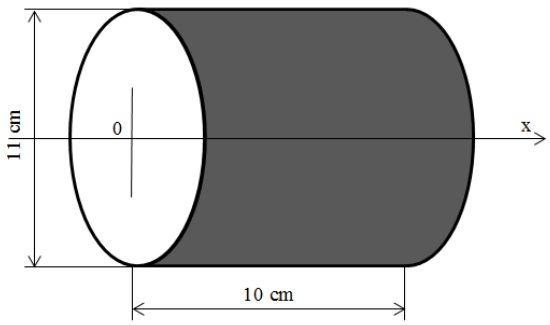


Figure 4. 1 Forme d'échantillon considéré

Les échantillons de béton testé expérimentalement au simulateur de marnage sont sous forme cylindrique de 10 cm de longueur et de 11 cm de diamètre. Afin d'avoir un transfert unidimensionnel, ils sont recouverts d'une résine imperméable sur toute la surface latérale et arrière (Figure 4. 1).

4.2.2.3 Maillage du modèle

Les phénomènes de transfert étudié sont unidimensionnels, le maillage spatial est décrit comme suit :

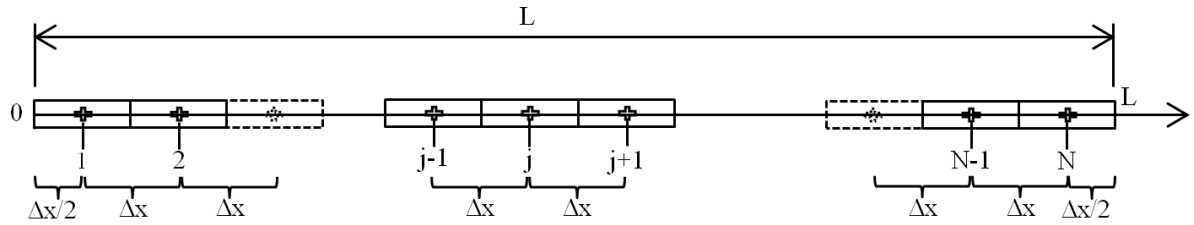


Figure 4. 2 Maillage adapté pour la résolution numérique

Nous appelons Δt le pas de temps. Le choix de Δt et Δx dépend de la condition de convergence du schéma numérique (voir 4.2.2.4).

4.2.2.4 Discrétisation du milieu

Considérons une équation différentielle :

$$\frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\Lambda \frac{\partial}{\partial x} U\right) = 0 \tag{4.1}$$

Après une discrétisation, nous avons obtenu :

$$\underbrace{\left(U_j^{i+1} - U_j^{i}\right)}_{\text{accumulation}} - \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\underbrace{\frac{\left(\Lambda_{j+1} + \Lambda_j\right)}{2}\frac{\left(U_{j+1}^{i+1} - U_j^{i+1}\right)}{\Delta x}}_{\text{flux sortant}} - \underbrace{\frac{\left(\Lambda_j + \Lambda_{j-1}\right)}{2}\frac{\left(U_j^{i+1} - U_{j-1}^{i+1}\right)}{\Delta x}}_{\text{flux entrant}}\right) = 0 \tag{4.2}$$

Considérons une équation de transfert ionique diffusion-convection

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D(\theta)\frac{\partial C}{\partial x} - V(\theta)C\right) = 0 \tag{4.3}$$

L'écriture de (4.3) sous forme d'une discrétisation numérique :

$$\theta_j^{i+1}C_j^{i+1} - \theta_j^i C_j^i$$

$$= \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\left(\underbrace{\frac{D(\theta_{j+1}^i) + D(\theta_j^i)}{2}\frac{(C_{j+1}^i - C_j^i)}{\Delta x}}_{\text{flux sortant par diffusion}} - \underbrace{\frac{D(\theta_j^i) + D(\theta_{j-1}^i)}{2}\frac{(C_j^i - C_{j-1}^i)}{\Delta x}}_{\text{flux entrant par diffusion}}\right) - \right. \tag{4.4}$$

$$\left. - \left(\underbrace{\frac{V(\theta_{j+1}^i) + V(\theta_j^i)}{2}C_{j+1(j)}^i}_{\text{flux sortant par convection}} - \underbrace{\frac{V(\theta_j^i) + V(\theta_{j-1}^i)}{2}C_{j(j-1)}^i}_{\text{flux entrant par convection}}\right)\right)$$

Dans l'équation (4.4), $C_{j+1(j)}^i, C_{j(j-1)}^i$ représentent respectivement les valeurs de concentration prises selon le schéma UPWIND pour le terme de convection (137)(139). Concrètement,

$$\left.\begin{array}{l} C_{j+1(j)}^i = C_j^i \text{ et } C_{j(j-1)}^i = C_{j-1}^i \text{ pour } V(\theta) > 0 \\ C_{j+1(j)}^i = C_{j+1}^i \text{ et } C_{j(j-1)}^i = C_j^i \text{ pour } V(\theta) < 0 \end{array}\right\} \tag{4.5}$$

4.2.2.5 Traitement des conditions aux limites

4.2.2.5.1 Pour le type d'équation (4.1)

- Condition de Dirichlet : U_0 = constante

Cette condition sera appliquée pour le problème de transfert d'humidité en phase d'humidification et de séchage par rapport à l'humidité relative.

- Point 1 :

$$U_1^{i+1} - U_1^i = \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\frac{(\Lambda_1^{i+1} + \Lambda_2^{i+1})}{2}\frac{(U_2^{i+1} - U_1^{i+1})}{\Delta x} - \Lambda_0\frac{(U_1^{i+1} - U_0)}{\Delta x/2}\right) \tag{4.6}$$

- Condition de Newton-Fourrier

Cette condition sera appliquée dans le cas de transfert thermique.

- Point 1 :

$$\left.\begin{aligned} U_1^{i+1} - U_1^i = \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\frac{\left(\Lambda_1^{i+1} + \Lambda_2^{i+1}\right)}{2}\frac{\left(U_2^{i+1} - U_1^{i+1}\right)}{\Delta x} - \frac{\left(\Lambda_1^{i+1} + \Lambda_0^{i+1}\right)}{2}\frac{\left(U_1^{i+1} - U_0^{i+1}\right)}{\Delta x/2}\right) \\ -\lambda_0 \frac{\left(U_1^{i+1} - U_0^{i+1}\right)}{\Delta x/2} = h(U_0^{i+1} - U_\infty) \end{aligned}\right\} \quad (4.7)$$

Dans (4.7), l'indice 0 représente les points se trouvant sur la face exposée.

λ_0, h, U_∞ sont respectivement la conductivité, le coefficient d'échange convectif et la grandeur U de l'ambiance à laquelle la face avant s'expose.

- Point N :

$$U_N^{i+1} - U_N^i = -\frac{\Delta t}{\Delta x}\frac{\left(\Lambda_{N-1}^{i+1} + \Lambda_N^{i+1}\right)}{2}\frac{\left(U_N^{i+1} - U_{N-1}^{i+1}\right)}{\Delta x} \quad (4.8)$$

4.2.2.5.2 Pour le type d'équation (4.3)

L'application de cette condition se destine au transfert ionique pendant le stade d'humidification de l'objet considéré.

- Condition de Dirichlet : C_0 = constante

- Point 1 :

$$\begin{aligned} \theta_1^{i+1}C_1^{i+1} - \theta_1^i C_1^i \\ = \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\left(\frac{D(\theta_1^i) + D(\theta_2^i)}{2}\frac{(C_2^i - C_1^i)}{\Delta x} - \frac{D(\theta_1^i) + D(\theta_0^i)}{2}\frac{(C_1^i - C_0)}{\Delta x/2}\right) - \right. \\ \left. -\left(\frac{V(\theta_1^i) + V(\theta_2^i)}{2}C_{2(1)}^i - \frac{V(\theta_1^i) + V(\theta_0^i)}{2}C_0\right)\right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Avec :

$$\left.\begin{aligned} C_{2(1)}^i = C_1^i \ \text{ pour } V(\theta) > 0 \\ C_{2(1)}^i = C_2^i \ \text{ pour } V(\theta) < 0 \end{aligned}\right\} \quad (4.10)$$

- Condition de Neumann : le flux facial est nul.

Cette condition peut être utilisée pour les ions dans le problème de séchage. En effet, lors du séchage, la face avant se met en contact avec de l'air, l'eau s'évapore sans transporter les ions. En plus, l'air ne contient pas les ions considérés, par conséquent le coefficient d'échange ionique à la surface est nul, cela entraine que le flux ionique entrant à la paroi pendant le séchage est nul.

- Point 1

$$\theta_1^{i+1}C_1^{i+1} - \theta_1^i C_1^i = \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(\frac{D(\theta_1^i) + D(\theta_2^i)}{2}\frac{(C_2^i - C_1^i)}{\Delta x} - \frac{V(\theta_1^i) + V(\theta_2^i)}{2}C_{2(1)}^i - 0\right) \quad (4.11)$$

Avec :

$$\left.\begin{aligned} C_{2(1)}^i &= C_1^i \ \text{ pour } V(\theta) > 0 \\ C_{2(1)}^i &= C_2^i \ \text{ pour } V(\theta) < 0 \end{aligned}\right\} \quad (4.12)$$

- Point N

$$\theta_N^{i+1}C_N^{i+1} - \theta_N^i C_N^i = \frac{\Delta t}{\Delta x}\left(-\frac{D(\theta_{N-1}^i) + D(\theta_N^i)}{2}\frac{(C_N^i - C_{N-1}^i)}{\Delta x} + \right.$$
$$\left. + \frac{V(\theta_{N-1}^i) + V(\theta_N^i)}{2}C_{N(N-1)}^i\right) \quad (4.13)$$

Avec :

$$\left.\begin{aligned} C_{N(N-1)}^i &= C_{N-1}^i \ \text{ pour } V(\theta) > 0 \\ C_{N(N-1)}^i &= C_N^i \ \text{ pour } V(\theta) < 0 \end{aligned}\right\} \quad (4.14)$$

4.2.2.6 Précision et convergence du schéma numérique

4.2.2.6.1 Précision du schéma

Dans le phénomène de transfert ionique en général, nous nous intéressons plutôt aux termes de diffusion et de convection, ces deux derniers sont déterminants à la pénétration des ions dans le béton.

$$\left.\begin{aligned} \text{erreur} &= \varepsilon(\Delta t, \Delta x^2) \text{ pour la diffusion} \\ \text{erreur} &= \varepsilon(\Delta t, \Delta x) \text{ pour la convection} \end{aligned}\right\} \quad (4.15)$$

4.2.2.6.2 Convergence du schéma

Pour le schéma implicite, la stabilité en est vérifiée inconditionnellement tandis que pour le schéma explicite, sa convergence doit être contrôlée à chaque itération. Pour un problème comportant à la fois la diffusion et la convection, la condition de convergence du schéma numérique à vérifier s'écrit comme suit (137)(140)(141) :

$$\Delta t \leq \left(\frac{V(\theta)}{C_V\,\Delta x} + \frac{D(\theta)}{r\,\Delta x^2}\right)^{-1} \tag{4.16}$$

Avec le nombre CFL $C_V \leq 1$ et le coefficient $r \leq 0.5$

La relation (4.16) donne un indice vis-à-vis du choix de pas de temps. Toutefois, la condition CFL peut varier d'un problème à l'autre. Ce qui veut dire qu'il faut corriger cette condition de façon à l'adapter au problème. En plus, notre problème est constitué d'équations non linéaires et couplées. Pour éviter cette difficulté, nous avons choisi un pas de temps assez petit pour que la condition suivante soit respectée à chaque itération (142) :

$$\frac{\mathrm{Max}\left(\underbrace{\mathrm{Max}\left|\frac{\Delta C_j}{C_j^0}\right|}_{\text{équation i}}\right)}{\Delta E^0} \leq \frac{1}{\vartheta} \tag{4.17}$$

Avec :

$\Delta C_j = C_j^{n+1} - C_j^n$ qui est l'accumulation de la grandeur C après un pas de temps au point j.

C_j^0 est la valeur initiale de la grandeur C à point j ;

ΔE^0 est la variation relative critique tolérée, en général $\Delta E^0 = 0.01$;

ϑ est le coefficient d'accroissement du pas de temps égal à 1.5.

Avec ces conditions de convergence du schéma numérique, nous avons retenu finalement le pas de temps et le pas d'espace comme suit :

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= 1\ \mathrm{mm} \\ \Delta t &= 1\ \mathrm{h} \end{aligned}\right\} \tag{4.18}$$

4.3 Effet de l'influence de la double couche électrique sur le profil d'ions chlorures

4.3.1 Étude du cas d'humidification

4.3.1.1 Synthèse du modèle

L'humidification dans ce cas, veut dire que l'échantillon se met en contact avec de l'eau qui contient du sel. À la surface du matériau, les pores sont remplis d'eau et le degré de saturation est égal à 1. Nous avons choisi la solution saline dans laquelle sont immergés les échantillons comportant 0.5 mol/l NaCl. Cette concentration est censée être proche de celle de l'eau de mer. Le sel pénètre de l'extérieur vers l'intérieur du béton lors du stade d'humidification. Cette pénétration d'ions chlorures est régie par la diffusion, la convection, la migration électrique et l'activité chimique.

L'effet de la double couche électrique sur le profil de chlorure est étudié dans un cas isotherme. Tous les éléments de notre modèle pour ce cas sont établis dans le chapitre 2, nous allons résumer le problème en synthétisant les équations de transfert :

4.3.1.1.1 Transfert d'humidité

- Transfert de l'eau liquide

$$\frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(\rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\left(\frac{\partial P_c}{\partial W}\right)\mathrm{grad}(W)\right) + \dot{m} \tag{4.19}$$

- Transfert de vapeur d'eau

$$\frac{\partial(\rho_v W_v)}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(R_a D_{va}\frac{\partial \rho_v}{\partial W}\mathrm{grad}(W)\right) - \dot{m} \tag{4.20}$$

- Paramètres intermédiaires

$$\left.\begin{aligned} P_c &= -\rho_e \frac{RT}{M_v} \ln\big(\varphi(W)\big) \\ K_{re} &= W^p \left[1 - \left(1 - \left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{\beta}}\right)^{\beta}\right]^2 \\ D_{va} &= 2.17\text{x}10^{-5} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.88} \\ R_a &= \epsilon^n \left(1 - \frac{W}{\epsilon}\right)^m \\ \rho_v &= \frac{M_v}{RT}\, \varphi(W).\, P_{vs} \end{aligned}\right\} \tag{4.21}$$

Étant donné que la pression du mélange gazeux est supposée constante et que la masse volumique d'air sec est tellement faible devant celle d'eau liquide. L'équation traduisant le mouvement d'air n'est pas considérée.

4.3.1.1.2 Transfert ionique avec la prise en compte de double couche électrique

Les équations liées au transfert ionique sont synthétisées en deux parties :

- Transfert ionique

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(W\Gamma_{\mp}C_i)}{\partial t} + (1-\epsilon)\frac{\partial C_{i,b}}{\partial C_i}\frac{\partial C_i}{\partial t} - \mathrm{div}[D_i W\Gamma_{\mp}\mathrm{grad}(C_i) \; + \\
&+\frac{D_i z_i F}{RT} W\Gamma_{\mp}C_i \mathrm{grad}\Psi + D_i W\Gamma_{\mp}C_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) - W\Gamma_{\mp}C_i V_e\Big] = 0 \\
&C_{Cl,b} = \frac{\alpha C_{Cl}}{1+\beta C_{Cl}}; C_{K,b} = C_{Na,b} = 0; \\
&\sum_{i=1}^{N} C_i = 0 \\
&\mathrm{grad}\Psi = \frac{\sum_{i=1}^{N}(z_i D_i W\Gamma_{\mp}\,\mathrm{grad}\,(C_i) - z_i D_i W\Gamma_{\mp}C_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) + z_i W\Gamma_{\mp}C_i V_e)}{\sum_{i=1}^{N}\frac{D_i z_i^2 F}{RT} W\Gamma_{\mp}C_i} \\
&\ln Y_i = -A_{\phi} z_i^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+b_{i\mp}\sqrt{I}} + \frac{2}{b_{\mp}}\ln\left(1+b_{i\mp}\sqrt{I}\right)\right] + \frac{S_{i\mp}z_i^2 I^{\alpha}}{T} \\
&V_e = -\frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\left(\frac{\partial P_c}{\partial W}\right)\mathrm{grad}(W) \\
&D_i = D_i^{ref}.\left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{7}{3}}
\end{aligned}\right\} \quad (4.22)$$

- Termes liés à la double couche électrique

$$\left.\begin{aligned}
\Gamma_+ &= \frac{A(\kappa D)^2}{1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2} + \frac{1+Z}{2}\frac{2\sigma}{FdC_+} \\
\Gamma_- &= \frac{A(\kappa D)^2}{1 + AB\kappa D + A(\kappa D)^2} + \frac{Z-1}{2}\frac{2\sigma}{FdC_+} \\
\kappa &= \sqrt{\frac{2FC_+}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}} \\
C_+ &= C_{Na} + C_K \\
\sigma &= -\frac{2\epsilon_r\epsilon_0}{z}\kappa \sinh(zF\xi_p/2RT) \\
A &= \frac{1}{8\pi^2}\left(1 + \frac{3}{\mathcal{F}}\right) \\
B &= 4\left(\exp\left(\frac{z\zeta_0}{2}\right) - 1\right) \\
\mathcal{F} &= \frac{\sigma FD}{4ZRT\epsilon_r\epsilon_0}
\end{aligned}\right\} \tag{4.23}$$

Pour élucider notre problème avant de passer à la résolution numérique. Nous allons préciser tous les composants de modèle : les paramètres d'entrée et les constantes du modèle.

4.3.1.2 Paramètres de sortie du modèle

4.3.1.2.1 Transfert d'humidité : une seule inconnue

W : La teneur volumique en eau (m^3 eau/m^3 béton).

Pour faciliter les calculs par la suite, nous posons :

$$S_e = \frac{W}{\epsilon} \tag{4.24}$$

En fait, S_e est le taux d'occupation d'eau dans les pores (le degré de saturation), compris entre 0 et 1. $S_e = 0$ pour un matériau totalement sec, $S_e = 1$ pour un matériau complètement saturé. ϵ est la porosité du béton.

Le fait de supposer la pression de gaz constante permet de supprimer le calcul de la pression d'air sec dans le mélange gazeux. La teneur volumique en eau W est calculée en faisant la somme de deux premières équations (4.19) (4.20). Cela permet également de simplifier le terme de taux d'échange de vapeur d'eau. En outre, il faut noter que le système d'équations (4.21) comprend des paramètres intermédiaires qui sont décrits en fonction de la teneur volumique en eau.

4.3.1.2.2 Transfert ionique : 4 inconnues

C_{Cl} : La concentration d'ions chlorures hors couche diffuse (mol/m^3 solution) ;

C_{Na} : La concentration d'ions Na^+ hors couche diffuse (mol/m^3 solution) ;

C_K : La concentration d'ions K^+ hors couche diffuse (mol/m^3 solution) ;

C_{OH} : La concentration d'ions OH^- hors couche diffuse (mol/m^3 solution).

Comme nous avons évoqué dans le chapitre 3, bien que le béton possède une solution interstitielle plus ou moins complexe, nous n'avons considéré dans notre étude que 4 différents ions Cl^-, Na^+, K^+, OH^- dont la concentration est la sortie du modèle. Nous avons supposé qu'il y a seulement les ions Cl^-, OH^- qui peuvent être absorbés par la matrice cimentaire.

4.3.1.3 Constantes du modèle

T : La température du matériau (K) ;

T_{ref} : La température de référence (293K) ;

F : La constante de Faraday (96500 C/mol) ;

R : La constante universelle de gaz parfait ($8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$) ;

ρ_e : La masse volumique de l'eau liquide ($1000\ kg/m^3$) ;

M_v : La masse molaire de l'eau (18x10^{-3} kg/mol) ;

z_i : La valence de l'espèce i, pour les ions considérés dans notre étude ;

$z_{Cl} = -1; z_{OH} = -1; z_K = +1; z_{Na} = +1$;

μ_e : La viscosité dynamique de l'eau liquide supposée indépendante de la température ($1.002x10^{-3}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$) ;

p_{at} : La pression atmosphérique (101325 Pa) ;

ϵ_r : La permittivité relative de l'eau 80 ;

ϵ_0 : La permittivité diélectrique de référence ($8.85x10^{-12}$ $F.m^{-1}$) ;

A_ϕ : La constante de Debye–Huckel (à 25°C ; $A_\phi = 0.39\sqrt{kg/mol}$) .

En parallèle, il y a des paramètres d'entrée du modèle qui ont été déterminés expérimentalement comme (voir Tableau 3.5, chapitre 3) :

D_i^{ref} : Le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i ; $i = Cl^-; Na^+;\ K^+; OH^-$ (m^2/s);

ϵ : La porosité du matériau considéré ;

$\varphi(W)$: L'humidité relative en fonction de la teneur volumique en eau, cette relation est liée à la courbe d'isotherme sorption-désorption ;

D : Le diamètre caractéristique du pore de matériau étudié (m) ;

ξ_p : Le potentiel Zeta (V) ;

K_e : La perméabilité à l'eau liquide. Comme nous avons signalé dans le chapitre 2, nous n'avons pas mesuré expérimentalement ce paramètre. Par manque de données, nous avons choisi les valeurs de perméabilité à l'eau liquide de l'ordre de 5x10^{-21}m^2 pour l'ensemble des bétons en se basant sur les travaux de la littérature (143).

4.3.1.4 Conditions initiales et aux limites

4.3.1.4.1 Conditions initiales

À l'état initial, le degré de saturation de l'échantillon est fixé à 0.6, ce qui correspond à l'humidité relative de 70%, cette valeur assure la continuité de la phase liquide dans le béton. Cette condition est requise à la diffusion ionique. La teneur volumique en eau est donc :

$$W(x, t = 0) = 0.6\,\epsilon \tag{4.25}$$

Vue les caractéristiques du béton que nous avons évoquées dans les précédents chapitres, nous avons admis que la solution interstitielle est composée de NaOH 25 mol/m^3 ; KOH 83 mol/m^3, ce qui fait sous forme ionique :

$$\left.\begin{aligned} C_{Cl}(x, t = 0) &= 0 \\ C_{Na}(x, t = 0) &= 25\ \frac{mol}{m^3} \\ C_{K}(x, t = 0) &= 83\ \frac{mol}{m^3} \\ C_{OH}(x, t = 0) &= 108\ \frac{mol}{m^3} \end{aligned}\right\} \tag{4.26}$$

Il est à noter que ces concentrations sont les concentrations dans la solution électrolyte (hors couche diffuse). Cela veut dire également que la concentration moyenne d'une espèce va augmenter ou diminuer selon le signe de charge électrique.

4.3.1.4.2 Conditions aux limites

Comme seulement une seule surface exposée à la solution saline de 500 mol/m^3, les conditions aux limites se résument alors :

À la face amont :

$$\left.\begin{aligned} HR(x=0,t) &= 100\% \\ C_{Cl}(x=0,t) &= 500\ \frac{mol}{m^3} \\ C_{Na}(x=0,t) &= 500\ \frac{mol}{m^3} \\ C_K(x=0,t) &= 0 \\ C_{OH}(x=0,t) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.27}$$

HR est l'humidité relative, quand HR =100%, le béton est considéré totalement saturé,

À la face aval :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}\big(HR(x=L,t)\big) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Cl}(x=L,t)\big) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Na}(x=L,t)\big) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}\big(C_K(x=L,t)\big) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}\big(C_{OH}(x=L,t)\big) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.28}$$

4.3.1.5 Résultats numériques

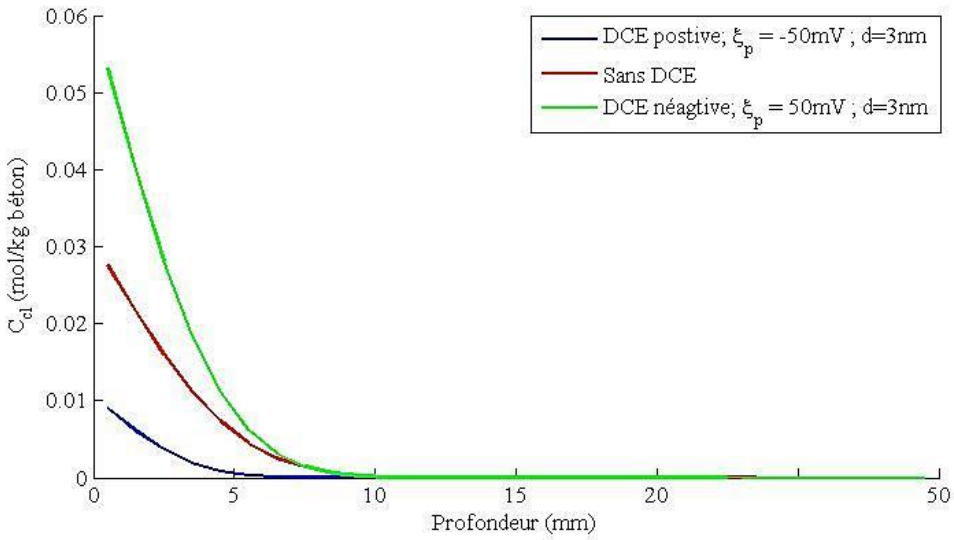


Figure 4. 3 Effet du signe de DCE sur le profil de chlorures pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion

Afin de mettre en évidence l'effet de double couche électrique (DCE), nous avons choisi pour les simulations le béton L75 pour étudier ce phénomène car ce béton qui a montré expérimentalement des caractéristiques favorables à l'effet de la DCE (potentiel Zeta et taille des pores). Dans la phase d'humidification (Figure 4. 3), un échantillon de béton L75 est immergé dans l'eau saline pendant 6 mois. Nous remarquons que lorsque le potentiel Zeta est positif (la double couche électrique négative), la pénétration d'ions chlorures est amplifiée. Ceci confirme les résultats antérieurs de Friedman (50). Le matériau est imperméable aux cations. Par contre, pour un potentiel Zeta négatif l'effet de DCE ralentit le transfert de chlorures dans le béton. Le matériau est alors plus perméable aux cations (voir Figure 4. 4), le transfert de chlorures est ainsi ralenti. Ces deux phénomènes antagoniste sont connus sous le nom de l'effet « DONAN ».

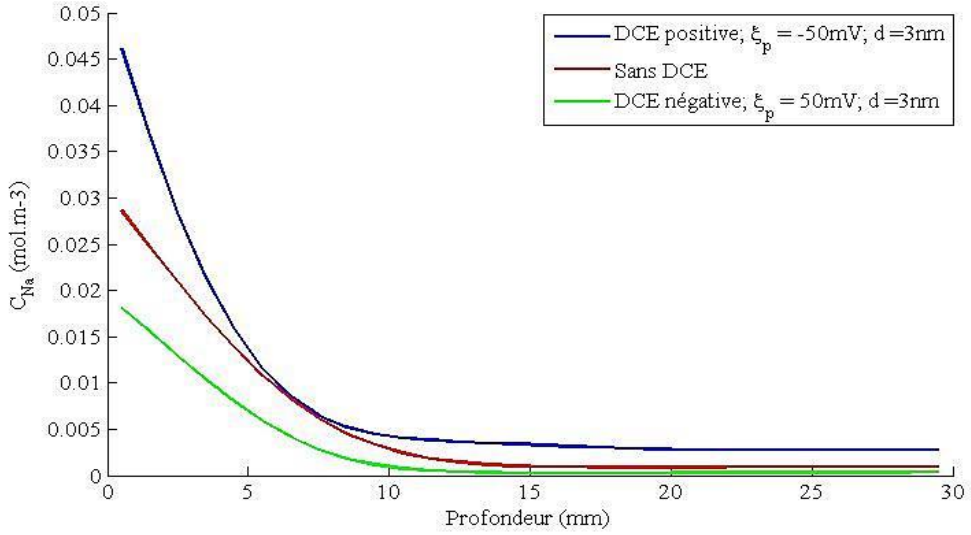


Figure 4. 4 Effet du signe de DCE sur le profil de Na^+ pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion

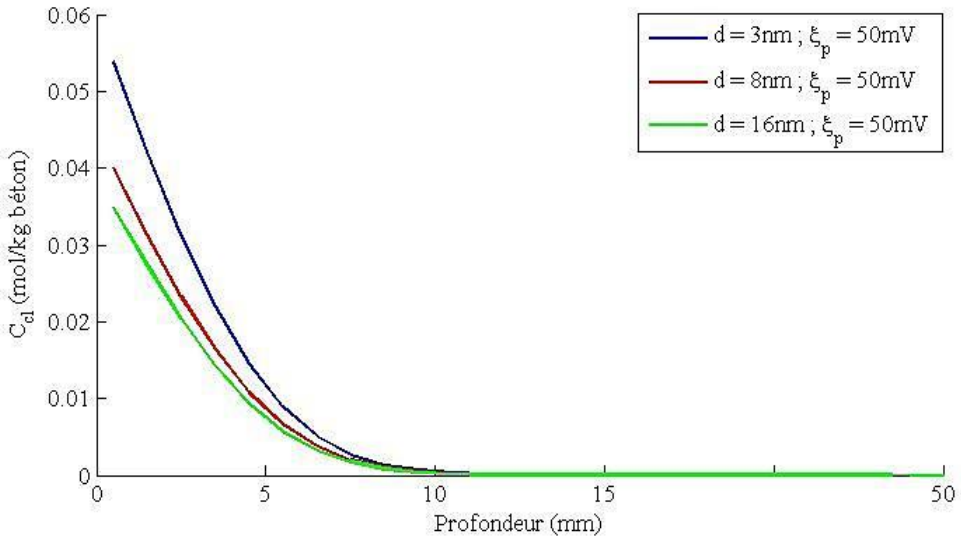


Figure 4. 5 Influence de la taille des pores sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion

Nous avons étudié la sensibilité du modèle vis-à-vis de la taille des pores. À cet effet, nous avons considéré trois tailles de pores 3nm, 8nm et 16nm. Pour étudier la sensibilité du modèle vis-à-vis du potentiel Zeta, nous avons fixé le diamètre à 3nm et considéré quatre valeurs du potentiel Zeta dont celle obtenue expérimentalement pour le béton L75. Les résultats de simulation sont montrés dans la Figure 4. 5 et la Figure 4. 6. Les résultats confirment la dépendance de l'effet de la double couche électrique vis-à-vis de la valeur algébrique du

potentiel Zeta et de la taille du pore. Nous retenons alors que plus le potentiel Zeta est positif et le diamètre des pores faible, plus le transfert des chlorures est accéléré.

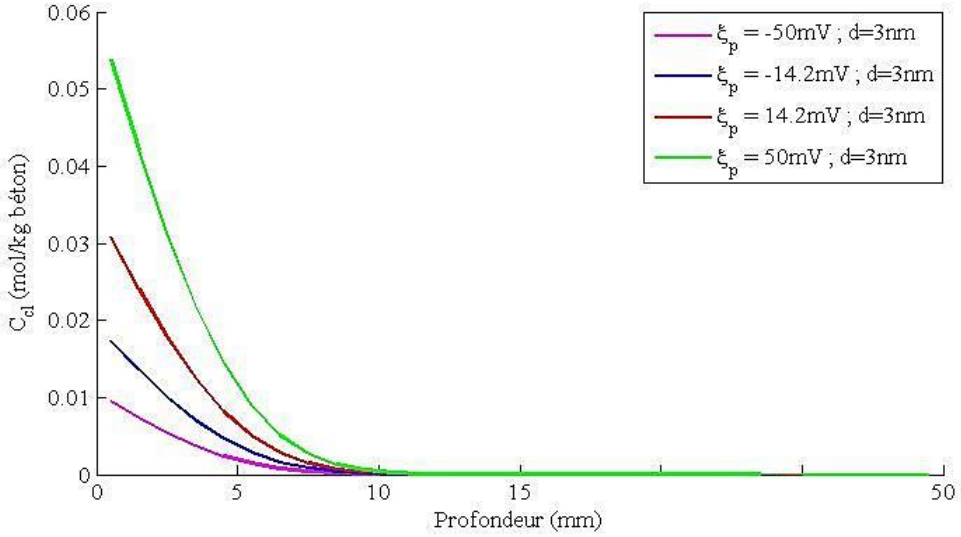


Figure 4. 6 Influence de potentiel Zeta sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 6 mois d'immersion

4.3.2 Étude du cas de séchage

4.3.2.1 Synthèse du modèle

Par rapport au problème d'humidification, le problème de séchage reste identique vis-à-vis des équations traduisant le phénomène ((4.17)-(4.22)) (voir paragraphe 4.3.1.1). En effet, tous les phénomènes tels que la diffusion, la convection, la migration électrique, l'activité chimique se produisent. Cependant, il faut souligner que le degré de saturation est toujours lié à la continuité de la phase liquide.

- **Sorties du modèle**

De façon similaire au cas d'humidification, pour le cas de séchage nous avons réalisé les mêmes simulations (voir paragraphe 4.3.1.2).

- **Constantes du modèle**

Nous avons repris les constantes du modèle en phase d'humidification (voir paragraphe 4.3.3.3). Cependant, il est à noter que dans le but d'étudier l'effet d'hystérésis sur la

pénétration d'ions chlorures, la relation entre l'humidité relative et la teneur volumique en eau n'est plus la même. Ce point est précisé dans le chapitre 3.

4.3.2.2 Conditions initiales et aux limites

4.3.2.2.1 Conditions initiales

Nous supposons que l'échantillon de béton contient initialement des ions dont la concentration est répartie de façon à suivre le modèle d'humidification. Ce qui veut dire que l'échantillon a été soumis à un an d'immersion dans une solution saline à 0.5 mol/l NaCl. Du point de vue hydrique, nous pouvons considérer l'échantillon complètement saturé. Quant à la concentration initiale des ions, elle est déterminée à l'issu du modèle d'humidification que nous avons décrit dans le paragraphe 4.3.1.

4.3.2.2.2 Conditions aux limites

L'échantillon est exposé dans ce cas à l'air, par conséquent il n'y a que de l'échange hydrique avec l'ambiance. L'humidité relative de l'ambiance extérieure est de 70%, confrontant la courbe sorption - désorption (voir chapitre 3) la teneur volumique en eau est donc de 0.6. Les flux ioniques sont nuls sur la face amont de l'échantillon. Nous pouvons écrire alors :

Sur la face amont :

$$\left.\begin{aligned} HR(x=0,t) &= 70\% \\ J_{Cl}(x=0,t) &= 0 \\ J_{Na}(x=0,t) &= 0 \\ J_{K}(x=0,t) &= 0 \\ J_{OH}(x=0,t) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.29}$$

Où :

J_i est le flux d'espèce i (Cl^-, Na^+, K^+, OH^-) sur la face amont de l'échantillon.

Sur la face aval, nous pouvons aussi écrire :

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}\big(HR(x=L,t)\big)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Cl}(x=L,t)\big)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Na}(x=L,t)\big)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{K}(x=L,t)\big)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{OH}(x=L,t)\big)=0
\end{aligned}\right\} \tag{4.30}$$

4.3.2.3 Résultats numériques

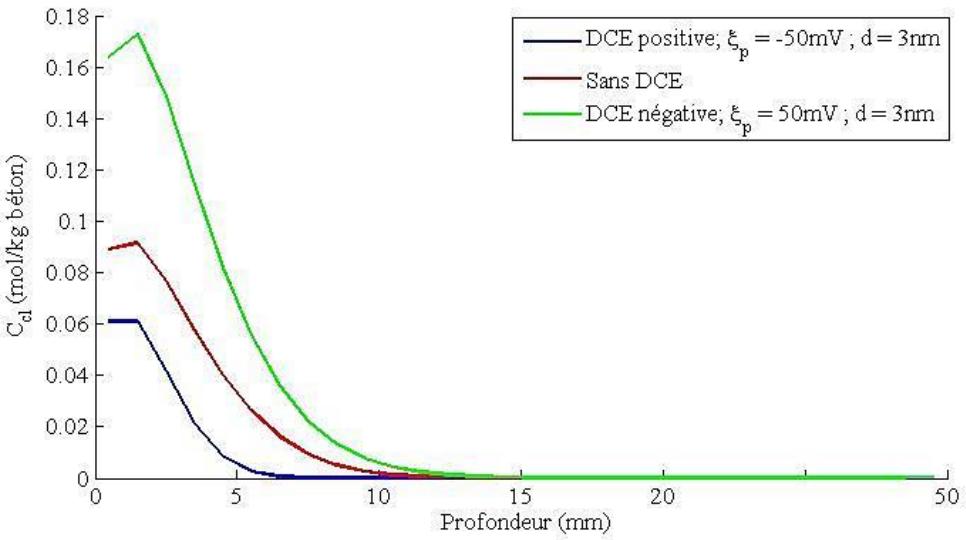


Figure 4. 7 Effet de DCE sur le profil de chlorures pour 6 mois de séchage du béton L75

De la même façon que dans le problème d'humidification, le problème de séchage a été étudié dans le but de montrer l'influence du signe de la DCE sur le profil de chlorures (Figure 4. 7). La tendance reste identique c'est-à-dire lorsque le potentiel Zeta est positif, le terme de migration (où apparait le potentiel de DCE) devient important. Notons aussi que le séchage contribue à l'augmentation de la concentration en ions chlorures.

4.3.3 Étude de l'influence de la température pendant le cycle de l'humidification

4.3.3.1 Synthèse du modèle

À la différence du problème étudié dans le cas isotherme, la température pourrait influencer le transfert d'humidité et le transfert ionique dans le cas non isotherme. Par conséquent, dans les expressions traduisant les phénomènes concernés, il apparait un terme lié au gradient de température et le bilan de transfert de chaleur doit être pris en compte.

4.3.3.1.1 Transfert d'humidité

- Transfert de l'eau liquide

$$\frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(\rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\left(\frac{\partial P_c}{\partial W}\right)\mathrm{grad}(W) + \rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\left(\frac{\partial P_c}{\partial T}\right)\mathrm{grad}T\right) + \dot{m} \qquad (4.31)$$

- Transfert de vapeur d'eau

$$\frac{\partial(\rho_v W_v)}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(R_a D_{va}\left(\frac{\partial \rho_v}{\partial W}\right)_T \mathrm{grad}(W) + R_a D_{va}\left(\frac{\partial \rho_v}{\partial T}\right)_\varphi \mathrm{grad}T\right) - \dot{m} \qquad (4.32)$$

- Paramètres intermédiaires

$$\left.\begin{aligned}
P_c &= -\rho_e \frac{RT}{M_v} \ln\big(\varphi(W)\big) \\
K_{re} &= W^p \left[1 - \left(1 - \left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{\beta}}\right)^{\beta}\right]^2 \\
D_{va} &= 2.17x10^{-5} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.88} \\
R_a &= \epsilon^n \left(1 - \frac{W}{\epsilon}\right)^m \\
\rho_v &= \frac{M_v}{RT}\ \varphi(W).P_{vs} \\
P_{vs} &= \exp\left(13.7 - \frac{5120}{T}\right) \\
\left(\frac{\partial \rho_v}{\partial W}\right)_T &= \frac{M_v}{RT} P_{vs} \frac{\partial \varphi(W)_T}{\partial W} \\
\left(\frac{\partial \rho_v}{\partial T}\right)_W &= \frac{M_v}{R}\ \varphi(W)_T \frac{\partial (TP_{vs})}{\partial T}
\end{aligned}\right\} \tag{4.33}$$

4.3.3.1.2 Transfert de la chaleur

$$\left.\begin{aligned}
\rho_b C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \mathrm{div}\ (\lambda_{eff} \mathrm{grad} T) &= 0 \\
\lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{ref} \left(0.244 \left(\frac{W}{\epsilon}\right) + 0.756\right)
\end{aligned}\right\} \tag{4.34}$$

4.3.3.1.3 Transfert ionique

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(WC_i)}{\partial t} + (1-\epsilon)\frac{\partial C_{ib}}{\partial C_i}\frac{\partial C_i}{\partial t} - \mathrm{div}\left(D_i W \mathrm{grad}(C_i) + \frac{D_i z_i F}{RT} WC_i \mathrm{grad}\Psi \right.\\
&\left. + \frac{D_i \ln(Y_i C_i)}{T} C_i \nabla T + D_i WC_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) - WC_i V_e\right) = 0\\
&C_{Cl,b} = \frac{\alpha C_{Cl}}{1+\beta C_{Cl}}; C_{K,b} = C_{Na,b} = 0;\\
&\sum_{i=1}^{N} C_i = 0\\
&\mathrm{grad}\Psi = \frac{\sum_{i=1}^{N}(z_i D_i W \,\mathrm{grad}\,(C_i) - z_i D_i WC_i \mathrm{grad}(\ln Y_i) + z_i WC_i V_e)}{\sum_{i=1}^{N}\frac{D_i z_i^2 F}{RT} WC_i}\\
&\ln Y = -A_\phi z_i^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+bi_{\mp}\sqrt{I}} + \frac{2}{b_{\mp}}\ln\left(1+b_{i\mp}\sqrt{I}\right)\right] + \frac{S_{i\mp} z_i^2 I^\alpha}{T}\\
&V_e = -\frac{K_e K_{re}}{\mu_e}\left(\frac{\partial P_c}{\partial W}\right)\mathrm{grad}(W)\\
&D_i = D_i^{ref}.\left(\frac{W}{\epsilon}\right)^{\frac{7}{3}}\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right)
\end{aligned}\right\} \quad (4.35)$$

4.3.3.2 Sorties du modèle

En ce qui concerne le transfert hydrique et le transfert ionique, les sorties sont $W, C_{Cl}, C_{Na}, C_K, C_{OH}$. En plus, il y a également la température T comme une nouvelle variable.

4.3.3.3 Constantes du modèle

Les constantes utilisées dans ce modèle sont de mêmes que celles dans le paragraphe 4.3.1.3. Par contre d'autres paramètres apparaissent :

ρ_b : la masse volumique du béton (kg/m^3), (voir chapitre 3) ;

C_p : la capacité thermique massique, en général $C_p = 880\ (J.kg^{-1}.K^{-1})$ pour les matériaux cimentaires (144);

λ_{eff}^{ref} : la conductivité thermique effective du béton en condition de référence. Nous avons considéré la valeur de 1.4 $(W.m^{-1}.K^{-1})$;

E_a : l'énergie d'activation, $E_a = 35000\ (J.mol^{-1})$;

T_{ref} : la température de référence; dans notre cas $T_{ref} = 293$ (K).

h : le coefficient d'échange convectif entre le béton et un milieu fluide extérieur $(W.m^{-2}.K^{-1})$. En général, le coefficient d'échange convectif avec l'eau est bien plus important qu'avec l'air puisque la conductivité de l'eau et la capacité thermique est supérieure à celle de l'air, nous supposons qu'il est infini, $h = \infty$. Cela nous amène à un problème avec une température imposée à la paroi. Cette température est égale à celle de l'ambiance extérieure.

4.3.3.4 Conditions initiales et aux limites

4.3.3.4.1 Conditions initiales

$$\left.\begin{aligned} HR(x, t = 0) &= 70\% \\ C_{Cl}(x, t = 0) &= 0 \\ C_{Na}(x, t = 0) &= 25\ \frac{mol}{m^3} \\ C_K(x, t = 0) &= 83\ \frac{mol}{m^3} \\ C_{OH}(x, t = 0) &= 108\ \frac{mol}{m^3} \\ T(x, t = 0) &= 293\ K \end{aligned}\right\} \tag{4.36}$$

4.3.3.4.2 Conditions aux limites

Sur la face amont :

$$\left.\begin{aligned} HR(x=0,t) &= 100\% \\ C_{Cl}(x=0,t) &= 500\ \frac{mol}{m^3} \\ C_{Na}(x=0,t) &= 500\ \frac{mol}{m^3} \\ C_K(x=0,t) &= 0 \\ C_{OH}(x=0,t) &= 0 \\ T(x,t=0) &= T_\infty \end{aligned}\right\} \tag{4.37}$$

Avec :

T_∞ est la température ambiante. Nous supposons qu'elle varie de façon sinusoïdale en s'appuyant sur le travail de Pérez (33) et Bastidas (49). La température ambiante T_∞ est définie par:

$$T_\infty = \frac{T_{min} + T_{max}}{2} + \frac{T_{max} - T_{min}}{2}\ \sin(\frac{2\pi t}{p}) \tag{4.38}$$

Où :

t est le temps (h) ;

p est la période, p=1 an =8760 (h) ;

T_{min} est la température minimale de l'année (K) ; T_{min}=15 (°C) ;

T_{max} est la température maximale de l'année (K). T_{max}=35 (°C).

Nous allons considérer le cas où la température est toujours positive toute l'année pour que l'eau ne soit pas gelée. Cette hypothèse est considérée dans le but d'étudier la pénétration de chlorures la plus défavorable. En effet, quand la température est basse, la diffusion devient faible selon la relation (2.114) (voir paragraphe 2.7.5, chapitre 2**).**

Sur la face aval, on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}\left(HR(x=L,t)\right)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\left(C_{Cl}(x=L,t)\right)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\left(C_{Na}(x=L,t)\right)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\left(C_{K}(x=L,t)\right)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}\left(C_{OH}(x=L,t)\right)=0\\
&\frac{\partial}{\partial x}T((x=L,t)=0
\end{aligned}\right\} \tag{4.39}$$

4.3.3.5 Résultats numériques

Dans l'objectif d'étudier l'influence de la température ambiante sur le profil de chlorures, nous avons choisi trois niveau de température moyenne (Figure 4. 8). L'échantillon est exposé à la solution saline pendant 6 mois. Nous remarquons qu'une augmentation de la température moyenne entraine une augmentation visible du profil de chlorure. Ceci résulte d'une augmentation du coefficient de diffusion. Le dernier varie exponentiellement en fonction de la température.

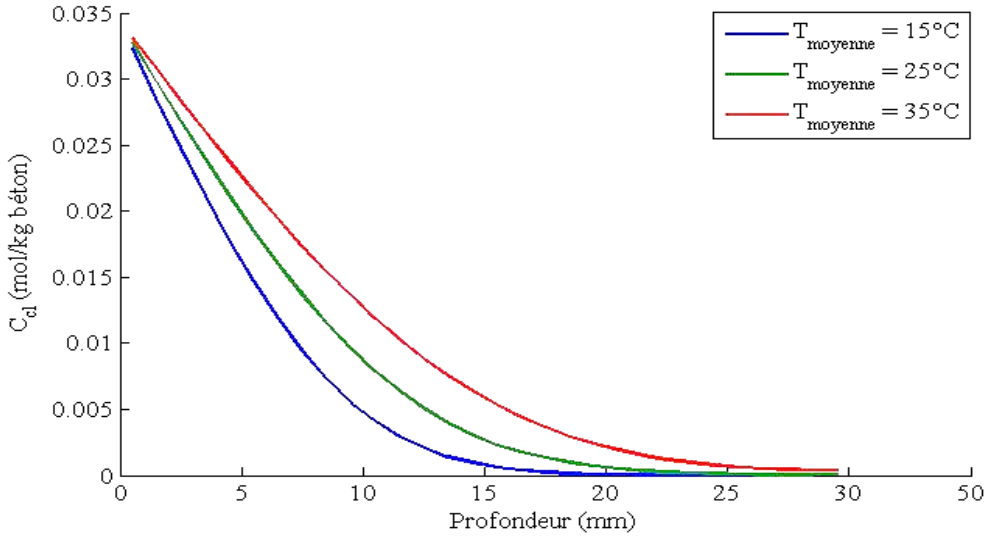


Figure 4. 8 Effet de la température sur le profil de chlorures pour le béton de référence soumis à 6 mois d'immersion

4.3.4 Étude de l'effet de la température en cours de séchage

4.3.4.1 Synthèse du modèle

La description mathématique du problème de séchage reste la même que celle présentée lors d'humidification. Donc les équations du modèle sont de (4.31) à (4.35) (voir paragraphe 4.3.3.1).

4.3.4.2 Constantes du modèle

Elles ne changent pas par rapport au problème d'humidification (voir paragraphe 4.4.2.3) sauf que nous avons rajouté la courbe sorption-désorption afin d'étudier l'effet d'hystérésis sur le transfert d'ions chlorures. En plus comme lors de séchage, le béton est exposé à l'air, par conséquent la surface du béton peut subir une convection forcée. Selon les arguments mentionnés dans le chapitre 2, nous avons choisi que $h = 8\ (W.m^{-2}.K^{-1})$.

4.3.4.3 Conditions initiales et aux limites

4.3.4.3.1 Conditions initiales

Les conditions initiales sont déterminées à partir du modèle d'humidification (voir paragraphe 4.3.3). L'échantillon est immergé dans une solution saline à 0.5 mol/l pendant 1 an avant le

séchage. Tous les états hydrique et ionique de l'échantillon à la fin de cette immersion sont son état initial pour le séchage.

4.3.4.3.2 Conditions aux limites

Sur la face libre (amont) :

$$\left.\begin{aligned} &HR(x=0,t)=70\% \\ &J_{Cl}(x=0,t)=0 \\ &J_{Na}(x=0,t)=0 \\ &J_{K}(x=0,t)=0 \\ &J_{OH}(x=0,t)=0 \\ &h\,(T(x=0,t)-T_{\infty})=\lambda_{eff}(x=0,t)\ \mathrm{grad}\ T(x=0,t) \end{aligned}\right\} \tag{4.40}$$

Où :

T_{∞} s'exprime comme dans l'équation (4.38)

Sur la face aval :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x}\big(HR(x=L,t)\big)=0 \\ &\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Cl}(x=L,t)\big)=0 \\ &\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{Na}(x=L,t)\big)=0 \\ &\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{K}(x=L,t)\big)=0 \\ &\frac{\partial}{\partial x}\big(C_{OH}(x=L,t)\big)=0 \end{aligned}\right\} \tag{4.41}$$

4.3.4.4 Résultats numériques

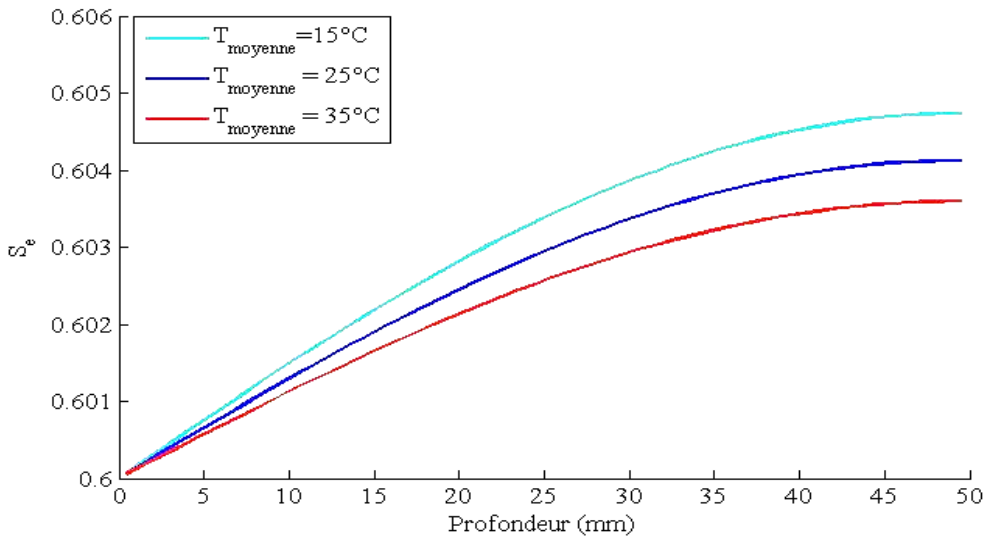


Figure 4. 9 Influence de la température sur le degré de saturation pour le béton de référence soumis au séchage pendant 6 mois

Ayant le même effet sur le transfert, lors du séchage d'un béton la température favorise la perte d'eau liquide du béton (Figure 4. 9). Cependant cette perte reste encore faible.

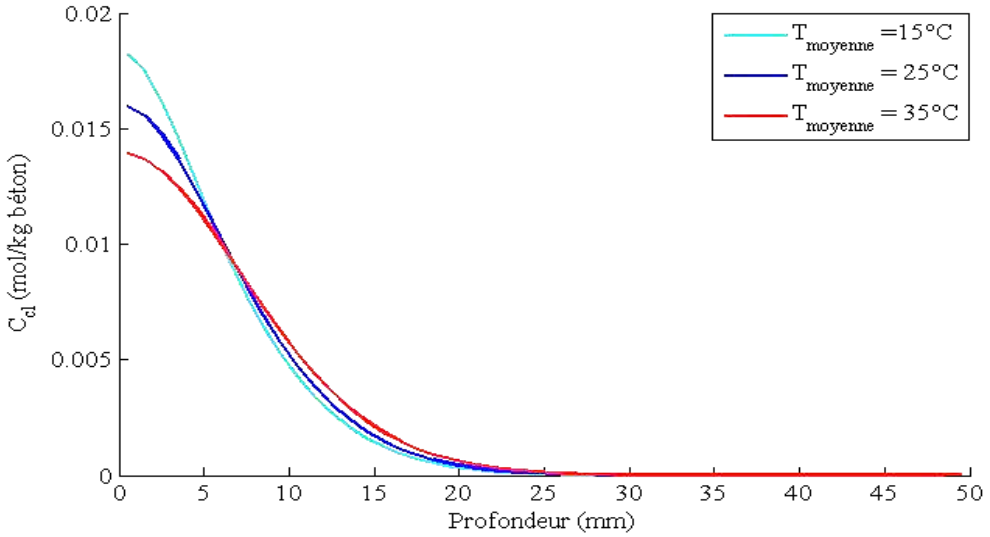


Figure 4. 10 Influence de la température sur le profil de chlorures pour le béton de référence après 6 mois de séchage

Sur la Figure 4. 10, nous constatons que contrairement à la phase d'humidification, l'effet de la température en phase de séchage se produit en deux zones. En surface la concentration en chlorure a diminué. Ceci est dû à la vitesse de séchage, ce qui a induit un gradient de

concentration plus important. L'augmentation de la concentration en chlorure est due à la température qui accélère la diffusion.

4.4 Simulation du profil de chlorure lors des cycles

4.4.1 Description du modèle

L'étude de l'alternance des cycles humidification-séchage est traduite par la juxtaposition de deux simulations précédemment traitées séparément. L'organigramme de l'étude de cette alternance est résumé dans la Figure 4. 11.

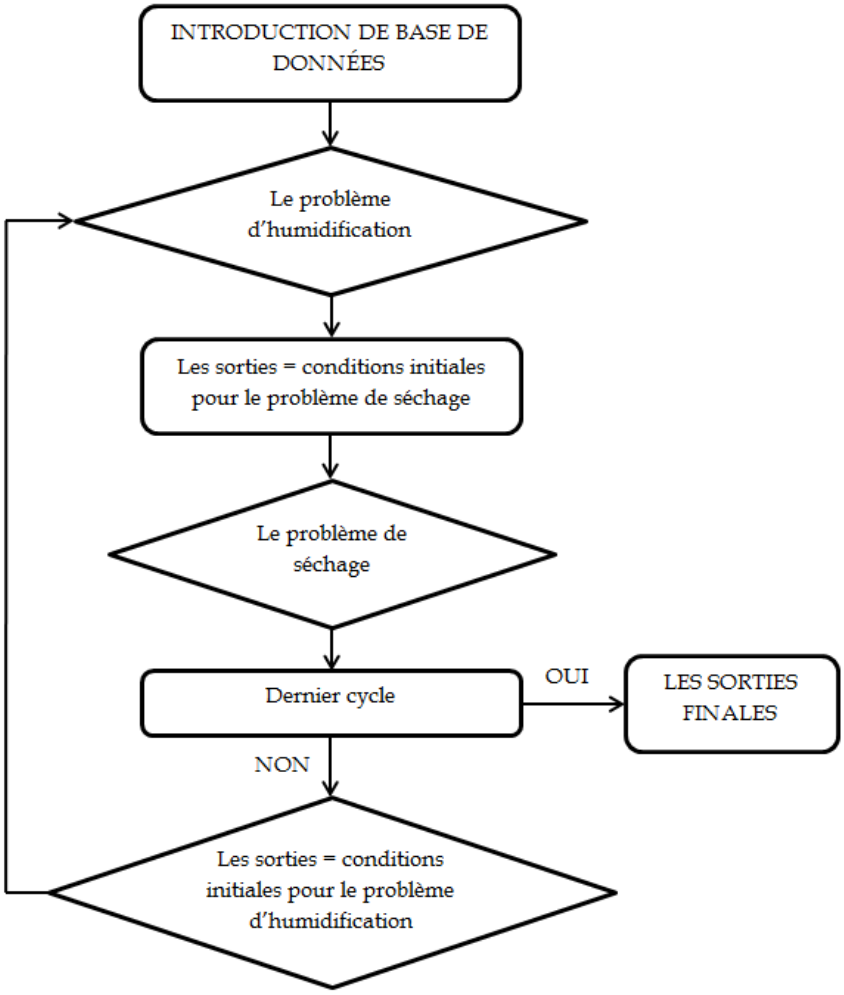


Figure 4. 11 Organigramme traduisant l'alternance des cycles d'humidification-séchage

4.4.2 Résultats de simulation

Au cours de l'alternance des cycles humidification-séchage, la sensibilité du modèle vis-à-vis des principaux paramètres est étudiée.

4.4.2.1 Effet de double couche électrique

Nous considérons une solution électrolytique de 0.1 mol/l en cations monovalents. La Figure 4. 12 montre que la valeur des coefficients $\Gamma_{\mp}$ dépend fortement de la taille du pore et du potentiel Zeta. Le facteur Γ_{-} associé aux anions est inférieur à 1 pour un potentiel Zeta négatif tandis que le facteur Γ_{+} associé aux cations est supérieur à 1 pour le même potentiel Zeta. Par contre, lorsque le potentiel Zeta est positif, ces facteurs ont des valeurs inverses.

Le signe de la double couche électrique joue un rôle similaire que dans le cas d'humidificiation et de séchage traités séparément (voir Figure 4. 13). Le flux d'ions chlorures est atténué lorsque la DCE est positive (potentiel Zeta négatif) car le coefficient Γ_{-} est inférieur à 1.

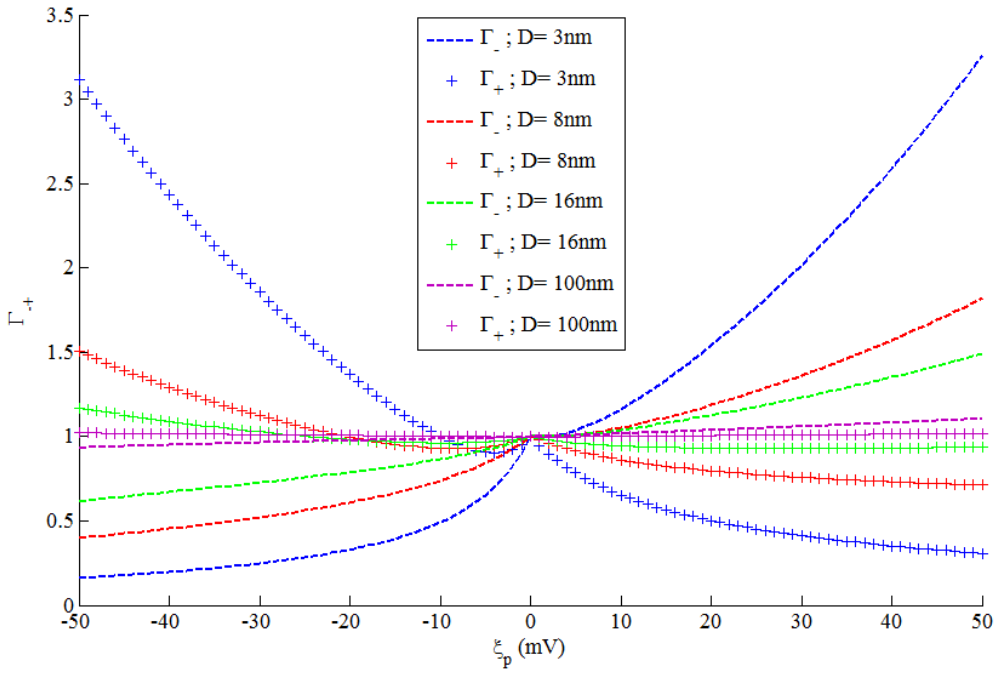


Figure 4. 12 Évolution des coefficients $\Gamma_{\mp}$ en fonction des caractéristiques liées à la DCE (diamètre, potentiel Zeta)

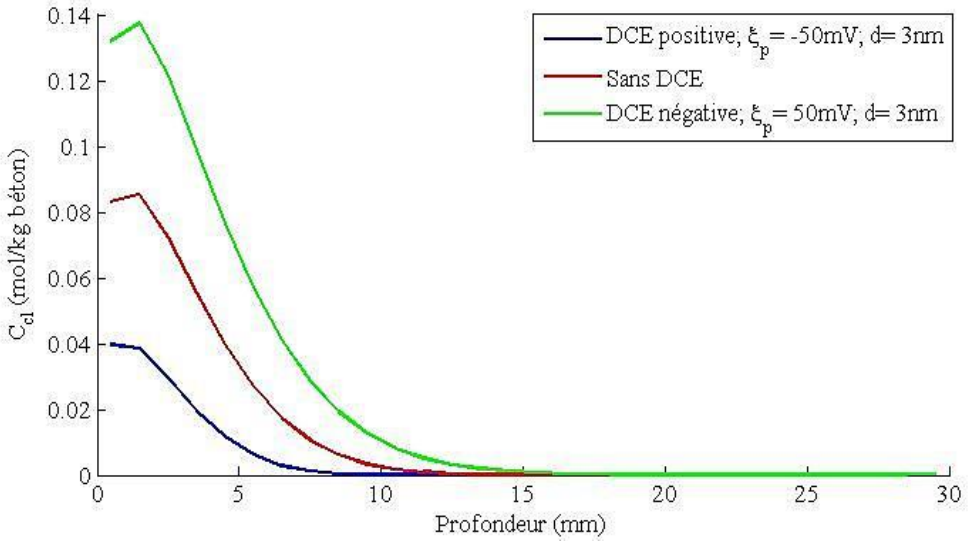


Figure 4. 13 Influence de DCE sur le profil de chlorure pour le béton L75 soumis à 12 mois de cycles d'humidification-séchage 6h/18h

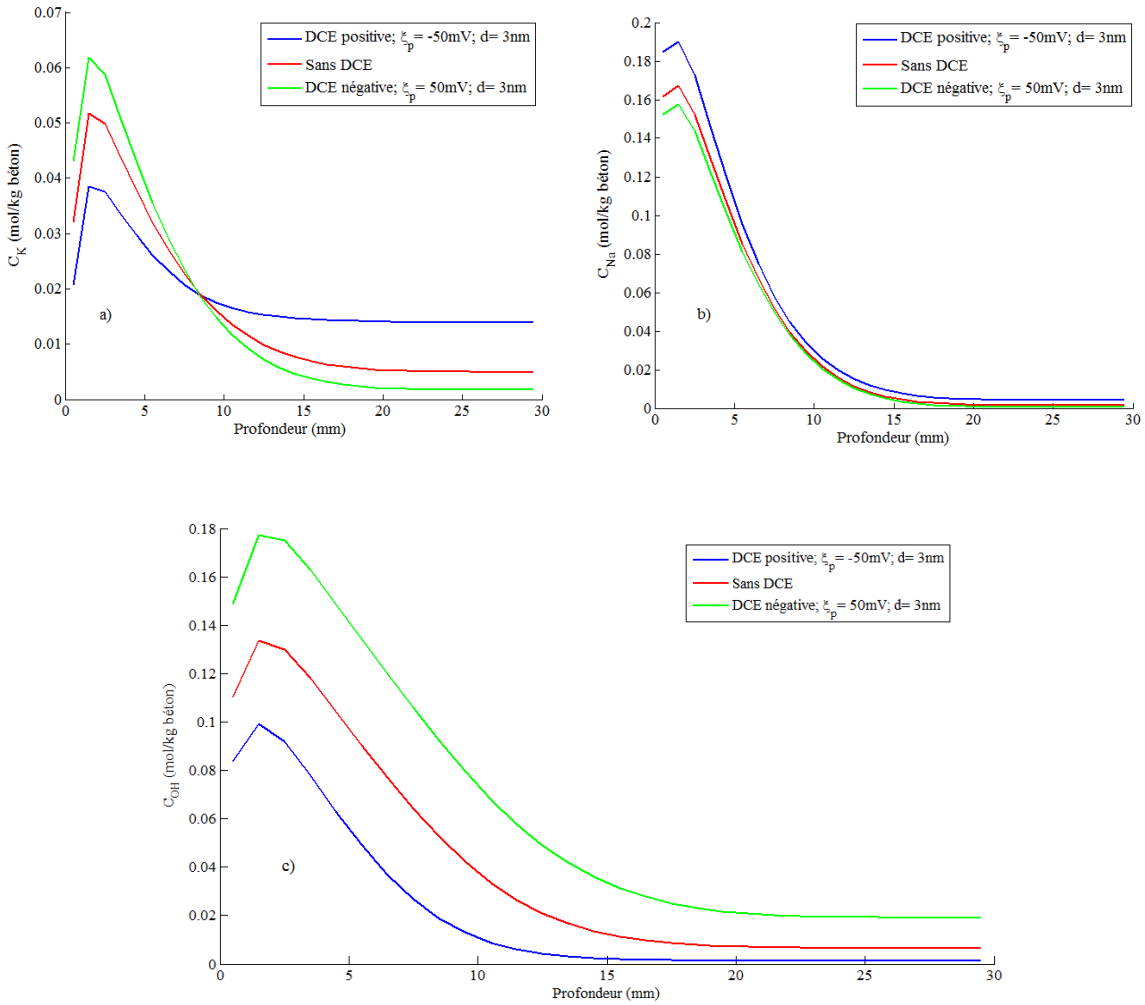


Figure 4. 14 Profil des autres ions sous l'effet de DCE ; a) K^+ ; b) Na^+ ; c) OH^-

La Figure 4. 14 montre l'évolution des profils des autres espèces (K^+, Na^+, OH^-). Ces simulations confirment qu'une DCE négative (potentiel Zeta positif) amplifie le flux des anions et atténue le flux des cations. L'inverse se produit lorsque la DCE est positive. En effet, lorsque le potentiel Zeta est positif, la charge électrique de la surface du pore attire les anions et éloigne les cations de la surface. Par conséquent, les anions sont moins concentrés dans le cœur de la solution porale qu'au voisinage du pore et les cations sont plus concentrés dans la solution libre que dans la couche diffuse. Ce qui fait la concentration moyenne des anions et des cations respectivement plus importante et moins importante.

4.4.2.2 Effet de l'hystérésis

À notre connaissance, aucun travail de modélisation de transfert d'ions chlorures en milieu insaturé n'a pris en compte l'effet d'hystérésis qui peut se manifester lors des mesures d'isotherme de sorption-désorption. Les travaux proches de la thématique de cette thèse Nguyen (43) et Sleiman (45) ont considéré la même isotherme en sorption et désorption. Dans la simulation qui suit, nous montrons l'effet de l'hystérésis sur le transfert d'ions chlorures. En considérant dans le modèle l'hystérésis enregistré lors des mesures d'isotherme sorption-désorption, le béton sèche en surface. Ce qui augmente la concentration en ions chlorures (voir la Figure 4. 15). Dans cette zone la diffusion et la convection se font en sens inverse. Au cœur de l'échantillon, c'est l'inverse qui se produit lorsque l'effet d'hystérésis n'est pas tenu en compte.

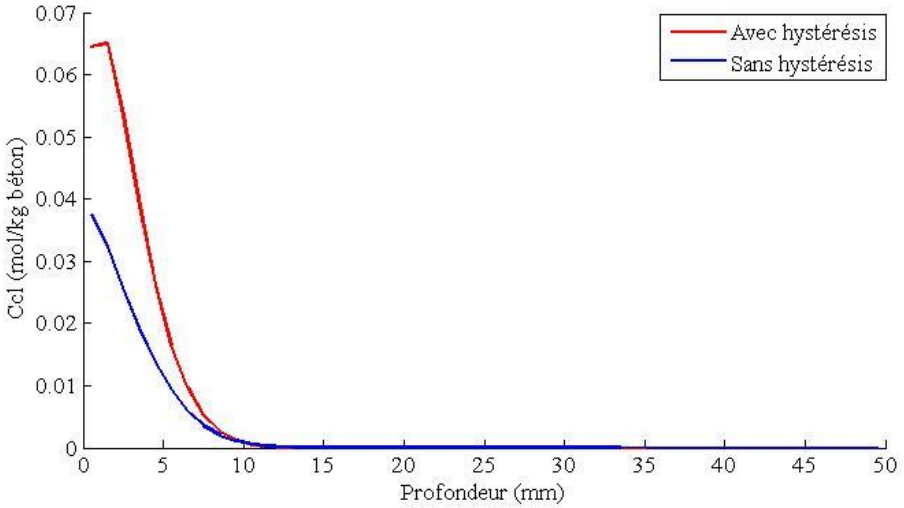


Figure 4. 15 Effet d'hystérésis sur le profil de chlorures pour le béton L75 soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h

4.4.2.3 Effet de la température

La Figure 4. 16 présente l'influence de la température sur le profil d'ions chlorures dans le béton de référence soumis à 1 an de cycle humidification-séchage 6h/18h. Les résultats obtenus sur la figure indiquent un grand écart du profil d'ions chlorures avec l'augmentation de la température. Cette tendance a été montrée lors des simulations de l'effet de la température en phase d'humidification et de séchage. L'allure des courbes dans ce cas ressemble à celle en phase de séchage car la perte d'eau en phase de séchage augmente avec la température. Lors du remouillage la convection agit dans le même sens que la diffusion, ce qui augmente la concentration en ions chlorures dans le cœur de l'échantillon.

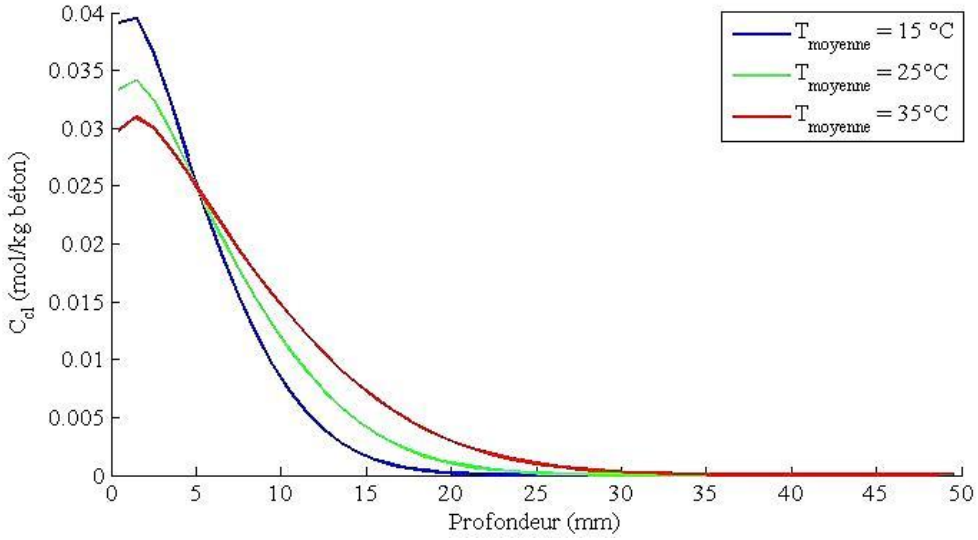


Figure 4. 16 Influence de la température moyenne sur le profil de chlorures pour le béton de référence soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h

Afin d'étudier l'influence de la variation saisonnière de la température, nous considérons un échantillon du béton de référence soumis respectivement à la température constante de 25°C et la température variable autour de 25°C durant une année de cycle d'humidification-séchage 6h/18h. Les résultats sur la Figure 4. 17 montrent que l'effet de la variation de la température se manifeste essentiellement en surface d'échantillon. L'influence reste très faible dans le cœur de l'échantillon.

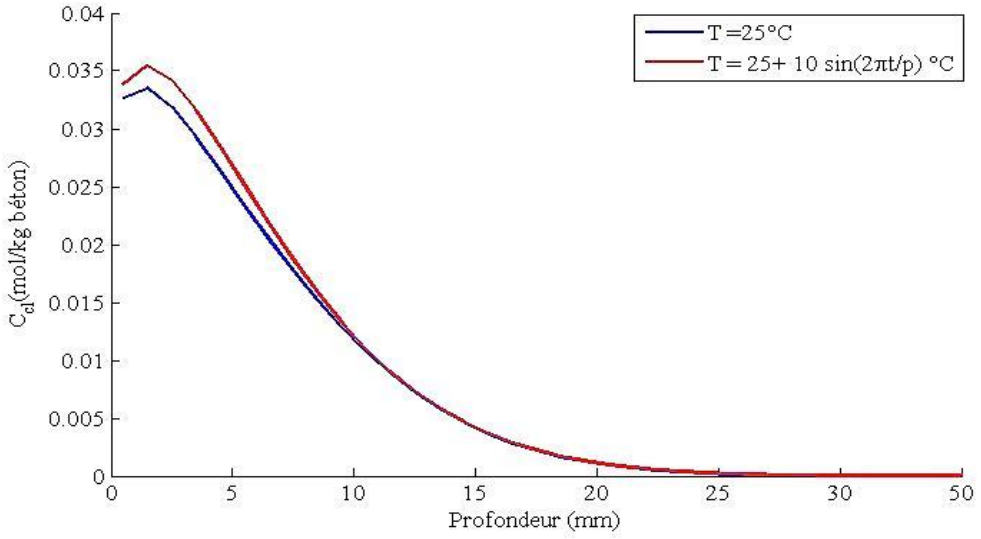


Figure 4. 17 Influence de la variation de la température sur le profil d'ions chlorures pour le béton de référence soumis à 1 an de cycle d'humidification-séchage 6h/18h

4.4.2.4 Sensibilité du modèle à la perméabilité à l'eau

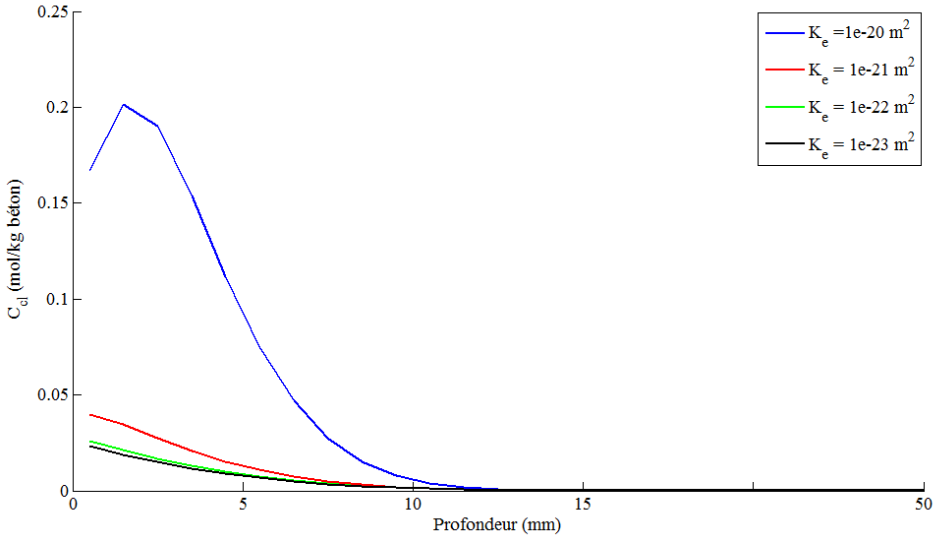


Figure 4. 18 Sensibilité du modèle à la perméabilité pour le béton L75 (1 an de cycles humidification-séchage 6h/18h)

Afin de montrer à quel point notre modèle est sensible à la perméabilité à l'eau liquide nous considérons un échantillon de béton L75 soumis à un an de cycles d'humidification-séchage 6h/18h. Quatre valeurs de perméabilité à l'eau sont étudiées, les résultats de la Figure 4. 18 montrent que la pénétration d'ions chlorures est accélérée fortement avec l'augmentation de la perméabilité. Notamment pour une gamme de perméabilité comprise entre 10^{-21} et 10^{-20} m^2,

un grand écart es enregistré. En effet, dans cette gamme de la perméabilité, d'une part l'échantillon sèche plus vite pendant le séchage, ce qui induit une augmentation du gradient de concentration ionique. D'autre part, lors du remouillage de l'échantillon l'eau va se déplacer plus vite vers l'intérieur du béton en transportant les ions. Tous ces phénomènes contribuent à accélérer la pénétration d'ions chlorures. En outre pour une gamme de la perméabilité faible (inférieure à 10^{-21} m^2), la convection est bien moins importante.

4.5 Validation expérimentale du modèle

Dans ce qui a précédé dans ce chapitre, nous avons simulé les profils d'ions chlorures pour montrer la sensibilité du modèle vis-à-vis de certains paramètres de transfert respectivement durant l'humidification, le séchage et l'alternance des cycles d'humidification - séchage. Nous allons maintenant confronter les résultats du modèle aux mesures expérimentales du profil d'ions chlorures obtenu dans les bétons soumis à un marnage de laboratoire.

4.5.1 Procédure expérimentale des essais de marnage

Le simulateur de marnage utilisé fait partie des travaux antérieurs réalisés au laboratoire (45). Le dispositif comporte deux grands bacs. Dans chaque bac nous avons installé une pompe ayant pour but d'envoyer de l'eau saline dans l'autre bac comme le montre Figure 4. 19. Quand le bac A est rempli d'eau, nous l'appelons « marée haute », à ce moment-là le bac B est vide. À l'issu de la marée haute l'eau est envoyée dans le bac B tout en assurant une exposition complète à l'air des échantillons. À ce stade, deux ventilateurs installés sont mis en marche pour accélérer le séchage. Nous appelons cette phase « marée basse ». Les cycles de séchage et d'humidification se succèdent ainsi. Nous avons également maintenu les mêmes durées de séchage (18h) et d'humidification (6h) que celles adaptées par Sleiman (45). Pour rappel, ces durées ont pour objectif d'accélérer le séchage.

4.5.1.1 Préconditionnement des éprouvettes

Les éprouvettes testées sont les 4 bétons : Référence, L30, L75 et CV30 décrits dans le chapitre 2. Elles ont été conservées en salle humide (20°C ; 95% HR) cure pendant 12 mois. Après cette durée de conservation, nous supposons que l'hydratation du béton est terminée. Les échantillons de bétons ont la forme cylindrique : 11cm de diamètre et 10cm de hauteur.

Nous avons recouvert toutes les faces par une résine imperméable tout en laissant une seule face libre pour avoir un transfert unidimensionnel.

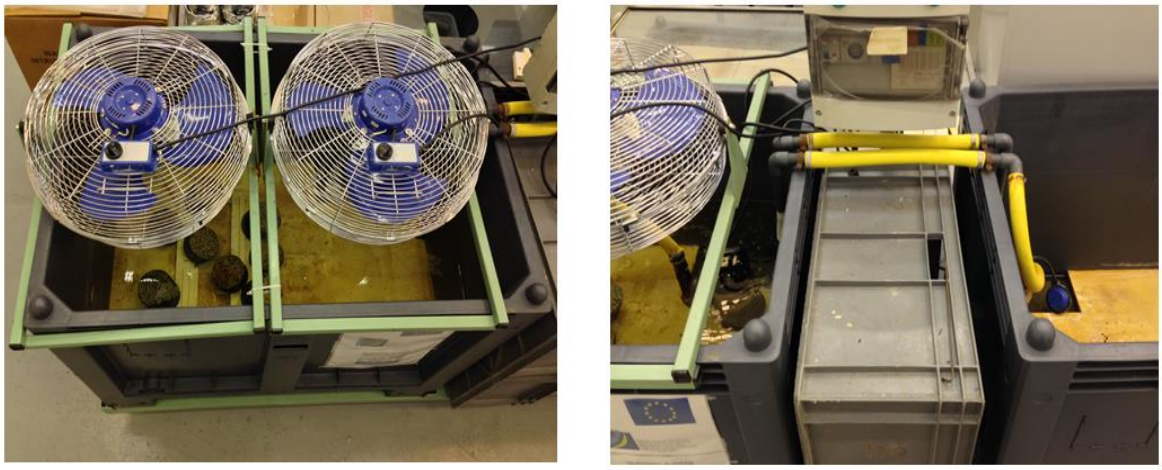


Figure 4. 19 Dispositif du simulateur de marnage de laboratoire

4.5.1.2 Déroulement des essais

Les échantillons de 4 bétons considérés sont placés dans le bac A avec des cales pour créer une pente sur la face libre. Cela a pour objectif d'évacuer plus vite l'eau sur la face libre. Une quantité de la solution saline à 0.5 mol/l est préparée à partir de l'eau dé-ionisée. Cette quantité d'eau doit être suffisante pour que le flotteur-interrupteur soit positionné sur une hauteur suffisante. Le suivi de la concentration d'ions chlorures dans les deux bacs est nécessaire pour l'obtention d'une concentration constante en rajoutant de l'eau dé-ionisée si nécessaire. En fait, au cours de l'essai l'eau s'évapore au fur à mesure. Les bétons sont soumis au simulateur de marnage pendant 12 mois.

4.5.1.3 Mesure de profil d'ions chlorures

La détermination du profil d'ions chlorures a été réalisée conformément aux recommandations GranDuBé (118). Cette étape nécessite de grignoter préalablement chaque béton sur des profondeurs 1.5mm, 3mm, 4.5mm, 6mm, 7.5mm, 10mm, 12.5mm, 15mm, 17.5mm, 20mm, 23mm, 26mm,…., jusqu'à 48.5mm. le grignotage a été réalisé avec l'outil de « Germann Instuments » recommandé par NIL (145). Pour observer les chlorures libres à partir du béton grignoté, nous avons procédé à étapes suivantes :

- Prélever 5g de poudre de béton grignoté ;
- Verse cette masse dans un bécher de 250ml comportant 200 ml d'eau déminéralisée ;
- Agiter à froid pendant 3 minutes avec un agitateur magnétique ;
- Filtrer et récupérer le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml ;
- Verser de l'eau déminéralisée dans le filtrat jusqu'à l'obtention de 250 ml.

Nous prélevons 50 ml du filtrat obtenu pour mesurer sa concentration. Cela est fait en moyennant une titration potentiométrique comme nous avons décrit dans le chapitre 3. La concentration de chlorures libres est exprimée en mol pour 1kg de poudre de béton.

$$C_f = C_{AgNO_3}\, V_{AgNO_3}\, \frac{1}{M_{pe}} \frac{V_{fiole}}{V_{prélevé}} \tag{4.42}$$

Où :

C_{AgNO_3} : la concentration en nitrate d'argent utilisés dans la titration ; $C_{AgNO_3} = 10^{-5}\ (\frac{mol}{ml})$;

V_{AgNO_3} : le volume de la solution de nitrate d'argent consommé (ml) ;

M_{pe} : la masse de béton en poudre utilisé ; $M_{pe} = 5.10^{-3}$(kg) ;

V_{fiole} : le volume de la fiole ; $V_{fiole} = 250$ (ml ;)

$V_{prélevé}$: le volume du filtrat prélevé ; $V_{prélevé} = 50$(ml).

4.5.2 Confrontation des résultats numériques avec les résultats expérimentaux

La Figure 4. 20 montre que les profils d'ions chlorures simulés avec le modèle se rapprochent de ceux mesurés expérimentalement en surface et dans le cœur par l'ensemble des bétons testés. Ceci montre l'importance de considérer l'effet d'hystérésis dans les courbes sorption–désorption. Notons que dans les travaux antérieurs comme Sleiman (45), le décalage entre profils simulés et ceux mesurés a été observé notamment en surface d'échantillons. Ce décalage peut s'expliquer par deux raisons : d'une part, lors de l'essai de marnage, nous n'avons pas pu contrôler l'humidité relative de l'ambiance extérieure. D'autre part, pour les simulations numériques les perméabilités à l'eau des bétons ont été considérées forfaitairement par manque des valeurs expérimentales. À cet effet, la Figure 4. 18 a montré la forte sensibilité du modèle vis-à-vis de la perméabilité à l'eau.

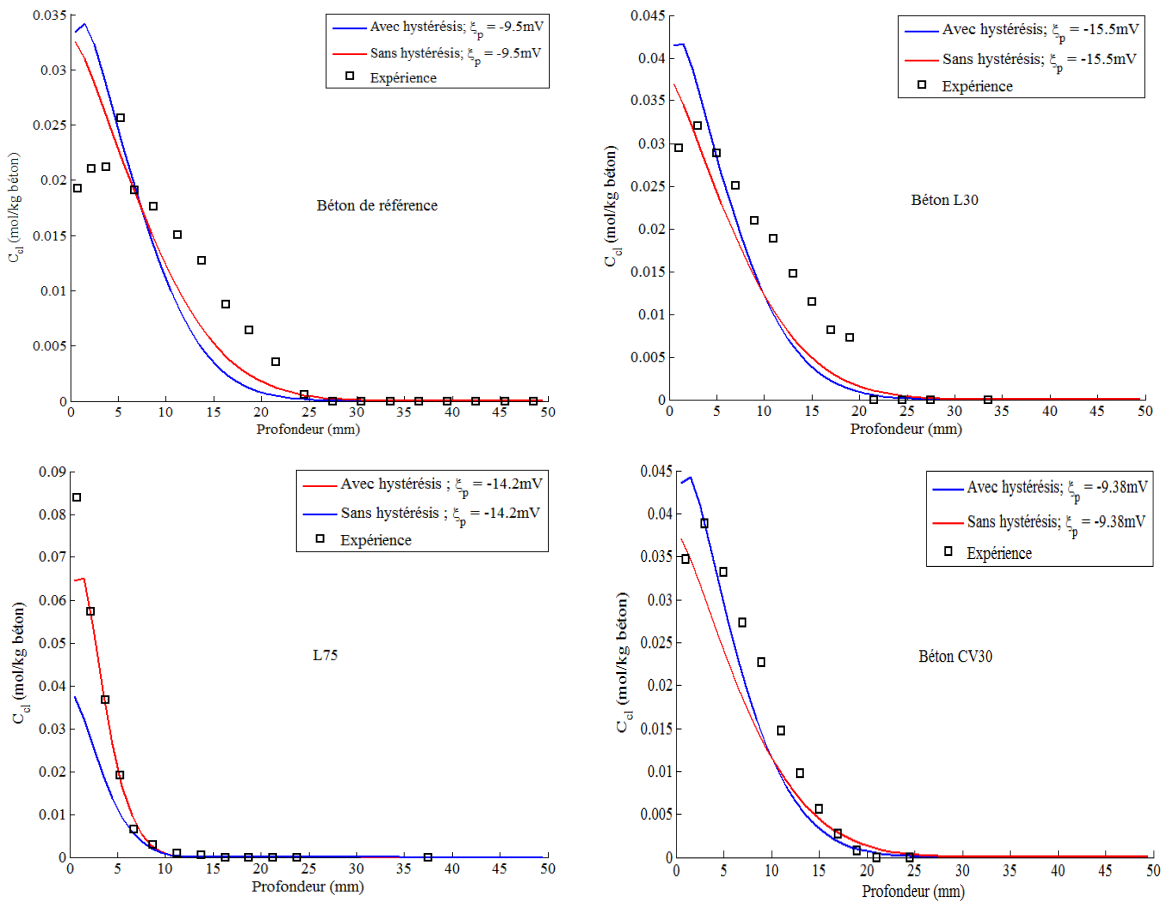


Figure 4. 20 Comparaison modèle – expérience en tenant compte de l'effet d'hystérésis

Pour montrer l'effet de la DCE, nous avons aussi comparé les profils simulés avec ceux expérimentaux. Nous constatons sur la Figure 4. 21 que l'influence de la DCE est très faible dans le cas de ces bétons sauf le béton L75. En effet les potentiels Zeta que nous avons obtenus expérimentalement sont relativement faibles et les diamètres des pores trop importants ne produisent pas le recouvrement des DCE. Par contre le béton L75 qui possède des pores très fins de l'ordre nanométrique induit par le fort pourcentage du laitier, l'effet de la DCE décélère le flux d'ions chlorures. Une bonne concordance a été remarquée entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux.

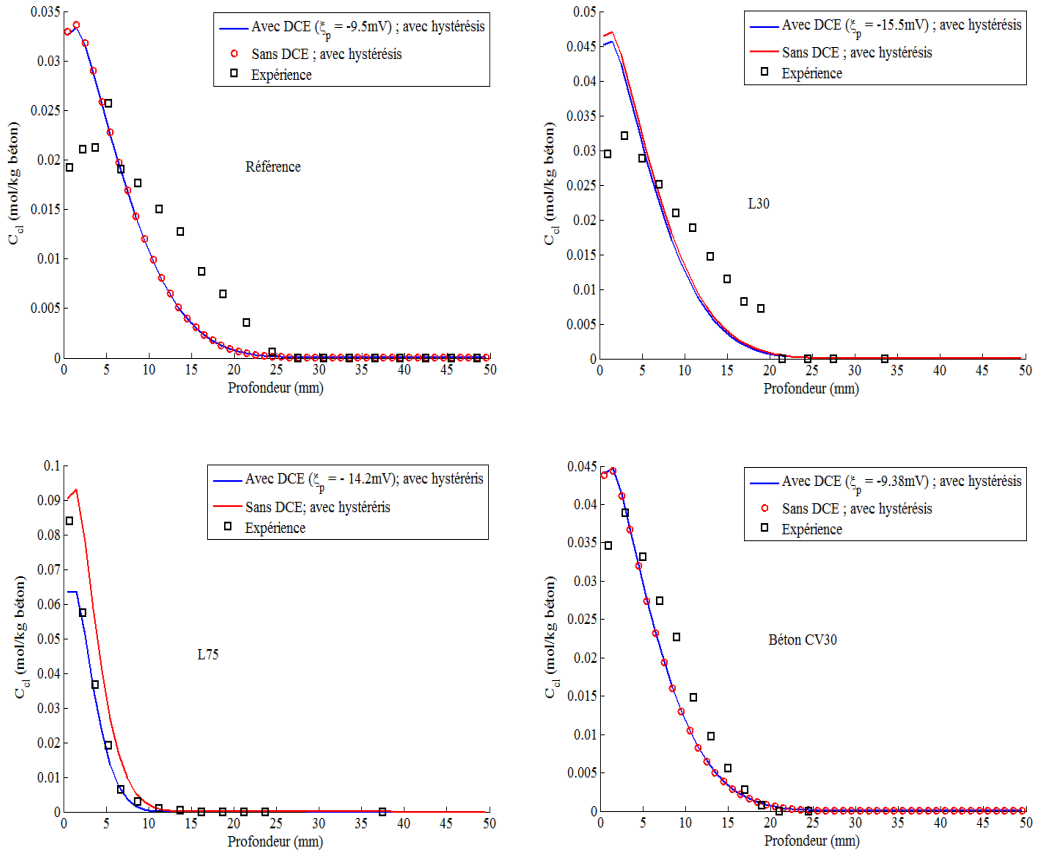


Figure 4. 21 Validation expérimentale du modèle numérique avec prise en compte de l'effet de la DCE

4.6 Conclusion

D'un point de vue de simulations en phase d'humidification, de séchage et lors de l'alternance séchage – humidification, nous avons montré dans ce chapitre que le signe de la DCE a une influence sur le transfert ionique. Une DCE négative (potentiel Zeta positif) induit une accélération du transfert de chlorures. Dans ces conditions, le terme de migration peut agir dans le même sens que la diffusion et la convection. L'inverse se produit lorsque la DCE est positive (potentiel Zeta négatif). Nous avons aussi confirmé que l'effet de la DCE est sensible à la taille des pores et du potentiel Zeta à partir d'une valeur dépassant 25mV.

Dans ce chapitre, nous avons également comparé les profils de chlorures simulés avec le modèle avec les profils expérimentaux. Nous avons mis en évidence l'importance de considérer les effets d'hystérésis dans le transfert hydrique (sorption – désorption). Quant à l'effet de la DCE, son importance est essentiellement liée à la taille des pores nanométrique et du potentiel Zeta.

Après avoir étudié la sensibilité du modèle vis-à-vis de quelques paramètres de transfert. Nous avons aussi explicité les paramètres importants (perméabilité à l'eau et potentiel Zeta) qui permettent de valider le modèle en comparant les profils de chlorures simulés à ceux mesurés. Nous allons par la suite utiliser le modèle pour estimer les paramètres liés à la durabilité des bétons vis-à-vis de la corrosion des aciers (le courant de corrosion, la perte de section effective de l'acier, les pertes de contraintes d'adhérence). Ceci fera l'objet du chapitre 5.

Chapitre 5 - Étude du couplage entre transfert de chlorures et corrosion des aciers

5.1 Introduction

La corrosion des aciers dans le béton armé due aux chlorures se produit en deux étapes. La première est une étape d'initiation qui correspond à la pénétration des chlorures du milieu extérieur jusqu'à l'interface acier-béton, et la deuxième est la propagation de la corrosion. cette dernière s'amorce lorsque la concentration des ions chlorures au niveau des armatures atteint un seuil critique et se développe principalement en deux phénomènes, une formation des produits de rouille au tours des barres de renforcement avec un volume qui peut même atteindre six fois plus celui de l'acier initial (146), ce gonflement peut générer des efforts internes au sein du béton. À l'état critique, les fissures apparaissent et sont suivies de l'éclatement de l'enrobage. Le lien entre le phénomène de corrosion et la diminution de la capacité portante d'une structure est résumé dans la Figure 5. 1 (147).

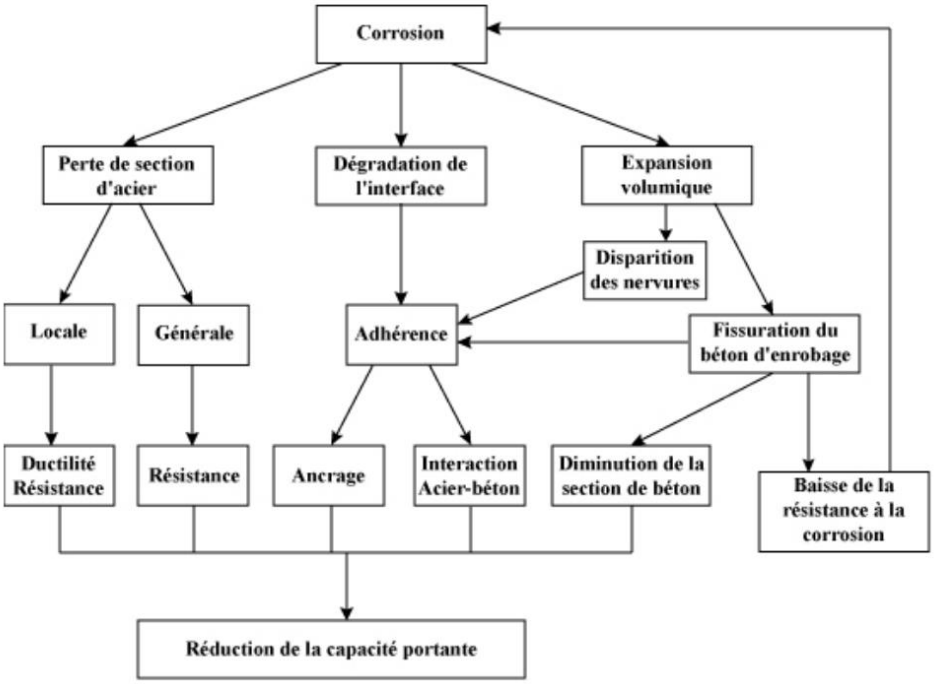


Figure 5. 1 Influence de la corrosion sur le comportement mécanique de structures

À travers la Figure 5. 1 nous pouvons noter trois conséquences directes qui en découlent de la corrosion. Il s'agit de la perte de section d'acier, la dégradation de l'interface et l'expansion volumique. Aussi, lorsque les fissures apparaissent, le béton d'enrobage est bien moins résistant au transfert d'humidité, au transfert de chlorures et au transfert d'oxygène. Tout cela va accélérer le développement de la corrosion.

À notre connaissance, il existe très peu de travaux sur les interactions entre les phénomènes de transfert (phase d'incubation) et les conséquences de la corrosion (phase de développement). L'objectif alors de ce chapitre est de montrer comment évoluent les paramètres de la corrosion lorsque les modèles de transfert complets (établi dans le chapitre 2) sont utilisés. Une comparaison avec les résultats issus de l'utilisation de la loi de Fick est également réalisée. Pour la partie de corrosion, nous nous baserons sur quelques travaux de la littérature.

5.2 Quantification des paramètres liés à la corrosion

5.2.1 Estimation du flux d'oxygène consommé et de la rouille produite

5.2.1.1 Oxygène consommé

Partant des réactions électrochimiques de la corrosion Pérez (33), il est possible d'estimer le taux d'oxygène consommé à la cathode (où se produisent les hydroxydes) et le taux de rouille produite à l'anode en fonction du courant anodique i_a. Les processus chimiques de la corrosion sont décrits par les réactions chimiques à la cathode et à l'anode comme suit (148–151):

5.2.1.1.1 Réaction cathodique :

$$O_2 + 2H_20 + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{5.1}$$

$$j_0^c = -\frac{i_c}{zF} \tag{5.2}$$

Avec :

i_c, j_0^c, z, F sont respectivement le courant cathodique et le flux d'oxygène consommé, la valence ionique et la constante de Faraday.

L'équation (5.2) peut aussi s'écrire :

$$j_O^c = -\frac{32x10^{-3}}{4x96500}\, i_c = -8..29x10^{-8}\left(\frac{kg}{m^2.s}\right) \tag{5.3}$$

5.2.1.1.2 Réactions anodiques :

$$\left.\begin{array}{c} Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \\ \text{Formation de } Fe(OH)_3\text{: } Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \end{array}\right\} \tag{5.4}$$

Le flux d'oxygène consommé à l'anode j_O^a pour les produits ferriques se traduit par :

$$j_O^a = -\frac{32}{359.38}\, J_{fh} = -4.144x10^{-8}\, i_a \left(\frac{kg}{m^2.s}\right) \tag{5.5}$$

Où :

J_{fh} et i_c sont respectivement le taux de $Fe(OH)_2$ produit à l'anode et le courant anodique.

En effet :

$$J_{fh} = \frac{i_a}{zF} = \frac{0.0898}{2x96500}\, i_a = 4.654x10^{-7}\, i_a \left(\frac{kg}{m^2.s}\right) \tag{5.6}$$

Par conséquent, le flux total d'oxygène consommé est :

$$j_O = j_O^c + j_O^a = \left(8.29\frac{A_a}{A_c} + 4.144\right)x10^{-8}\, i_a \left(\frac{kg}{m^2.s}\right) \tag{5.7}$$

$A_a$et A_c représentent respectivement la surface anodique et cathodique (m^2).

Il est à noter que la conservation du nombre d'électron permet d'écrire :

$$i_a\, A_a = i_c\, A_c \tag{5.8}$$

5.2.1.2 Rouille produite

Au niveau de la surface de l'acier, dans la zone anodique, le fer dissous dans la solution interstitielle forme de l'hydroxyde de fer en présence de l'oxygène.

D'après l'équation (5.4), la formation d'une mole trioxyde de fer nécessite une mole d'hydroxyde de fer, on peut alors écrire :

$$j_r = \frac{106.8}{89.8}\, j_{fh} = 5.536\, x10^{-7}\, i_a \left(\frac{kg}{m^2.s}\right) \tag{5.9}$$

j_r : le taux de $Fe(OH)_3$ produit.

5.2.2 Estimation de l'expansion de la rouille et la perte de section de l'acier

Afin de déterminer la perte de section de la barre d'acier après l'amorçage de la corrosion, nous nous sommes appuyés sur un modèle d'Andrade *et al* (152) qui exprime la perte de section au cours du temps en fonction du courant de corrosion comme suit :

$$\Delta d = 0.023\, i_{corr}\, \Delta t \quad (mm) \tag{5.10}$$

Avec Δd est la réduction du diamètre de la barre d'acier en (mm), i_{corr} est le courant de corrosion en ($\mu A/cm^2$) et Δt est temps en (année).

Après la détermination du taux de rouille produite que nous considérons comme le principal produit de corrosion formé $Fe(OH)_3$ au niveau de l'interface acier/béton, nous pouvons estimer la quantité de rouille m_r produite en fonction du temps par unité de longueur de la barre d'acier comme suit :

$$M_r = j_r\, \Delta t\, \pi d \quad (kg/m) \tag{5.11}$$

M_r est la masse linéique de la rouille produite (kg/m) ;

d est le diamètre initial de la barre d'acier (m).

En utilisant le rapport des masses molaires entre le fer et la rouille produite, nous pouvons déterminer la quantité d'acier consommée lors du processus de corrosion (pour la production de 1 mol de $Fe(OH)_3$ il faut 1 mol de Fe),donc :

$$M_{perte} = \frac{56}{56 + 3x(16+1)}\, M_r = 0.52\, M_r \quad (kg/m) \tag{5.12}$$

M_{perte} : la masse de fer Fe consommé lors de la production de $Fe(OH)_3$.

Après l'estimation de masse de rouille à la surface de l'acier, en utilisant le modèle Lu et Liu (153), nous pouvons prédire l'expansion du volume par unité de longueur de l'acier en fonction de la masse de rouille produite en considérant comme hypothèse que la production de rouille est uniforme autour de l'acier et que toute la quantité produite exerce une pression sur l'enrobage. Les comportements mécaniques à l'interface béton/acier est schématisé dans la Figure 5. 2 ci-après.

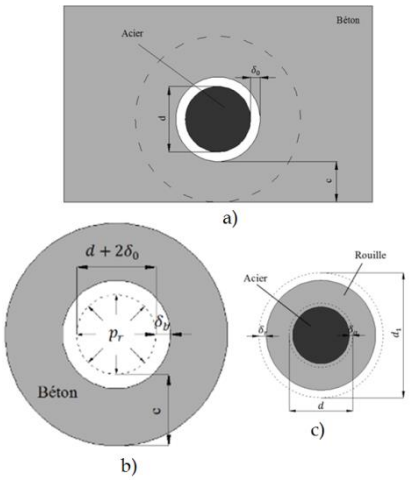


Figure 5. 2 Représentation du béton d'enrobage et de la déformation causée par la corrosion ; a) Considération d'un élément de béton armé ; b) Déformation du béton dû à l'expansion de la rouille ; c) Déformation de la rouille

Bien que la barre d'acier ne soit pas entourée du béton sous forme cylindrique, nous pouvons idéaliser la structure comme une paroi cylindrique en vue d'une structure simple. La corrosion produit en même temps des nouveaux produits qui sont plus volumineux. Cela provoque une pression radiale p_r sur le béton d'enrobage étant donné la forme circulaire de la barre d'acier. Cette pression génère une déformation radiale δ_b au béton, par contre la rouille subit pour sa part la réaction mécanique du béton une déformation δ_r. δ_0 est l'épaisseur de la zone poreuse autour de la barre d'acier, elle se produit à l'interface sur laquelle l'acier n'adhère pas complétement au béton. Sa valeur est comprise entre 10 et 20 µm.

Notons que les produits de la corrosion sont initialement dissous dans l'eau. Ainsi ils peuvent migrer dans l'espace poreux. Comme première approche, ce processus n'est pas pris compte dans le calcul de la pression interne et nous considérons que tous les produits de la corrosion sont figés et provoquent une pression interne.

La compatibilité des déformations à l'interface béton/acier se traduit :

$$r_0 + \delta_b = r_1 - \delta_r \tag{5.13}$$

Avec $r_0 = d/2 + \delta_0$ et $r_1 = d_1/2$.

La pression qui s'exerce sur le béton se calcule à partir de la déformation du béton comme suit :

$$p_r = E_{diff} \frac{\delta_b}{r_0} \left[\frac{(r_0 + c)^2 + r_0^2}{(r_0 + c)^2 - r_0^2} + \vartheta_b \right] \tag{5.14}$$

Où :

ϑ_b est le coefficient de Poisson du béton.

E_{diff} est le module d'élasticité effectif du béton qui peut se calculer (154) :

$$E_{diff} = \frac{E_b}{1 + \varphi_b} \tag{5.15}$$

E_b est le module élastique de béton et φ_b est le coefficient de fluage. Le dernier joue un rôle évident pour l'état de contraint du béton d'enrobage. Dans le travail de Liu et Lu (153), les auteurs ont prédit la corrosion avec deux valeurs différentes de φ respectives de 0 et 2. La première a induit une corrosion plus sévère que l'observation tandis que la deuxième a sous-estimé la corrosion. Dans notre travail, nous choisissons d'utiliser une valeur intermédiaire. C'est-à-dire 1.

En supposant que l'acier non corrodé est infiniment rigide, le déplacement de la rouille produite δ_r se traduit par :

$$\delta_r = \frac{r_1}{E_r} \frac{(1 - \vartheta_r^2)\left(r_1^2 - \frac{d_i^2}{4}\right)}{\frac{(1 - \vartheta_r)d_i^2}{4} + (1 + \vartheta_r)r_1^2} . p_r \tag{5.16}$$

Avec :

E_r est le module élastique de la rouille, ϑ_r le coefficient de Poisson de la rouille et d_i le diamètre de la barre d'acier intacte.

Posons :

$$\rho = \frac{M_{perte}}{M_a} = \frac{\pi d^2 - \pi d_i^2}{\pi d^2} = 1 - \left(\frac{d_i}{d}\right)^2 \tag{5.17}$$

La perte de section de la barre d'acier peut se déterminer en fonction de ρ :

$$\delta_a = \frac{d - di}{2} = \frac{d}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \rho}\right) \tag{5.18}$$

$$d_i = d\sqrt{1 + (n - 1)\rho} \tag{5.19}$$

Où n est le taux d'expansion volumique des produits de corrosion.

En combinant les équations (5.13), (5.14), (5.16) et (5.17), nous obtenons :

$$p_r = \frac{\sqrt{1 + (n - 1)\rho} - 1 - \frac{2\delta_0}{d}}{\frac{1}{E_{diff}}\left[\frac{(r_0 + c)^2 + r_0^2}{(r_0 + c)^2 - r_0^2} + \vartheta_b\right] + \frac{1}{E_r}\frac{n\rho(1 - \vartheta_r^2)\sqrt{(1 + (n - 1)\rho)}}{[(1 + \vartheta_r)n - 2]\rho + 2}} \tag{5.20}$$

Le déplacement de la rouille est inversement proportionnel au module élastique de la rouille. Le dernier est parfois supérieur à celui de béton. En vue d'une simplicité le calcul, nous considérons que le module de déformation de la rouille est infiniment grand, par conséquent l'équation précédente devient :

$$p_r = \frac{\sqrt{1 + (n - 1)\rho} - 1 - \frac{2\delta_0}{d}}{\frac{1}{E_{diff}}\left[\frac{(r_0 + c)^2 + r_0^2}{(r_0 + c)^2 - r_0^2} + \vartheta_b\right]} \tag{5.21}$$

De l'équation (5.21), nous pouvons tirer l'expression du taux de perte de la masse d'acier :

$$\rho = p_r^2 \frac{\left(\frac{1}{E_{diff}}\left[\frac{(r_0 + c)^2 + r_0^2}{(r_0 + c)^2 - r_0^2} + \vartheta_b\right] + 1 + \frac{2\delta_0}{d}\right)^2 - 1}{n - 1} \tag{5.22}$$

5.2.3 Estimation de l'état de contrainte au niveau de l'enrobage

Pour analyser l'état des contraintes au niveau du béton d'enrobage en fonction du développement de l'expansion de la rouille, nous avons utilisé le modèle semi empirique d'anneau de béton

proposé par Zhao et Jin (155) qui consiste à représenter le changement de l'état de contrainte par des pressions de tractions qui équilibrent la pression provoquée par les produits de corrosion au niveau de la surface de l'acier. Au début, avec l'augmentation de la quantité de rouille autour de l'acier, l'enrobage commence à se fissurer au niveau de l'interface acier / béton puis se propage vers l'extérieur. Nous distinguons deux étapes principales, la première illustre l'apparition de la première fissure au niveau de l'enrobage et la deuxième représente l'éclatement de ce dernier. Les pressions requises à l'apparition de la première fissure et d'éclatement de béton sont représentées comme suit :

5.2.3.1 Étape de l'apparition de la première fissure de l'enrobage

$$p_1 = f_{bt}\left(0.3 + 0.6\frac{c}{d}\right) \ \text{(MPa)} \tag{5.23}$$

Le taux de perte de masse d'acier ρ_{c1} correspondant à cet état de contrainte se calcule par :

$$\rho_{c1} = \frac{\left\{\left(0.3 + 0.6\frac{c}{d}\right)\frac{f_{bt}}{E_{beff}}\left[\frac{(r_0 + c)^2 + r_0^2}{(r_0 + c)^2 - r_0^2} + \vartheta_b\right] + 1 + \frac{2\delta_0}{d}\right\}^2 - 1}{n - 1} \tag{5.24}$$

Avec f_{bt} est le la résistance à la traction par fendage (MPa). Elle est mesurée expérimentalement. C est l'épaisseur du béton d'enrobage (mm).

5.2.3.2 Étape d'éclatement de l'enrobage

Le taux critique de la perte de masse d'acier lors de l'éclatement du béton d'enrobage se traduit par (153)(155) :

$$\rho_{c2} = k\frac{c}{d}\rho_{c1} \ \text{(MPa)} \tag{5.25}$$

Où :

k : le coefficient d'ajustement dépendant de la condition de corrosion, pour la corrosion naturelle $k = 0.8 \div 1.0$.

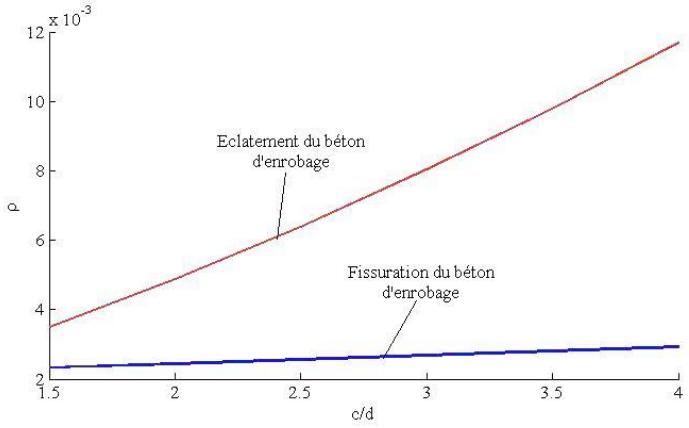


Figure 5. 3 Évolution du taux critique de la perte de masse d'acier en fonction de l'épaisseur relative du béton d'enrobage c/d ; $f_{bt} = 4\ MPa$, d=20mm

Selon les résultats représentés sur la Figure 5. 3, nous montrons que l'épaisseur relative du béton d'enrobage c/d ne change pas beaucoup avec le taux critique de perte d'acier pour les premières fissures du béton tandis que pour éclater une couche épaisse de béton d'enrobage le taux de perte de la masse d'acier doit être important.

L'expression (5.21) nous fournit une relation entre la pression exercée sur le béton d'enrobage et le courant de corrosion. Autrement dit la connaissance du courant de corrosion permet de prédire la rupture du béton d'enrobage. C'est pourquoi dans ce qui suit, nous allons montrer comment le courant de corrosion peut se calculer (voir paragraphe 5.2.5.1).

5.2.4 Temps requis pour l'apparition de la première fissure et l'éclatement de l'enrobage

La masse d'acier consommé (la perte de masse d'acier) est en général une fonction du courant de corrosion, en appliquant la loi de Faraday nous obtenons :

$$dM_{perte} = \frac{M_{Fe}\, i_{corr} A}{ZF} x\, 10^{-6}\, dt \tag{5.26}$$

Où :

dM_{pert} est la perte de masse de l'acier (g) ;

M_{Fe} est la masse molaire de l'acier M= 56 (g) ;

Z est la valence ionique de fer (Z = 2 pour $Fe(OH)_2$, $Z = 3$ pour $Fe(OH)_3$). Pour un mélange de $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$, Z=2.5.

F est la constante de Faraday, F= 96500 (C/mol).

A est la surface corrodée, sur 1cm de longueur $A = \frac{\pi d}{10}$ x 1 (cm^2)

dt est le temps de corrosion (s).

Le facteur 10^{-6} consiste à transformer ($\mu A/cm^2$) en (A/cm^2).

Comme nous avons supposé que la corrosion est répartie sur la longueur de la barre d'acier, nous considérons 1cm de longueur de la barre d'acier. Faisant l'intégrale de (5.26), nous pouvons obtenir la perte de masse d'acier en fonction du temps :

$$M_{perte} = \int_0^{M_{perte}} dM_{perte} = \int_0^{\Delta t} \frac{M_{Fe}\, i_{corr}\, \pi d/10}{ZF} \text{ x } 10^{-6}\, dt \text{ (g)} \tag{5.27}$$

Nous calculons la perte de masse d'acier sur une longueur de 1 cm. À partir de l'équation (5.17), ceci donne :

$$M_{perte} = \rho\, M_a = \rho \text{ x } \left(\frac{\pi (d/10)^2}{4}\, \rho_a\right) = 0.0616\, \rho d^2 \text{ (g)} \tag{5.28}$$

En combinant les équations (5.27) et (5.28), le taux de perte de masse se traduit par:

$$\rho = \frac{1}{0.0616\, d^2} \int_0^{\Delta t} \frac{M_{Fe}\, i_{corr}\, \pi d/10}{ZF} \text{ x } 10^{-6}\, dt = \frac{1.18\text{x}10^{-9}}{d} \int_0^{\Delta t} i_{corr} dt \tag{5.29}$$

Il est à noter que ρ_a est la masse volumique de l'acier, $\rho_a = 7.87$ (g/cm^3), i_{corr} est le courant de corrosion en ($\mu A/cm^2$), d est le diamètre de la barre d'acier en (mm) et t est le temps en (s). La valeur ρ dans l'équation (5.29) est comparée aux valeurs critiques de ρ dans les équations (5.24) et (5.25) pour trouver le temps effectif de la corrosion (durée de la phase de développement).

5.2.5 Modélisation du courant de corrosion

5.2.5.1 Choix du modèle de corrosion

Pour modéliser la corrosion des armatures d'une structure en béton armé dans un environnement agressif et en particulier un milieu salin, le courant ou le taux de corrosion est le paramètre le plus important pour prédire le développement de la rouille au niveau de l'interface acier / béton au cours du temps.

Plusieurs travaux ont été effectués pour déterminer le courant de corrosion dans une structure en se basant sur différentes approches, soit expérimentale en déterminant le courant de corrosion (essais de corrosion accélérée) (152)(156), soit numérique (150)(157)(158), soit statistiquement en produisant des essais avec différents types de béton dans différentes conditions (159)(160). Après une synthèse bibliographique (161) sur les modèles existants pour la prédiction du courant de corrosion, nous avons constaté que la plus part des modèles dépendent de plusieurs paramètres: formulation et les propriétés du béton, le degré d'humidité, la température, l'environnement (concentration des ions chlorure), l'épaisseur de l'enrobage.

Après une étude des modèles de corrosion trouvés dans la littérature, nous avons opté pour un modèle qui parait le plus adapté par rapport à l'attaque des ions chlorures et qui nous fournira facilement une information sur la prédiction de la corrosion. Il s'agit du modèle de Liu et Weyers (160). Ce modèle a la particularité de faire intervenir dans le calcul des paramètres de la corrosion la concentration en ions chlorures. C'est ainsi que se fait la liaison entre les phases d'incubation et de développement de la corrosion.

Liu et Weyers ont développé un modèle empirique basé sur des analyses statistiques des résultats expérimentaux obtenus à partir d'un programme de 5 ans d'essais de corrosion accélérés sur 44 dalles craquelées de ponts (1180 x 1180 x 216 mm) avec une variation d'enrobages de 25 à 50 et 76 mm, w/b variant de 0,41 à 0,45 et des teneurs en ciment allant de 337 à 382 kg/m3. Ceci a été réalisé en faisant varier la quantité de NaCl mélangé au béton (0 à 7,2 kg/m3). Les spécimens ont été exposés aux conditions extérieures pendant la période d'essai. L'objectif était d'obtenir différents taux accélérés de corrosion, le courant de corrosion i_{corr} ont été déterminés en utilisant la technique « Linear Polarization Resistance » LPR.

Les auteurs ont montré que le processus dynamique à la corrosion de l'acier dans le béton en cours de service est une fonction de la teneur en chlorure, la température, la résistivité du de béton et le temps effectif de la corrosion.

Le résultat des analyses statistiques des résultats expérimentaux a permis d'établir la prédiction de i_{corr} dont l'expression est donnée par :

$$i_{corr} = \frac{1}{1.08} \exp\left[8.37 + 0.618 \ln(1.69\, C_{Cl}) - \frac{3034}{T} - 0.000105\, R_{be} + \frac{2.32}{t^{0.215}}\right] \quad (5.30)$$

i_{corr} : le courant de corrosion ($\mu A/cm^2$) ;

C_{Cl} : la concentration d'ions chlorures au niveau de la surface d'acier ($kg/m^3.\,solution$) ;

T : la température (K) ;

R_{be} : la résistance du béton d'enrobage (Ohm) ;

t : le temps effectif de la corrosion (ou alors durée de la phase de développement) (an).

Le courant de corrosion moyen I_{corr} pendant une journée peut se calculer comme suit :

$$I_{corr} = \frac{1}{T} \int_0^T i_{corr} dt \quad (5.31)$$

Avec T= 24h.

Connaissant le courant de corrosion moyen en fonction du temps, le taux de perte de masse d'acier se calcule par :

$$\rho = \frac{1.18x10^{-9}}{d} \int_0^{\Delta t} I_{corr} dt \quad (5.32)$$

5.2.5.2 Sensibilité du modèle de corrosion utilisé

Comme nous l'avons signalé précédemment, nous avons retenu le modèle empirique de Lui et Weyers (160) pour le calcul du courant de corrosion. Ce modèle permet de prendre en compte plusieurs paramètres tels que la concentration de chlorures au niveau de la surface de

corrosion, la température, la résistivité du béton d'enrobage et le temps. Nous allons établir la sensibilité de ce modèle vis-à-vis de ces principaux paramètres.

5.2.5.2.1 Effet de la concentration de chlorures

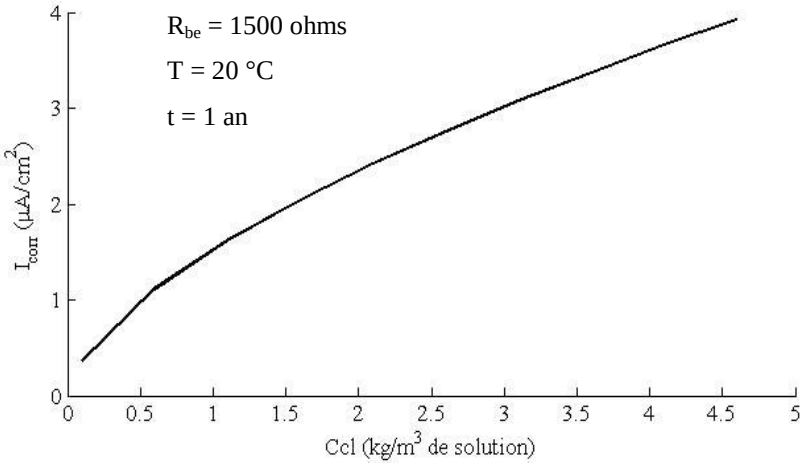


Figure 5. 4 Influence de la concentration de chlorures sur le courant de corrosion

La Figure 5. 4 met en évidence l'effet de concentration de chlorures sur le taux de corrosion. La concentration en chlorures au niveau de l'acier favorise la corrosion. Cette tendance résulte d'une augmentation de la conductivité électrique de béton en présence de chlorures. En plus, les ions chlorures peuvent s'associer aux ions ferriques pour former de produits solubles. Cela peut également accélérer le processus de corrosion.

5.2.5.2.2 Effet de la température

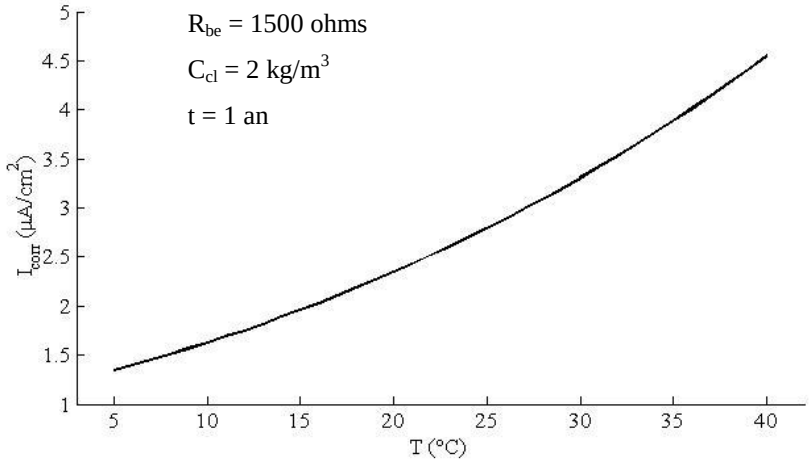


Figure 5. 5 Influence de la température sur le courant de corrosion

La température peut affecter les paramètres comme la résistivité du béton, la diffusion d'oxygène, nous avons fixé constants tous les autres paramètres pour montrer seulement l'évolution du courant de corrosion en fonction de la température. A travers la Figure 5. 5 nous remarquons une augmentation nette du courant de corrosion avec une augmentation de la température.

5.2.5.2.3 Effet de la résistivité du béton d'enrobage

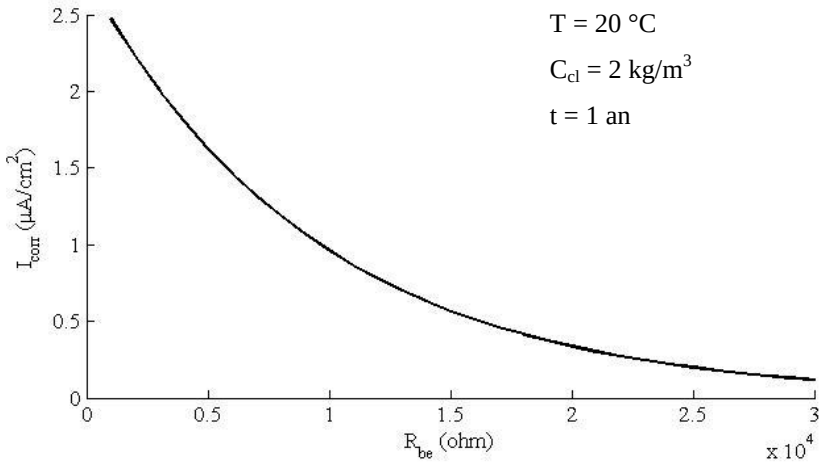


Figure 5. 6 Influence de la résistivité du béton d'enrobage sur le courant de corrosion

La résistivité du béton représente la capacité à empêcher les électrons de se déplacer. Par conséquent une résistivité importante fait baisser le taux de corrosion comme le montre la Figure 5. 6. La résistivité du béton dépend de la composition ionique de la solution interstitielle et l'état d'humidité du béton. Un béton saturé d'eau peut avoir une résistivité élevée de l'ordre 10^4 ohms. Autant dire que la résistivité du béton est liée au degré de saturation mais elle n'est pas un élément décisif pour la corrosion. En effet, le taux de corrosion reste faible à l'état sec ou l'état complètement humide du béton. Cela peut s'expliquer par le taux d'oxygène présent à la surface de l'acier pour déclencher les réactions cathodiques. Un béton sec favorise la diffusion d'oxygène de l'extérieur à l'intérieur du béton et entraine à la fois une diminution de la conductivité électrique. Pour un béton saturé d'eau, il possède une résistivité faible mais il empêche l'oxygène de se diffuser dans le béton.

5.2.5.2.4 Influence du temps effectif de corrosion

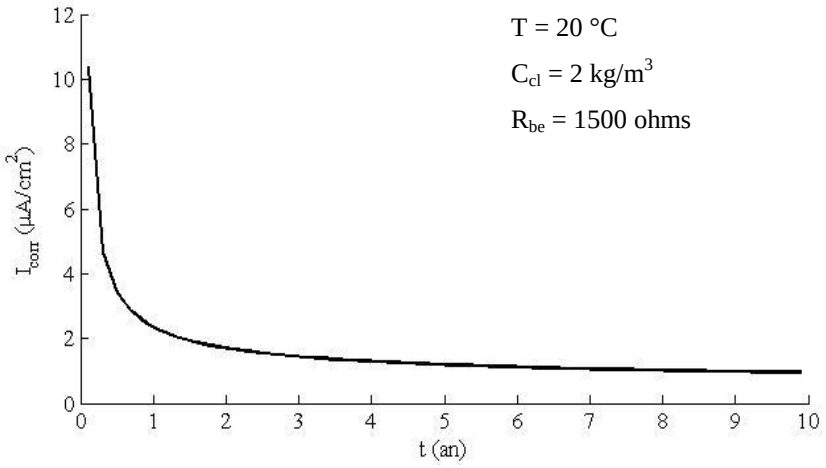


Figure 5. 7 Évolution du courant de corrosion en fonction du temps

La Figure 5. 7 montre l'évolution du courant de corrosion en fonction du temps effectif (durée de la phase de développement) obtenu avec le modèle de Liu et Weyers (160). On constate que la corrosion est réellement effective sur une période d'un an. Au-delà, la corrosion se stabilise. Ceci pourrait s'expliquer par la surface réactive de l'anode et de la cathode qui diminue avec le temps. En plus, la formation de la rouille empêcherait la diffusion des atomes de fer vers la surface de l'acier.

5.3 Détermination de la concentration critique

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre bibliographique, la corrosion des aciers se déclenche lorsque la concentration en chlorures en voisinage des armatures a atteint une valeur critique. En général, la concentration critique se détermine en se basant sur le rapport de concentration $[Cl^-]/[OH^-]$ (31,162,163) ou le taux de chlorures par rapport au liant utilisé (28,29,164–166). Il y a deux façons de définir la concentration critique en chlorures (32). Premièrement, le seuil de chlorures est la concentration à partir de laquelle la dépassivation est déclenchée. Mais du point de vue pratique la concentration critique en chlorures est celle qui commence à détériorer la barre d'acier de façon visible. En général, le deuxième seuil est supérieur au premier. L'utilisation du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ comme un critère de détermination du temps d'initiation de la corrosion reste contradictoire. Dans un travail de Page *et al*. (167), les auteurs ont montré que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ n'était pas un indice fiable. Ils ont réalisé une campagne expérimentale pour étudier l'influence de la fumée de

silice dans le béton. Ils ont montré que même si le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ a augmenté à cause d'un faible taux de chlorures liés et d'hydroxyde, cela n'était pas suffisant pour l'initiation de la corrosion. Tout cela peut s'expliquer par l'effet de la fumée de silice. Lorsque le béton contient des additions minérales, la microstructure change et devient plus fine. Ce qui fait diminuer la diffusion d'oxygène.

En plus, du point de vue pratique il est très difficile de déterminer la concentration de chlorures libres et d'hydroxyde dans la solution porale du béton. C'est pourquoi la teneur massique en chlorures totaux est préférée pour déterminer le seuil critique de chlorures à la corrosion. Dans notre étude nous avons retenu le critère du seuil critique de chlorures. Sandberg (166) a étudié des bétons avec les caractéristiques suivantes :

- Présence des additions minérales (cendre volante, laitier de haut-fourneau) ;
- Rapports eau/ciment allant de 0.3 à 0.75.

Comme les bétons testés dans ce travail de thèse sont similaires à ceux étudiés par Sandberg (166), nous avons alors retenu le critère traduit par l'équation et proposé par Sandberg :

$$C_{crt} = 0.004\ M_{liant} \tag{5.33}$$

Où :

C_{cl} est la teneur critique en chlorures totaux (g/g de liant) ;

M_{liant} est la masse du liant utilisé inclus les additions minérales.

Afin de faciliter les calculs par la suite, nous allons transformer l'unité de C_{cl} (g/g de liant) en C_{cl} (mol/kg de béton) comme suit :

$$C_{crt}\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg de béton}}\right) = \frac{\text{Masse de liant (g/m}^3\text{ béton)}}{\rho_{ap}\ \text{(kg/m}^3\text{ béton)}} \text{x} \frac{1}{35.5}\ C_{crt}\left(\frac{\text{g}}{\text{g de liant}}\right) \tag{5.34}$$

Selon la composition des bétons mentionnés dans le chapitre 3. Nous avons calculé le seuil de chlorures lié à l'initiation de corrosion des aciers.

Tableau 5. 1 Concentration critique en chlorure selon le critère de Sandberg (166)

Béton	Réf	L30	L75	CV30
$C_{crt}\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg de béton}}\right)$	0.015	0.016	0.020	0.017

D'après le Tableau 5. 1, nous remarquons que la présence d'additions minérales comme la cendre volante, le laitier de haut-fourneau n'affectent que très légèrement la concentration critique en chlorures.

5.4 Simulation numérique des paramètres de durabilité

L'échantillon de béton utilisé dans les simulations est de 100 mm d'épaisseur contenant une barre d'acier de 20 mm de diamètre avec un enrobage de 50mm.

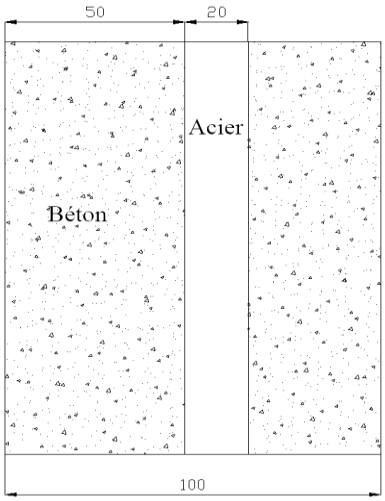


Figure 5. 8 Échantillon considéré pour la simulation des grandeurs de la corrosion

5.4.1 Couplage de la corrosion avec le transfert de chlorures

Dans la Figure 5. 9, nous avons synthétisé l'organigramme traduisant le couplage entre transfert d'ions chlorures (phase d'incubation) et les conséquences de la corrosion (phase de développement). Le couplage se fait à travers l'équation (5.30).

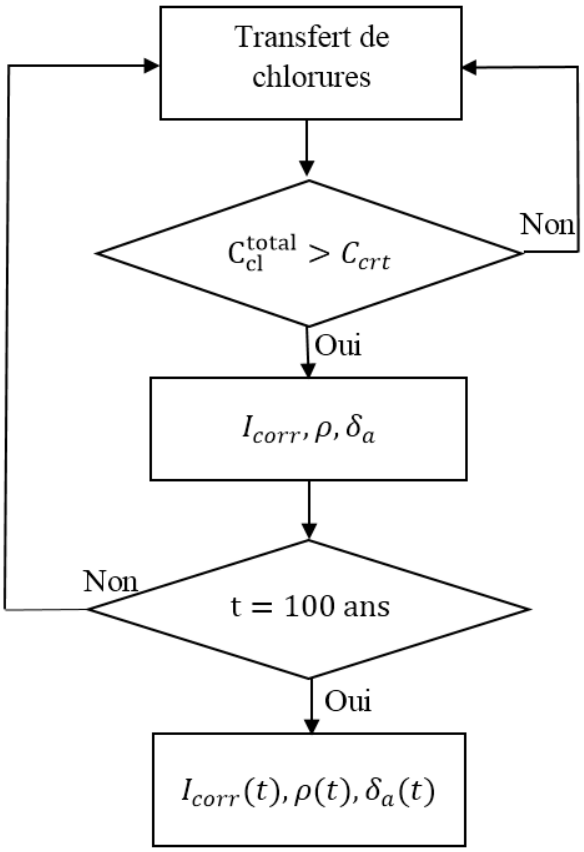


Figure 5. 9 Organigramme suivi pour la détermination des paramètres de la corrosion

Les étapes de la simulation sont résumées comme suit :

- Détermination des paramètres d'entrée (géométrie et propriété du matériau, concentration critique, conditions initiales et conditions aux limites).
- Quantification de la concentration de chlorure au niveau de la barre d'acier et le comparer avec concentration critique (Tableau 5. 1). C'est dans cette étape que nous utilisons le modèle établi dans le chapitre 2.
- Si la concentration dépasse le seuil, on trace le profil de I_{corr} en fonction du temps (équation (5.30)).
- Déterminer le taux de perte de la masse d'acier en fonction du temps (équation (5.29).
- Confronter le taux de perte de la masse d'acier avec les taux critiques calculés selon les équations (5.24) et (5.25). Estimer les temps Δt_1 et Δt_2 requis respectivement pour l'apparition des premières fissures et l'éclatement du béton d'enrobage.

La corrosion est bien couplée avec le transfert de chlorures selon l'expression (5.30). Les paramètres et les entrées du modèle liés à la corrosion figurent dans les tableaux (Tableau 5.

2) et (Tableau 5. 3). D'autres paramètres ont été présentés dans la partie de transfert ionique (chapitre 4).

5.4.1.1 Paramètre d'entrée

Les paramètres d'entrée sont résumés dans le tableau 5.2.

Tableau 5. 2 Résistance à la traction des bétons considérés

Béton	Référence	L30	L75	CV30
f_{bt} (MPa)	4.1	4.2	4.2	4.2

5.4.1.2 Constantes

Les différentes constantes intervenant dans le modèle de corrosion sont synthétisées dans le Tableau 5. 3.

Tableau 5. 3 Constantes du modèle de corrosion

d (mm)	20	Supposé
c (mm)	50	Supposé
E_b (GPa)	27	Liu et Weyers 1998 (160)
ϑ_b	0.2	Liu et Weyers 1998 (160)
φ	1	Liu et Weyers 1998 (160)
E_{beff}(GPa)	9	Calculé
E_r (GPa)	120	Molina 1993 (30)
ϑ_r	0.49	Molina 1993 (30)
δ_0 (mm)	0.015	Maaddawy 2007 (168)
r_0 (mm)	5.015	Calculé
k	1.0	Liu et Weyers 1998 (160)
n	2.7	Liu et Weyers 1998 (160)
R_{be} (ohm)	1500	Liu et Weyers 1998 (160)

Dans les simulations qui vont suivre, nous allons montrer les effets de la double couche électrique, de la température et de l'état hydrique du matériau sur les paramètres de la corrosion. Les différentes simulations ont été réalisées sur une durée de 100 ans.

5.4.2 Effet de la DCE sur la corrosion

Pour montrer l'effet de double couche électrique, nous avons choisi d'étudier deux types de béton : béton de référence (Figure 5. 10) et béton L75 contenant 75% de laitier (Figure 5. 11). Pour rappel, le premier il s'agit d'un béton de référence fabriqué uniquement du ciment CEMI 52.5N. Quant au second, il présente des caractéristiques favorables au développement du phénomène de la DCE (potentiel Zeta et diamètres des pores).

La Figure 5. 10 montre qu'aucun effet de la DCE n'est enregistré pour le béton de référence. Effectivement ce béton ne possède pas de pores assez fins et non plus une valeur importante du potentiel Zeta.

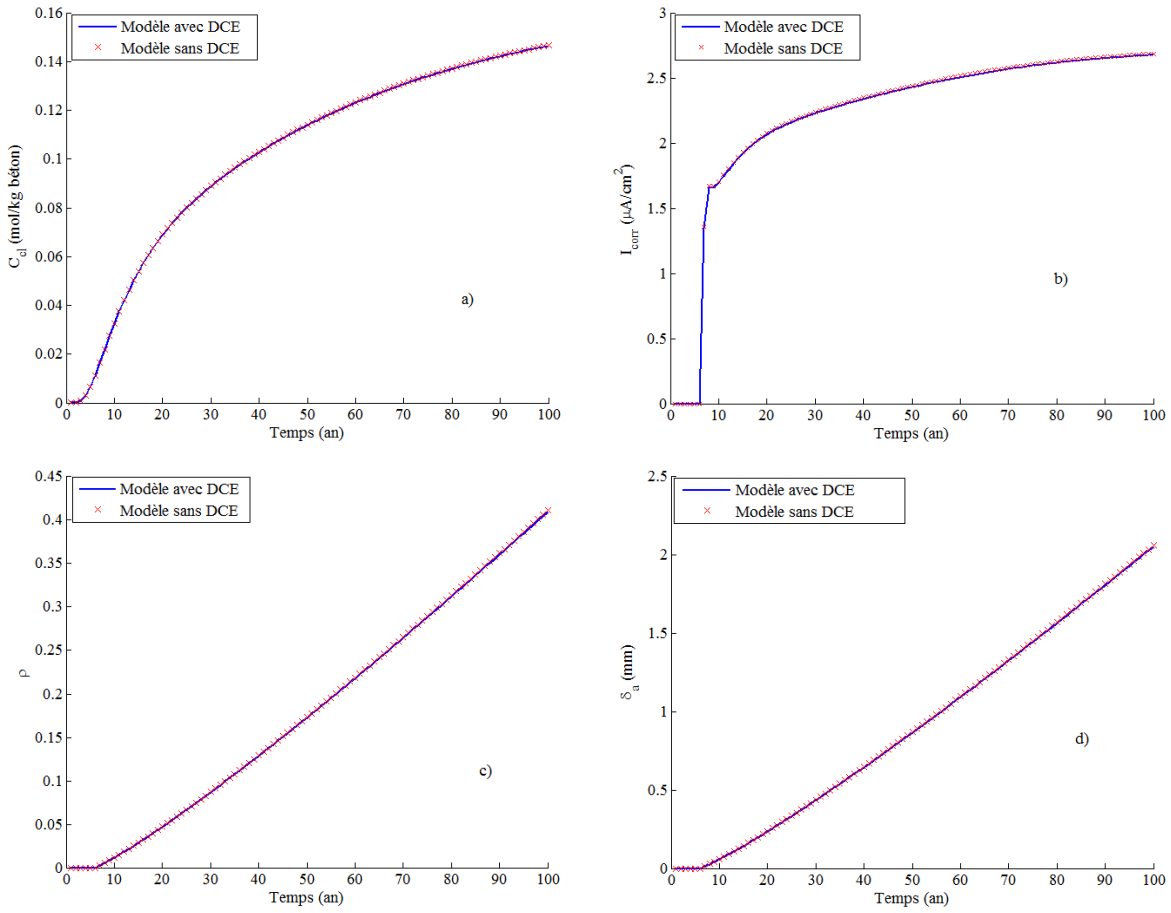


Figure 5. 10 Effet de DCE sur la corrosion pour le béton de référence ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

Contrairement aux résultats montrés sur la Figure 5. 10, la Figure 5. 11 présente le cas où l'effet de la DCE se manifeste. Trois cas ont été considérés, deux cas de DCE respectivement

avec un potentiel Zeta mesuré et un potentiel Zeta tiré de la littérature. Ces deux cas sont comparés au cas sans DCE.

Les temps d'initiation de la corrosion sont respectivement 28 ans, 27 ans et 22 ans. Ces différents résultats s'expliquent par les valeurs du coefficient $\Gamma_{\mp}$ qui traduisent l'effet de la DCE. Ce coefficient est supérieur à 1 dans le cas de potentiel Zeta positif, inférieur à 1 dans le cas contraire. Pour rappel ce coefficient prend la valeur unitaire dans le cas sans DCE (voir la Figure 4. 12, chapitre 4).

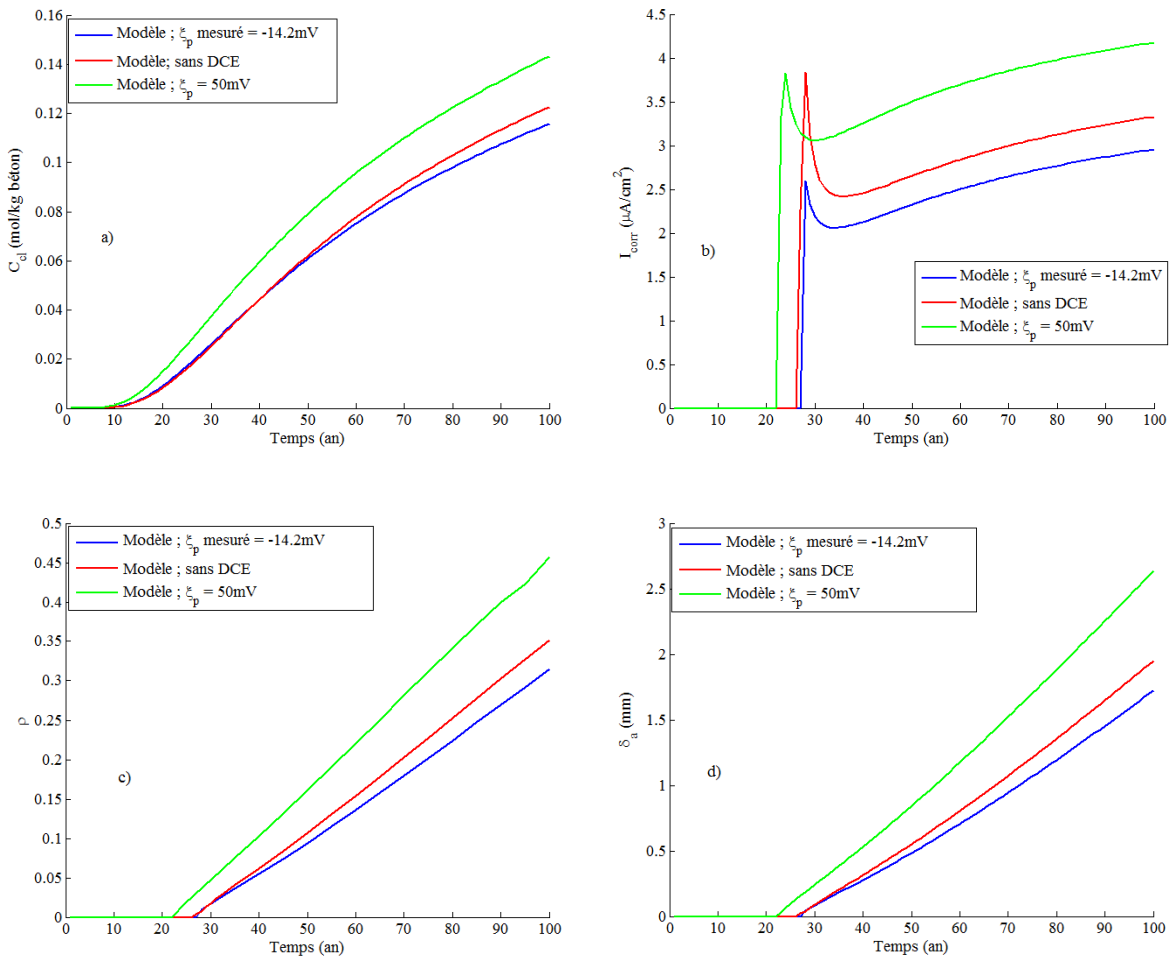


Figure 5. 11 Effet de DCE sur la corrosion pour le béton L75 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

5.4.3 Effet de la température sur la corrosion

Pour étudier l'effet de la température sur la corrosion des aciers dans les bétons, nous avons considéré le béton de référence et le béton CV30 contenant 30% de cendre volante (le moins performant des éco-bétons). L'évolution de la corrosion est étudiée pour deux cas de température. Le premier subit une température variable sinusoïdalement pendant une année. Le deuxième présente une température constante. À travers les deux figures (Figure 5. 12) et (Figure 5. 13), nous constatons que la variation de la température saisonnière ne montre aucun effet sur l'évolution de la corrosion quel que soit le béton considéré. Ce résultat peut s'expliquer par le cycle de température choisi qui n'induit pas de forte variation de température.

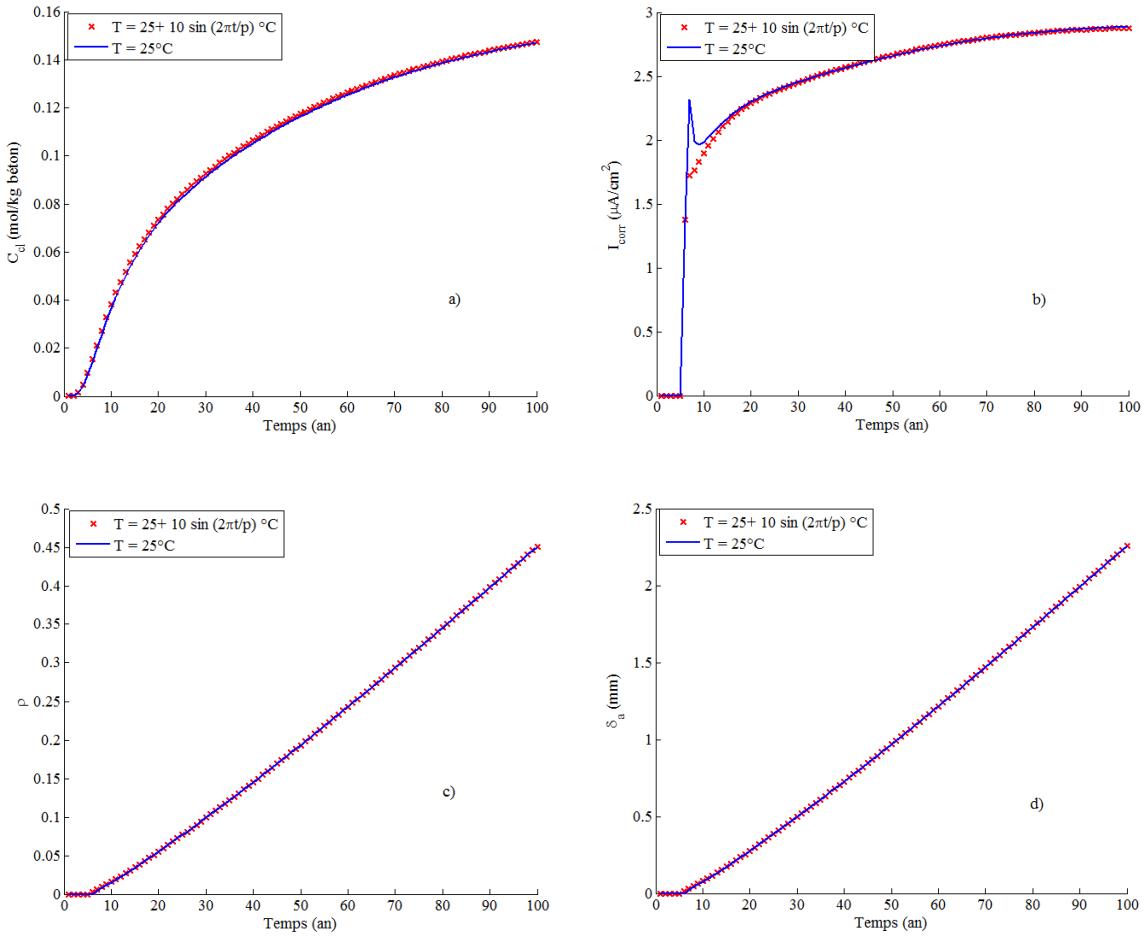


Figure 5. 12 Effet de la température sur la corrosion pour le béton de référence ;
a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ;
c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

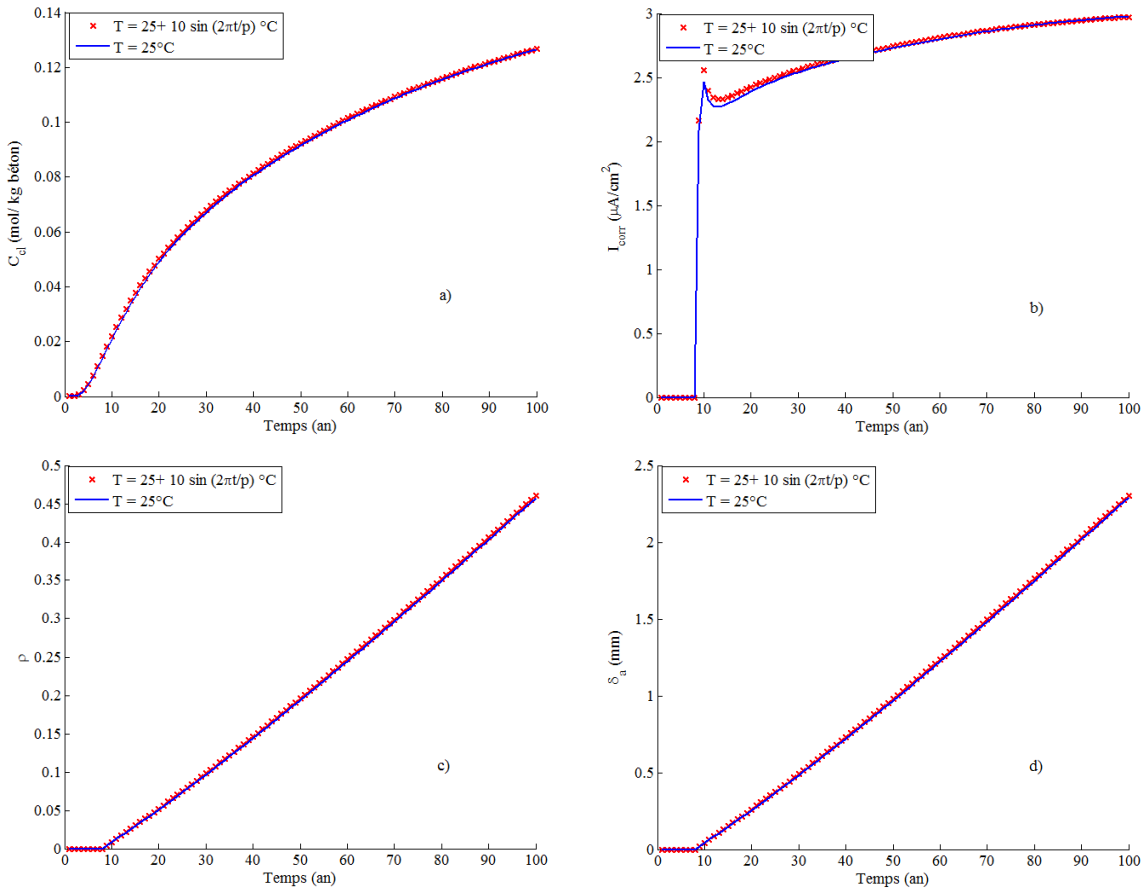


Figure 5. 13 Effet de la température sur la corrosion pour le béton CV30 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

5.4.4 Effet de l'état hydrique sur la corrosion

Pour simuler l'effet de l'état hydrique des matériaux sur l'évolution des paramètres de la corrosion, nous avons choisi de la faire sur le béton de référence et le CV30. Les résultats de simulations sont montrés dans les figures (5.14) et (5.15). Nous constatons un effet accélérateur de l'alternance des cycles d'humidification-séchage (cas insaturé) sur l'ensemble des grandeurs caractérisant la corrosion des aciers. Cet effet accélérateur est légèrement plus important dans le cas du béton de référence à cause du coefficient de diffusion plus grand que celui du béton CV30. L'inverse se produirait dans le cas béton L30 avec un pourcentage de laitier de 30%. Notons pour ces trois bétons l'effet de la DCE n'a aucune influence alors que

le béton L75 comme nous l'avons montré précédemment (voir Figure 5. 11), la présence de ce phénomène retarde le processus de corrosion.

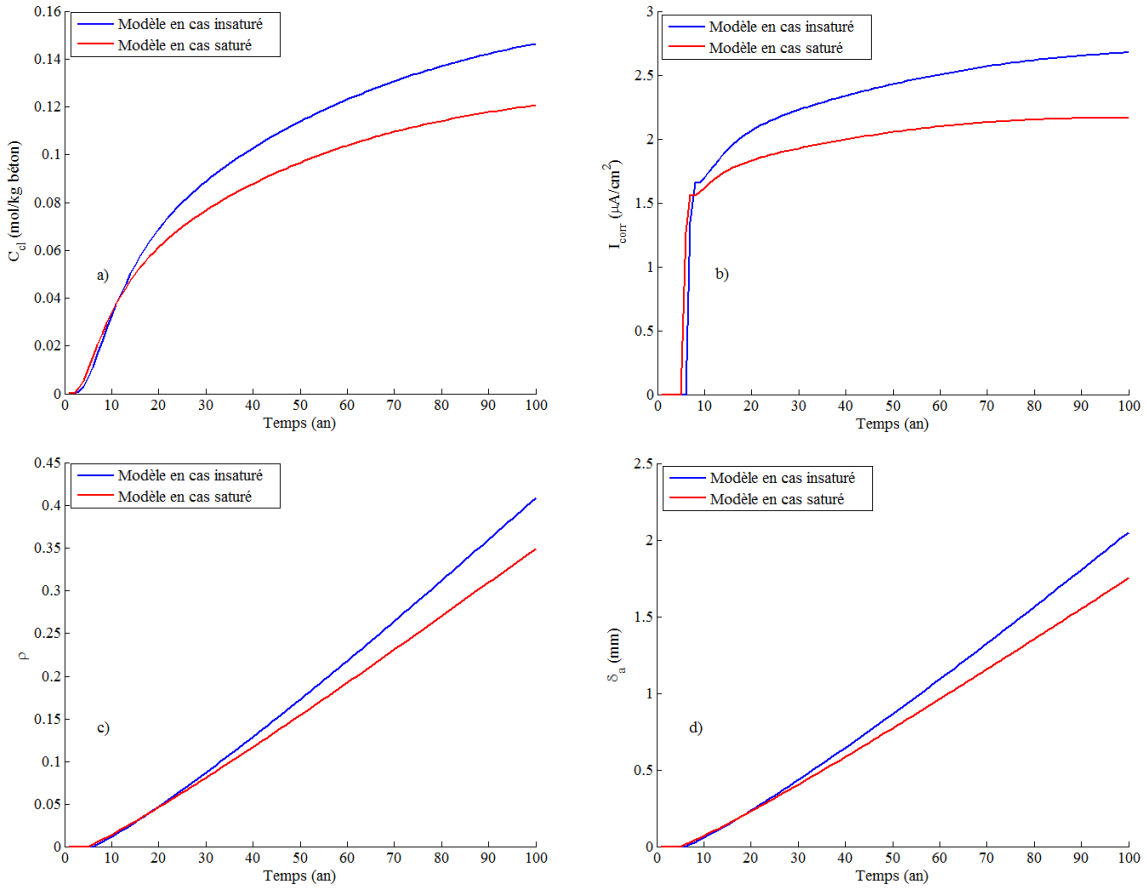


Figure 5. 14 Effet de l'état hydrique sur la corrosion pour le béton de référence ;
a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ;
c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

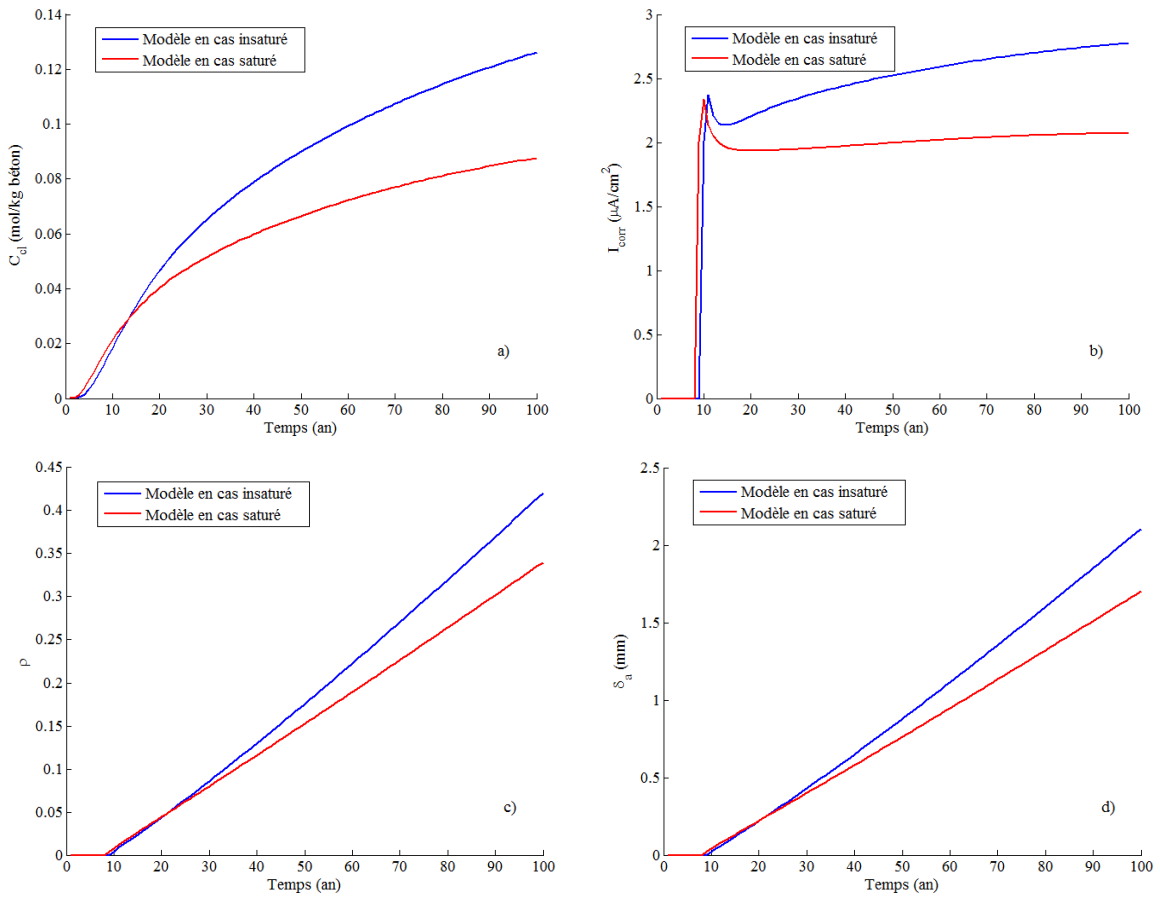


Figure 5. 15 Effet de l'état hydrique sur la corrosion pour le béton CV30 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

5.4.5 Comparaison du modèle complet avec la loi de Fick en vue d'une prédiction de la corrosion

Dans la pratique, les ingénieurs utilisent souvent la loi de Fick pour prédire la corrosion des aciers. Pourtant la loi de Fick ne traduit pas parfois les phénomènes complexes qui se produisent au sein d'un béton lors du transfert ionique tels que la convection, les interactions électrochimiques entre les ions dans la solution interstitielle et la DCE . Le but de l'étude qui va suivre est de comparer notre modèle établi dans le chapitre 2 et la loi de Fick et d'évaluer les conséquences sur la corrosion. Sur les figures (5.16) et (5.17), nous constatons que pour les trois bétons (référence, CV30 et L30) la loi de Fick sous-estime les grandeurs caractéristiques de la corrosion, notamment dans pour le béton L75. Ceci montre également l'effet accélérateur de l'alternance des cycles humidification-séchage. Ces résultats attendus

peuvent s'expliquer par l'utilisation de cette loi qui ne tient pas compte des moteurs de transfert autre que la diffusion.

Notons que pour le béton L75, un potentiel Zeta négatif donne un coefficient $\Gamma_{-} < 1$ d'où un temps d'initiation à la corrosion important (corrosion retardée). Ceci montre une fois de plus la sensibilité de notre modèle de transfert vis à vis du potentiel Zeta.

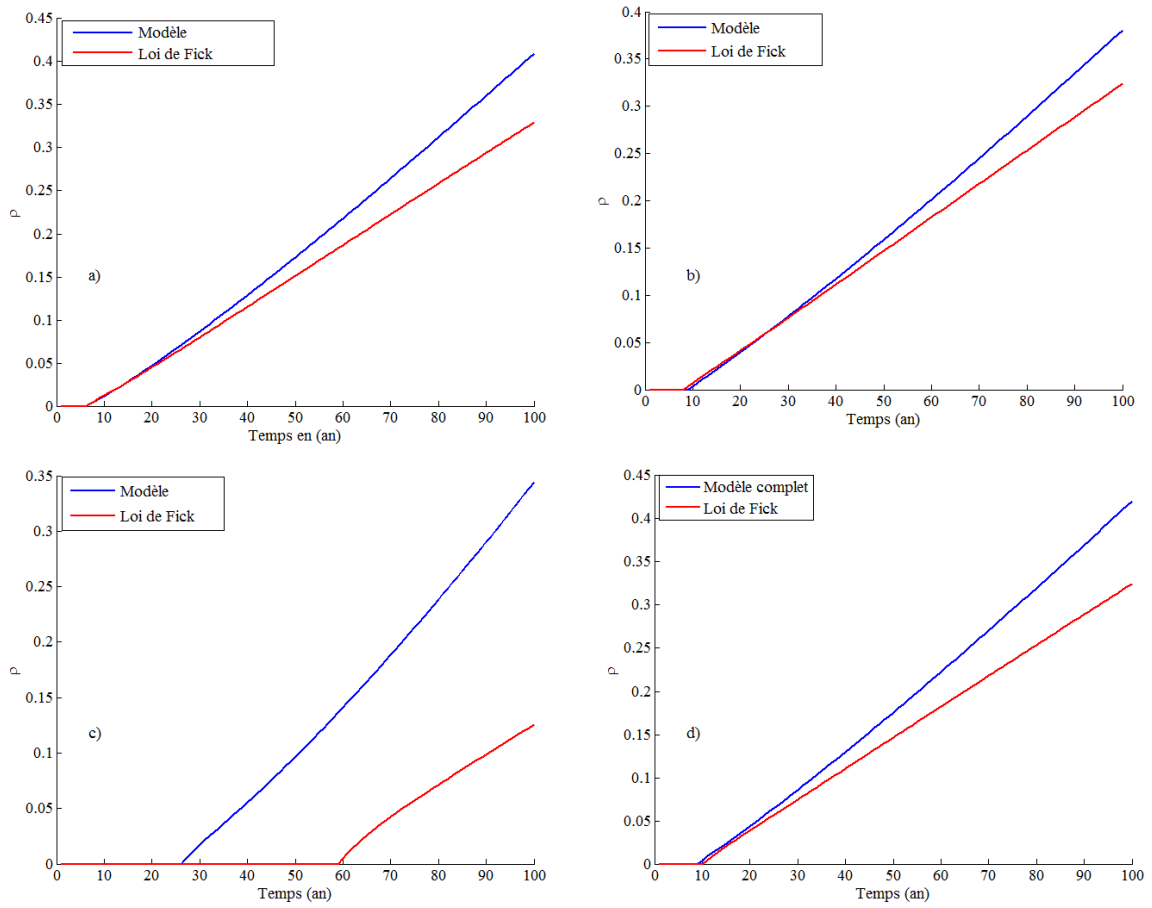


Figure 5. 16 Taux de la perte de masse de l'acier ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30

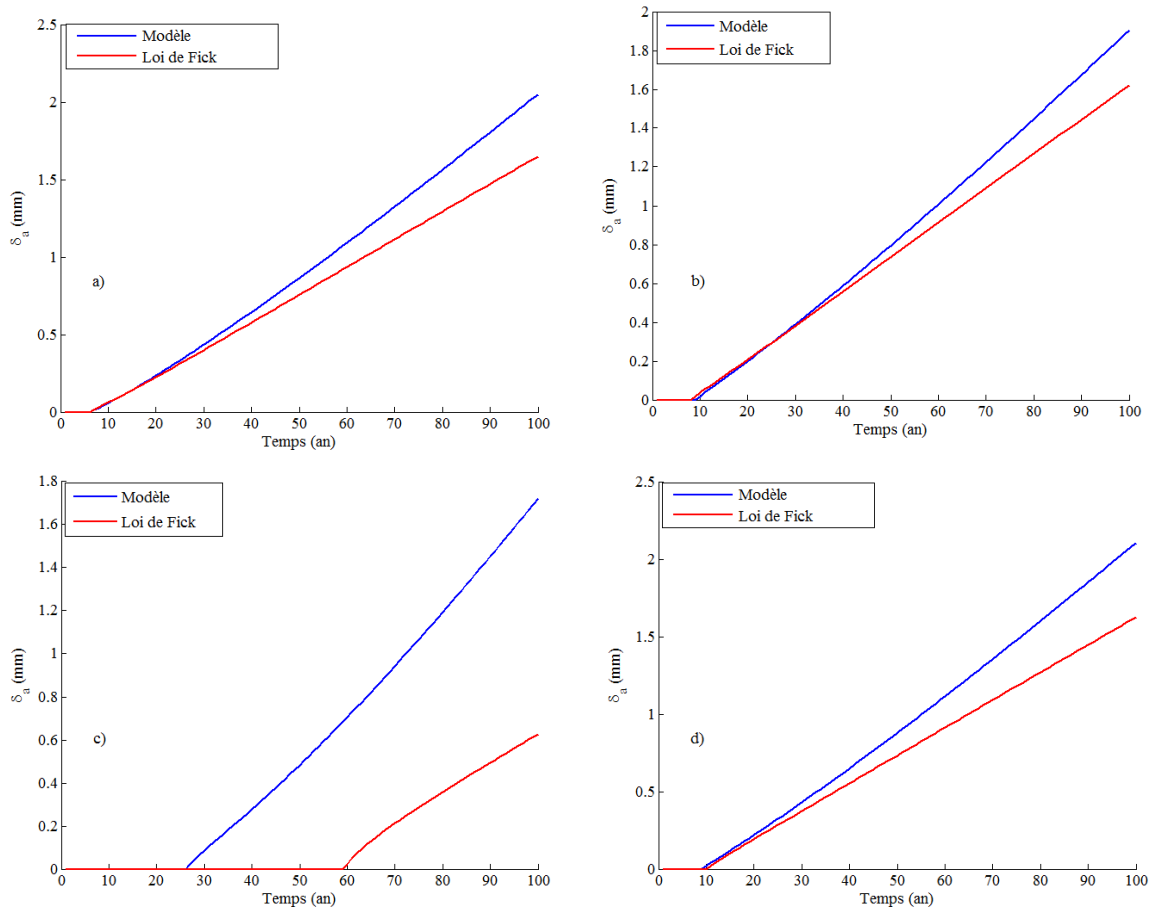


Figure 5. 17 Perte de section de l'acier ; a) Béton de référence ; b) Béton L30 ; c) Béton L75 ; d) Béton CV30

5.4.6 Sensibilité du modèle de transfert à la perméabilité à l'eau

La simulation de la Figure 5. 18 montre que l'augmentation de la perméabilité réduit la phase d'incubation vis-à-vis du transfert de chlorures. En effet, plus le béton est perméable plus les chlorures se déplacent plus rapidement vers l'intérieur de béton sous l'effet des cycles d'humidification-séchage. Par conséquent, la valeur critique d'ions chlorures au niveau de l'acier est atteinte plus vite, ce qui fait que la corrosion s'amorce plus rapidement.

En plus, en comparant les résultats du modèle complet à ceux de la loi de Fick nous remarquons qu'avec un béton ayant une forte perméabilité à l'eau liquide, l'application de la loi de Fick sous-estime la prédiction de la durée de vie des structures (Figure 5. 18).

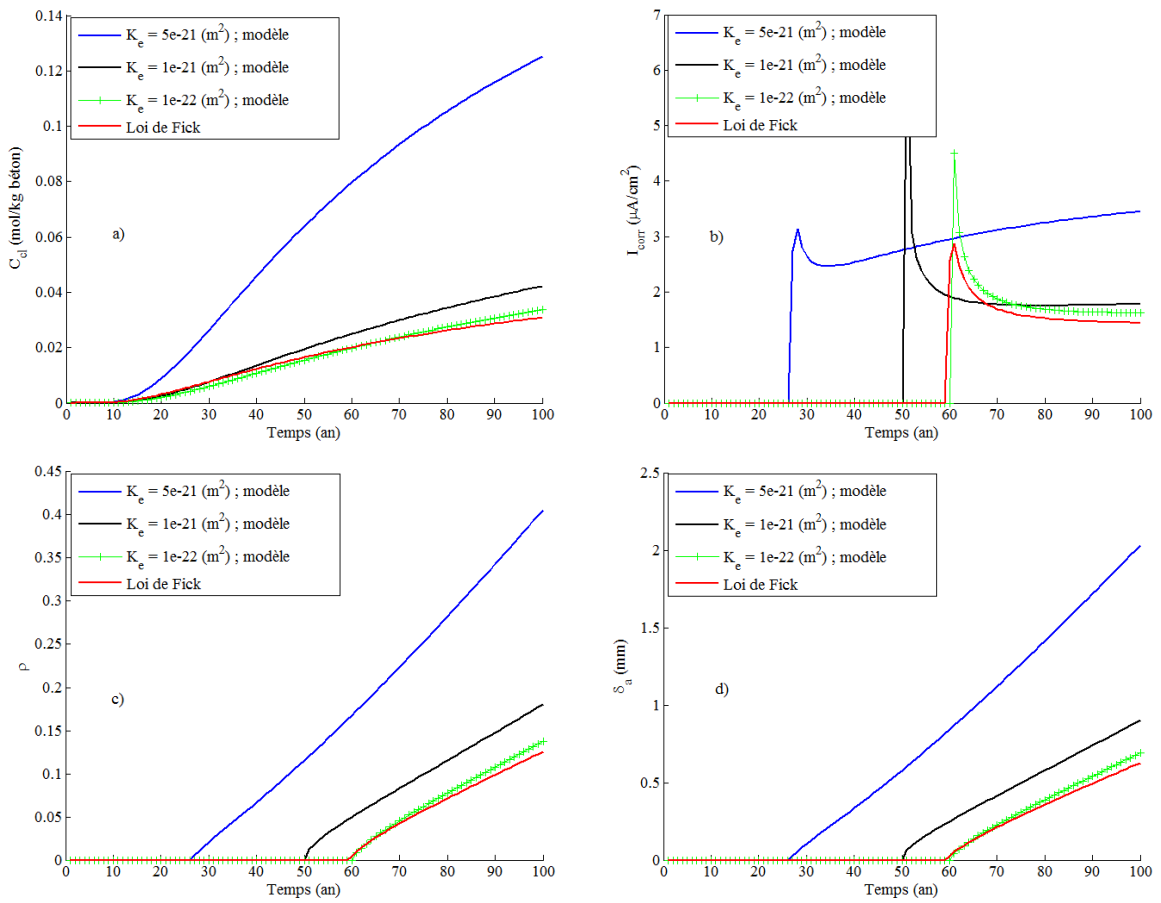


Figure 5. 18 Sensibilité du modèle de corrosion à la perméabilité à l'eau pour le béton L75 ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

À travers les résultats montrés dans la Figure 5. 17, nous avons trouvé que la durée de la phase d'incubation des bétons considérés est généralement faible sauf le béton L75. Notons que les simulations précédentes ont été obtenues avec les potentiel Zeta mesuré.

5.4.7 Estimation des temps requis pour la rupture du béton d'enrobage

Après avoir obtenu l'évolution du taux de la perte de masse d'acier, nous pouvons estimer les temps requis pour l'apparition des premières fissures et pour l'éclatement du béton d'enrobage en calculant les taux de perte de masse critique par les équations (5.24) et (5.25). Ces différentes durées ainsi que celle à la phase d'initiation de la corrosion (incubation) sont résumées dans le Tableau 5. 4.

Pour montrer la sensibilité du modèle vis-à-vis du coefficient de diffusion, nous avons réalisé les simulations avec les valeurs obtenues par les deux méthodes dosage à l'aval (voir Figure

5. 19) et par chronoampérométrie (voir Figure 5. 17). Nous constatons que les durées d'incubation sont plus importantes pour l'ensemble des bétons lorsque les coefficients de diffusion obtenus par dosage sont utilisés. Ceci montre que la moindre variation de ce coefficient peut induire des modifications dans la prédiction de la durée de vie des structures. D'où l'importance à accorder à la méthode de calcul du coefficient de diffusion. Rappelons (voir chapitre 3) que les valeurs des coefficients de diffusion obtenus par chronoampérométrie sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par dosage.

Concernant les temps requis pour l'apparition des fissures et l'éclatement du béton d'enrobage, ils sont sensiblement identiques pour l'ensemble des bétons sauf pour le béton L75 dont la concentration critique est la plus importante.

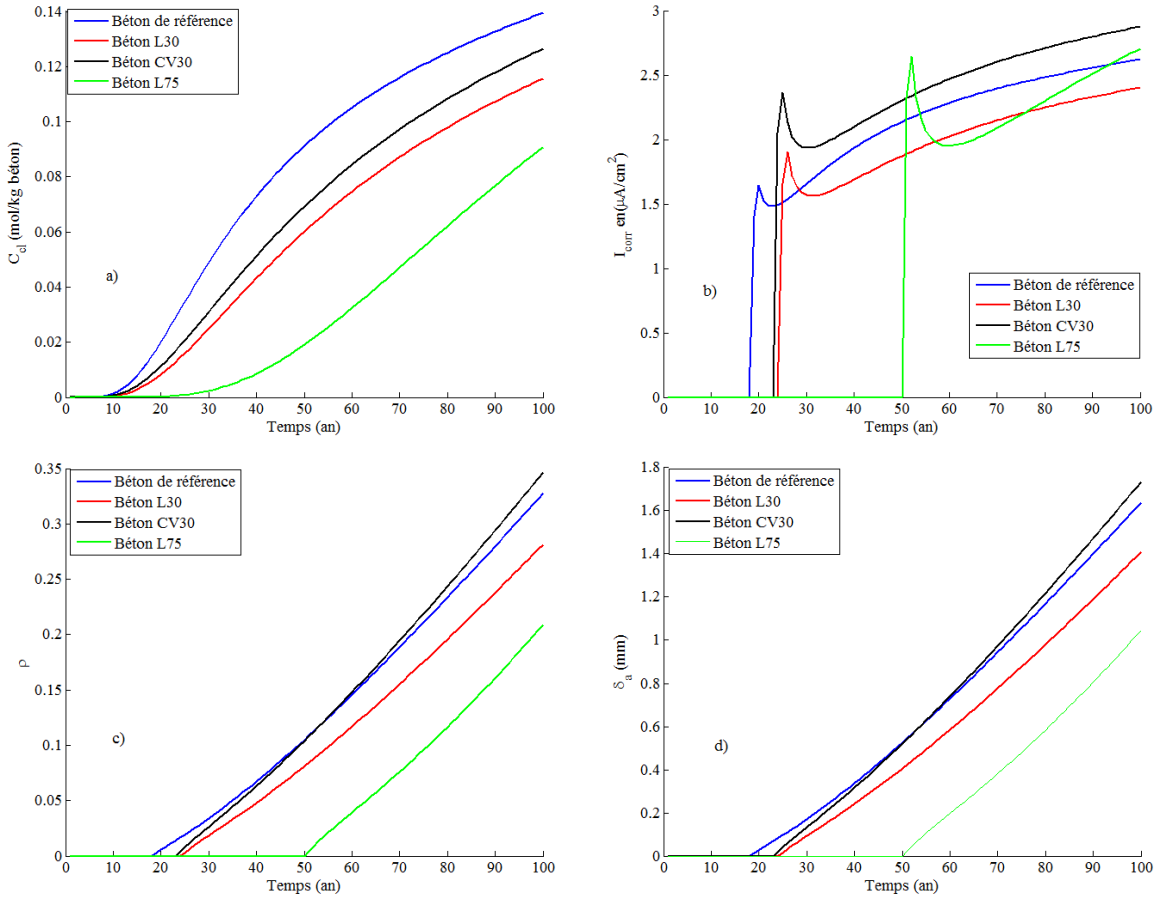


Figure 5. 19 Paramètres de la corrosion obtenus en utilisant les coefficients de diffusion de chlorures mesurés par la méthode de dosage à l'aval ; a) Concentration en chlorures au niveau de l'acier ; b) Courant de corrosion ; c) Taux de la perte de masse d'acier ; d) Perte de section de la barre d'acier

Tableau 5. 4 Temps requis pour la rupture du béton d'enrobage

Béton/ Paramètres	Phase d'incubation (an)		Temps effectif de corrosion (an)			
	Chrono ampérométrie	Dosage	Chronoampérométrie		Dosage	
			Fissuration	Éclatement	Fissuration	Éclatement
Béton de référence	6	18	1.03	2.30	1.00	2.30
Béton L30	9	24	0.77	1.78	0.85	1.97
Béton L75	27	50	0.62	1.48	0.60	1.45
Béton CV30	9	23	0.70	1.63	0.68	1.61

5.5 Conclusion

À travers ce chapitre nous avons abordé le couplage entre le transfert de chlorures avec l'initiation de la corrosion à long terme. Ce couplage est mis en évidence en s'appuyant sur les travaux de Liu et Weyers pour la partie corrosion qui fait intervenir la concentration en ions chlorures. C'est à travers cette grandeur que le couplage entre le modèle de transfert établi dans le chapitre 2 et les paramètres de la corrosion (I_{corr}, perte de section d'acier…) est réalisé. Les différentes simulations présentées dans ce chapitre ont permis d'identifier les points suivant :

- L'effet de la double couche électrique (DCE) sur la corrosion se manifeste dans essentiellement dans les matériaux constitués de pores fins ($\leq$ 3nm) et des potentiels négatifs ou positifs au-delà de 25mV en valeur absolue.
- La corrosion des aciers est très liée à l'état hydrique des matériaux. Quand ces derniers sont dans un état insaturé et le matériau est perméable à l'eau, le temps d'initiation de la corrosion est raccourci. Ceci confirme l'effet accélérateur de l'alternance des cycles d'humidification-séchage.
- La prédiction de la durée est très sensible au coefficient de diffusion d'ions chlorures. La moindre variation de ce paramètre induit des modifications de la durée d'incubation.
- L'utilisation de la loi de Fick induit une sous-estimation des grandeurs caractéristiques de la corrosion dans certains cas de bétons, surtout dans le cas du béton très perméable à l'eau liquide. Ceci est dû à la non prise en compte par cette loi des autres phénomènes de transfert autre que la diffusion.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Le transfert d'ions chlorures dans les milieux cimentaires insaturés est un sujet complexe. Car dans une telle situation ce transfert est gouverné par de multiples phénomènes qui se produisent simultanément tels que le transfert d'humidité, transfert de chaleur. L'objectif général de notre travail de thèse est d'établir un modèle traduisant le transfert d'ions chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés dont l'originalité est identifiée après l'analyse des principaux modèles de la littérature réalisée dans le chapitre bibliographique. Cette originalité consiste à considérer :

- l'effet de la double couche électrique dans le transfert d'ions chlorures en milieux insaturés.
- la prise en compte de l'effet d'hystérésis lors de cycles d'humidification – séchage.
- la prise en compte de l'effet du transfert de chaleur.
- le couplage entre transfert ionique et corrosion des aciers.

Nous avons dans un premier temps établi les équations de conservation de masse pour la phase liquide et la phase gazeuse sur un volume élémentaire représentatif à l'échelle microscopique d'un milieu poreux, en supposant constante la pression du mélange gazeux. Par la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne les équations traduisant le transfert d'humidité sont ensuite écrites à l'échelle macroscopique. Pour alléger le calcul numérique, les termes de perturbation (second ordre) ont été négligés.

Ensuite en partant de l'équation Nernst-Planck, l'équation de la conservation de la masse pour le transfert ionique a été écrite à l'échelle du pore (microscopique). C'est à ce stade que nous avons considéré le phénomène de la double couche électrique dans le transfert ionique. Le passage de l'échelle du pore à l'échelle macroscopique sur un volume élémentaire représentatif a été réalisé également par la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne. Ce changement d'échelle fait apparaitre deux paramètres : les coefficients $\Gamma_{\mp}$ qui traduisent l'effet de la double couche électrique et la teneur en eau qui traduit le couplage hydro-ionique. Les coefficients $\Gamma_{\mp}$ dépendent des propriétés du pore comme sa taille du et le potentiel de

surface des pores (potentiel Zeta). Nous avons montré que l'effet de la DCE peut modifier le flux ionique selon les propriétés du matériau et le signe de l'ion considérés.

Nous avons aussi introduit l'effet de la température en supposant la domination de la conduction thermique dans le transfert de chaleur. L'apparition du gradient de la température et la température elle-même dans l'équation de transfert ionique et d'humidité représentent le couplage hydrique-thermique-ionique.

Dans la deuxième étape, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation des matériaux cimentaires pour quantifier certains paramètres d'entrée du modèle couplé. Cette caractérisation expérimentale est réalisée sur un béton de béton de référence fabriqué à base d'un CEMI 52.5N et des éco-bétons contenant du laitier (30% et 75%) et des cendres volantes (30%).

La mesure de la perméabilité au gaz a été réalisée en se basant sur la loi de Darcy appliquée à un écoulement laminaire d'un fluide compressif comme le gaz. Les résultats montrent que les bétons testés possèdent le même ordre de grandeur de la perméabilité au gaz (10^{-16} m^2) ce qui est conforme aux résultats de la littérature.

La mesure du coefficient de diffusion d'ions chlorures a été effectuée avec l'essai d'électrodiffusion développé au LaSIE. Nous avons utilisé deux méthodes de mesure, il s'agit de la méthode de dosage à l'aval en régime stationnaire, et la méthode chronoampérométrique également en régime stationnaire. Les résultats obtenus montrent que les coefficients de diffusion obtenus par la méthode de dosage à l'aval sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par chronoampérométrie. Ces différences s'expliqueraient par la prise en compte de la méthode chronoampérométrique des caractéristiques telles que le potentiel de surface « Zeta » et le diamètre du pore. Ces deux paramètres sont négligés par la loi de Fick.

Nous avons remarqué également que l'augmentation du taux de substitution du ciment par l'addition minérale diminue le coefficient de diffusion de chlorures. En effet, ces additions induisent une étroitesse du réseau porale.

Les courbes sorption – désorption ont été déterminées au laboratoire avec l'aide de l'appareil « Belsorp ». Ces courbes ont montré l'existence de l'effet d'hystérésis similaire à celui détecté avec la porosimétrie au mercure. Cet effet d'hystérésis a permis de distinguer la phase

d'humidification et la phase de séchage lors de l'étude de l'alternance des cycles au cours du transfert insaturé.

Le potentiel de surface Zeta a été mesuré avec l'aide de l'appareil Zetacad qui se base sur la mesure du potentiel d'écoulement d'un électrolyte. Les valeurs obtenues à l'issu des essais sur les quatre bétons sont négatives. La présence des additions minérales a légèrement augmenté le potentiel Zeta notamment sous l'effet du laitier. Ces valeurs restent conformes à celles rencontrées dans la littérature.

L'isotherme d'interaction chimique des quatre bétons a été réalisée avec la méthode recommandée par AFREM. En confrontant les courbes expérimentales à celles modélisées, nous avons trouvé que l'isotherme de type « Langmuir » traduit le mieux la capacité de fixation d'ions chlorures des quatre bétons testés.

Pour compléter la caractérisation des matériaux, le diamètre critique du pore a été déterminé à travers l'essai de porosimétrie au mercure. Les résultats montrent que le béton L75 contenant 75% de laitier possède les pores les plus fins dont le diamètre peut aller jusqu'à 3 nm.

Après avoir caractérisé les matériaux, nous avons ensuite simulé le profil d'ions chlorures lors de d'humidification, du séchage et durant les cycles d'humidification-séchage. L'objectif était d'étudier l'effet de la double couche électrique, d'hystérésis et de la température. Pour ces différentes phases, nous avons montré qu'avec des pores fins (de l'ordre du nm), lorsque le potentiel Zeta est positif (la couche diffuse négative), le flux de chlorures est amplifié. Ce résultat peut s'expliquer par la répartition des chlorures dans le pore. Les chlorures sont plus concentrés au voisinage de la surface du pore que dans le cœur de la solution porale. Ceci entraine une augmentation de la concentration moyenne en chlorures sur une section du pore. L'inverse se produit lorsque le potentiel Zeta est négatif.

Lors de la succession des cycles d'humidification-séchage, nous avons montré que les effets de la température et des hystérises induisent une augmentation de la concentration en chlorures essentiellement en surface de l'échantillon. C'est dans cette zone que la cinétique de séchage est modifiée.

L'influence de la perméabilité à l'eau a été étudiée, nous avons remarqué que le modèle est très sensible à ce paramètre pour une gamme de perméabilité supérieure à 10^{-21} (m^2), car en dessous de cette valeur, la convection est négligeable.

La validation du modèle dans le cas de situation de marnage a montré une évolution du profil de chlorures simulé proche de celui mesuré expérimentalement. Même si des écarts existent notamment en surface de l'échantillon, cette comparaison a permis de conclure sur l'intérêt de considérer l'hystérise enregistré lors des mesures des isothermes de sorption-désorption. En effet, en considérant l'hystérésis, les profils de chlorures simulés se rapprochent de ceux déterminés expérimentalement.

En vue de la prédiction de la durabilité des bétons, le couplage entre transfert ionique et le développement de la corrosion a été considéré. Le modèle de transfert ionique établi dans notre travail est utilisé pour quantifier l'évolution de la concentration en chlorures au niveau de la barre d'acier. Cette concentration est ensuite introduite dans un modèle de corrosion proposé par Liu et Weyers.

Les paramètres de la corrosion ont été quantifiés, il s'agit notamment de la durée d'incubation et de la perte de section d'acier, les temps requis pour l'apparition des premières fissures et pour l'éclatement du béton d'enrobage.

Nous avons montré que la DCE a un effet (raccourcissement de la durée d'incubation) pour des valeurs positives (environ 50mV). Toutefois, les valeurs obtenues expérimentalement sont insuffisantes pour déclencher cet effet.

Nous avons aussi confirmé que la prise en compte des cycles d'humidification séchage accélère le vieillissement des structures.

Enfin, nous avons montré que le couplage transfert-corrosion est très sensible aux valeurs du coefficient de diffusion d'ions chlorures. En effet, la moindre variation de ce paramètre induit des modifications dans la quantification de la durée d'incubation et la perte de section d'armature. Dans le cadre de notre travail, les valeurs des coefficients de diffusion obtenus par chronoampérométrie ont induit des durées d'incubation moins importantes et des réductions de section d'acier plus importantes que celles obtenus avec des coefficients de diffusion issus du dosage. Il est à noter que les temps requis pour l'apparition des premières fissures et pour l'éclatement du béton d'enrobage, sont indépendantes des valeurs du coefficient de diffusion considéré. Mais ces grandeurs restent sensibles à la concentration critique en chlorures.

Perspectives

Le travail réalisé dans cette thèse est complexe à cause de la multiplicité des phénomènes mis en jeu. Le modèle de transfert établi est confronté aux mesures expérimentales. Les premiers éléments de comparaison sont encourageants. Toutefois, un certain de nombre de perspectives d'amélioration sont envisageables sur plusieurs aspects.

Sur le plan de la modélisation :

- L'effet de la double couche électrique a été étudié dans un cas isotherme, il est souhaitable d'étudier ce phénomène dans le cas non isotherme.
- La microstructure considérée repose sur une géométrie simple. L'intégration d'une structure porale plus complexe avec des pores de différentes tailles permettra de rapprocher plus la structure porale réelle du béton.
- La considération des ions bivalents tels SO_4^{-2}-et Ca++ pourrait être intéressante. Les premiers peuvent être présents dans l'eau de mer et les derniers peuvent être liés à la lixiviation qui peut se produire lors du transfert ionique.

Sur le plan expérimental :

- Le potentiel Zeta est mesuré avec du broyat de béton, l'étape de concassage le béton peut générer une modification du potentiel de surface, il s'agit d'une méthode destructive. Il serait intéressant de mesurer le potentiel Zeta sur des échantillons de béton sain pour conserver toutes ses caractéristiques physico-chimiques. Mesurer le potentiel Zeta lors d'écoulement en haute pression, nous rapprochera davantage des conditions réelles.
- Afin de confirmer le modèle GDW, la vérification de l'isotherme sorption-désorption notamment en cours séchage, nécessite une validation expérimentale par les mesures de perte de masse.
- Nous avons montré que la perméabilité l'eau est un paramètre clé notamment pour le contrôle de la convection. Sa détermination expérimentale s'avère alors indispensable.
- Le simulateur de marnage que nous avons utilisé présente des limites comme le non contrôle de la température et l'humidité relative de l'ambiance. Pour arriver à cet objectif, Il serait possible de s'appuyer sur une enceinte de brouillard salin récemment acquise par laboratoire.

Sur le plan couplage corrosion-transfert

Le couplage du modèle de transfert avec la corrosion est réalisé en s'appuyant sur un modèle empirique permettant de quantifier la perte de section d'armature, la durée d'incubation. Il serait intéressant de se rapprocher de la communauté des physico-chimistes pour étudier les aspects de la corrosion de façon plus élaborée.

Annexe

Annexe A. 1 Fiche technique du ciment CEM I 52.5 N

LAFARGE CIMENTS
Usine de LA COURONNE

CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318
NF EN 196-10

Fiche produit technique

CE NF

N° de certificat CE : 0333-CPD-0802

• **Constituants et composition du ciment**

Principaux (%)				Secondaires (%)	Sulfate de calcium (%)		Additifs (%)		
Clinker			100		Gypse (Cherves)	5	Agent de mouture	CBA1115	0,02
C3S	66,7	C4AF	7,9				Agent réducteur Cr VI	Sulfate d'Etain	0,01
C3A	7,1	C2S	13,1						

• **Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	31,5	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	65,0	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	520				
Début de prise (min)	155	40		60	
Stabilité (mm)	1,0		10		10
Masse volumique (g/cm3)	3,11				
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	3400				
Q12h (J/g)	200				
Q41h (J/g)	325				
L*	58,5				

• **Caractéristiques chimiques (%)**

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO2	20,50		S-- <	0,05	0,20	Insolubles	0,50	5,00
Al2O3	4,50		Cl-	0,01	0,10	CO2	0,30	
Fe2O3	2,70		Perte au feu	1,00	5,00	CaO libre	0,60	
CaO	64,80		TiO2	0,30			Valeur usine moyenne	Coef var
MgO	1,50		MnO	0,04				
K2O	0,82		P2O5	0,18		Alcalins actifs	0,66	0,03
Na2O	0,12		Non dosé	ND		Na2OEq	0,66	
SO3	3,40	4,50						
Total : 99,922								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

▌: Caractéristique modifiée / fiche précédente **ND** : non dosé ***Révision N° : 17*** ***du 02/03/2009***

Annexe A. 2 Fiche technique du sable 0/4

TERMINAL SABLIER CHEVIRE

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

SAREMER
Juigné-les-Moutiers
Tél : 02.40.55.49.82
Fax : 02.40.55.49.83

Nom de la roche
Sable marin

XP P18 545
Article 10
Classification
code **A**

Granulat		
BPEPREFA	0	4
Semi concassé		

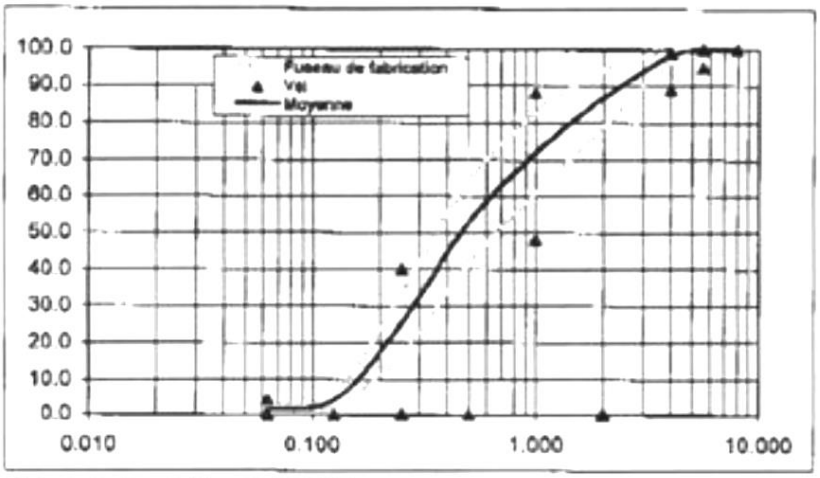
Norme
NF EN 12 620
NF EN 13 139

PARTIE NORMATIVE		fines						D	1.4*D	2*D				
TAMIS EN MM		0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	MF	CL-	SE	MVR
Etendue e		6		40		40		10			0.6			
Dispersion (U)		1	1	2	4	4	3	1	1	2	0.15		6	
Valeurs spécifiées	Vss	4.0		40.0		88.0		99.0	100.0	100.0	2.9			
	Vsi	0.0		0.0		48.0		89.0	95.0	100.0	2.3		65	
Ecart type	<e/3.3	1.8		12.1		12.1		3.0			0.2			

RESULTATS DU PRODUCTEUR

Résultats du producteur pour la période du 01/07/2007 au 31/12/2007

	fines						D		2*D				
TAMIS EN MM	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	MF	CL-	SE	MVR
Maximum	2.6	7.7	38.5	69.4	83.5	94.6	99.6	100.0	100.0	3.25	0.0188	93	2.60
Minimum	0.5	2.2	13.5	34.5	50.9	70.3	96.0	100.0	100.0	2.1	0.0025	66	2.46
Moyenne "producteur"	1.3	4.2	25.5	52.9	72.0	86.6	98.3	100.0	100.0	2.6	0.0110	83	2.55
Ecart type (s)	0.56	1.36	6.63	9.08	8.81	6.15	1.04	0.00	0.00	0.31	0.00	6.02	0.08
nb d'essais exploités	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	3



Autre caractéristiques		
Essais réalisés sur le sable brut		
	valeur	date
WA_{24}	0.60%	nov-07
S	0.041%	nov-07
AS	0.063%	nov-07
AR	Non Reactif	nov-07
alcalins solubles	0.0020%	nov-07
ImP	0	nov-07
PO	négatif	nov-07

Le responsable qualité
Anthony MICHEL

Date de fin de validité: 30/06/2008

Annexe A. 3 Fiche technique du gravillon 6/10

S.A.S. GOURRAUD
85600 BOUFFERE
Tél: 02-51-94-00-88 / Fax: 02-51-94-22-52

GRAVIER 6.3/10 CE

du 20/04/2007 au 19/10/2007

Producteur : **CARRIERE DE BELLEVUE**
Pétrographie : AMPHIBOLITE
Elaboration : CONCASSE

Utilisateur : **CENTRALE A BETON VENDEE BETON**

Partie contractuelle
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

6.3	10

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

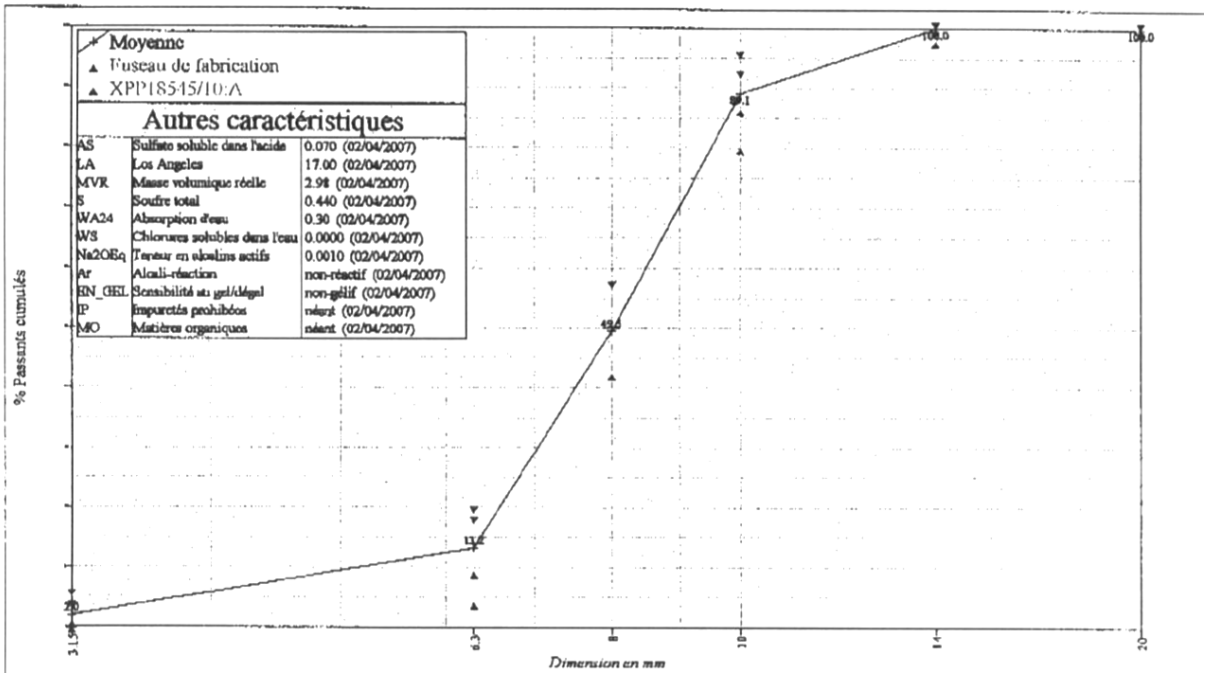
Code

A

	d/2	d		D	1.4D	2D			
	3.15	6.3	8	10	14	20	FI	W	f
Etendue e		15		15					
Incertitude U	1	5		5	1		4		0.3
V.S.S.+U	6	24		100			24.00		1.80
V.S.S.	5	19		95			20.00		1.50
V.S.I.		4		80	98	100			
V.S.I.-U		0.0		75	97				

Partie informative
Résultats de production

	du 02/05/07 au 16/10/07								
	3.15	6.3	8	10	14	20	FI	W	f
Maximum	4	19	58	92	100	100	18.82	4.9	0.98
Xf+1.25xEcart-types	3	17	57	92	100	100	17.79	4.0	0.71
Moyenne Xf	2	13	50	89	100	100	15.61	2.9	0.46
Xf-1.25xEcart-types	1	9	42	86	100	100	13.42	1.7	0.20
Minimum	1	8	37	83	100	100	13.00	1.1	0.16
Ecart-type	0.87	3.22	5.77	2.15	0.00	0.00	1.75	0.95	0.20
Nombre de résultats	25	25	25	25	25	25	9	25	25



Annexe A. 4 Fiche technique du gravillon 10/14

S.A.S. GOURRAUD
85600 BOUFFERE
Tél: 02-51-94-00-88 / Fax: 02-51-94-22-52

du 20/04/2007 au 19/10/2007

GRAVIER 10/14 CE

Producteur : **CARRIERE DE BELLEVUE**
Pétrographie : AMPHIBOLITE
Elaboration : CONCASSE

Utilisateur : **CENTRALE A BETON VENDEE BETON**

Partie contractuelle
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

10	14

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

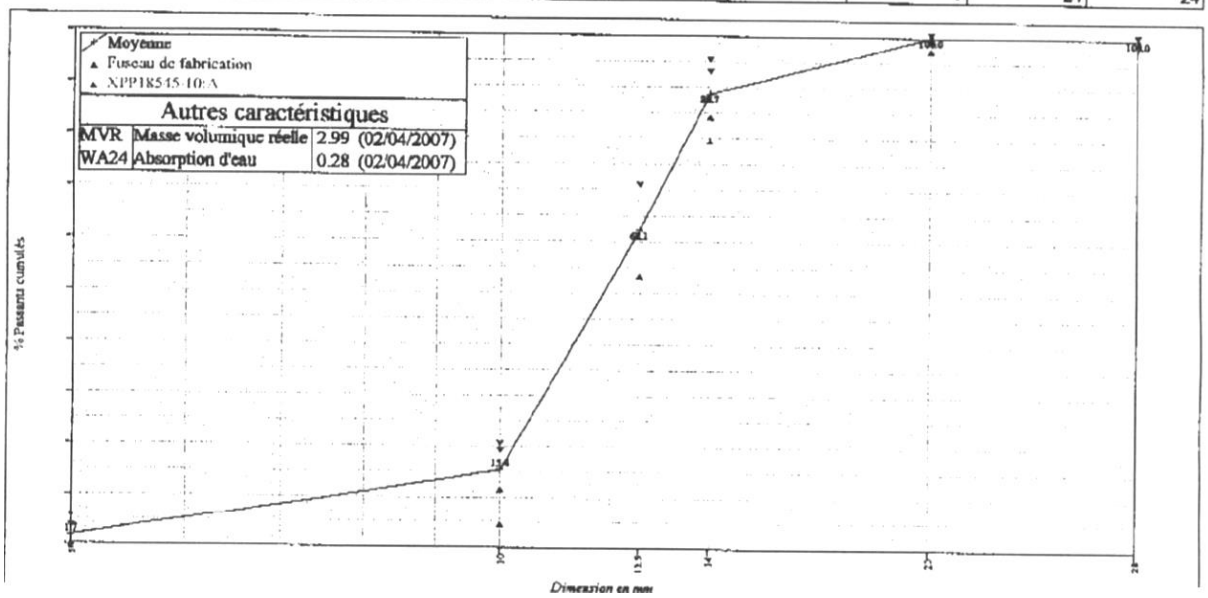
Code

A

	d/2	d		D	1.4D	2D			
	5	10	12.5	14	20	28	FI	W	f
Etendue e		15		15					
Incertitude U	1	5		5	1		4		0.3
V.S.S.+U	6	25		100			24.00		1.80
V.S.S.	5	20		95			20.00		1.50
V.S.I.		5		80	98	100			
V.S.I.-U		0.0		75	97				

Partie informative
Résultats de production

	du 02/05/07 au 16/10/07								
	5	10	12.5	14	20	28	FI	W	f
Maximum	4	20	71	94	100	100	14.78	3.1	0.72
Xf+1.29xEcart-types	3	19	70	93	100	100	15.18	2.8	0.49
Moyenne Xf	2	15	62	89	100	100	11.99	2.1	0.29
Xf-1.29xEcart-types	1	12	54	85	100	100	8.81	1.5	0.08
Minimum	0	10	44	80	100	100	7.55	1.3	0.06
Ecart-type	0.88	2.68	6.68	3.19	0.00	0.00	2.55	0.53	0.17
Nombre de résultats	24	24	24	24	24	24	6	24	24



Annexe A. 5 Fiche technique de la cendre volante

SURSCHISTE
Rue Aimé DUBOST
62670 MAZINGARBE
Tél : 03 21 45 73 73
Fax : 03 21 45 73 70
http://www.surschiste.com

REF Q : FTP

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

AFAQ ISO 9001 VERSION 2000

SILICOLINE®

CENDRES VOLANTES POUR BETON MORTIER ET COULIS
(ADDITION de type II)

Centrale : GARDANNE
Dénomination et Tranche : GARD 5
Produit : Cendres Volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon "houille" en Centrale Thermique

Suivi du produit selon les critères de la norme EN 450-1 + A1

Propriété	Fréquence minimale d'essai en période de disponibilité de produits	Norme d'essai utilisée	classe	Valeur
Finesse : (refus à 45 µm)	1/jour	EN 451-2 Tamisage humide NF X 11-640 Méthode Alpine	N	< 40 %
Masse volumique	1/mois	EN 196-6		+/-200 kg/m3
Indice d'activité 28 J	2/mois	EN 196-1		> 75 %
90 J	2/mois			> 85 %
Perte au feu	1/jour	EN 196-2	A	< 5 %
			B	2 à 7 %
			C	4 à 9 %
Teneur en chlorures	1/mois	EN 196-2		< 0,10 %
Teneur en SO3	1/mois	EN 196-2		< 3 %
Teneur en oxyde de calcium	1/mois	EN 196-2 - ICP - fluorescence x		< 10 %
Teneur en oxyde de calcium réactif	si oxyde de calcium > 10 %	EN 197-1:2000 § 3.1		< 10 %
Teneur en CaO libre	1 échantillon au 1/mois *	EN 451-1		< 1 % et < 2,5%
Stabilité	si CaO libre > 1%	EN 196-3		< 10 mm

* si les 10 derniers < 2,5% et si le charbon ne varie pas

CE N° CERTIFICATION CRIC 0968-CPD-V-105

FINESSE	CATEGORIE	N
PERTE AU FEU	CATEGORIE	B
MASSE VOLUMIQUE DECLAREE		2210 kg / m³
FINESSE DECLAREE refus à 45µm		35%

CARACTERISTIQUES DU PRODUIT valeurs fixées	période du : 01/02/2008 au 28/02/2009
	Valeurs
Teneur en chlorures (en %)	0,006
Teneur en SO3 (en %)	0,51
Teneur en CaO libre (en %)	0,63
Teneur en CaO T (en %)	5,38
Teneur en CaO réactif si CaO T > 10 %	-
SiO2-Al2O3-Fe2O3 en %	83,01
Stabilité (fait si CaOlibre >1%)	< 10 mm

Indices d'activité pour le calcul Coefficient k
(EN 206-1 § 5.2.5.2.2 - Règlement NF BPE chapitre 2.2.5.4 tableau 3)

en MPa	janv-08	fév-08	mars-08	avr-08	mai-08	juin-08	juil-08	août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
I 28	91,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	84,80
I 90	101,00	102,00	102,00	102,00	102,00	99,00	-					

Mises alcalines 28/04/08	ALCALINS			
	TOTAUX			NaOH Solubles 60g/l NaOH
	Na2O %	K2O %	Na2O équiv	
	0,15	0,65	0,576	0,0443

Annexe A. 6 Fiche technique du laitier de haut-fourneau

ECOCEM

07/02/2008

FICHE TECHNIQUE DU LAITIER MOULU ORCEM

I Définition

Le laitier moulu Orcem répond aux normes suivantes :
BS 6699 1992, "ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement"
ATG Guide d'agrément Technique Laitier de haut Fourneau Moulu LMA (Belgique)
BRL 9325 gemalen Gegranuleerde Hoogovenslak voor het gebruik als bindmiddel met Portlandcement in beton(Pays Bas)
NBN EN 15167-1, 2007 Laitier granulé de haut fourneau broyé pour bétons, mortiers et coulis. Définition, spécifications et critères de conformité

II Fabrication

Le Laitier moulu Orcem est séché et broyé à l'usine de Moerdijk (Pays Bas). Il est livré en vrac par camions.

III Composition chimique

La composition chimique centésimale moyenne du laitier Orcem de novembre 2007 est donnée dans le tableau ci-dessous

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3	Cl^-	S^{--}
33.3	12.5	0.4	41.5	7.0	0.5	0.9	0.5	0.3	0.2	0.06	1.0

IV Résistances mécaniques

Le laitier Orcem mélangé à deux ciments de référence CEM I 52.5 R et CEM I 42.5 R donne les résistances suivantes (essais en mortier 1/3 avec E/C = 0.5, selon la norme EN 196-1) :

CEM I	**CEM I seul**		**30 % LMA**		**50 % LMA**		**70 % LMA**	
	R 2 j	**R 28 j**	**R 2 j**	**R 28 j**	**R 2j**	**R 28 j**	**R 7j**	**R 28 j**
42.5 R	34	58	23	56	15	56	27	51
52.5 R	40	65	30	72	21	64	33	55

V Autres caractéristiques

Surface Blaine : 4500 cm^2/g
Masse volumique : 2.89 g/cm^3
Refus à 32 µ : 3 à 5%
Temps de début de prise 180 min (50% CEM I 52.5 R) et 200 min (50% CEM I 42.5 R)

Annexe A. 7 Fiche technique du superplastifiant

CHRYSO®Fluid Optima 206

Superplastifiant – Haut réducteur d'eau

Descriptif

CHRYSO®Fluid Optima 206 est un superplastifiant de nouvelle génération, à base de polycarboxylate modifié particulièrement recommandé pour le béton prêt à l'emploi et les chantiers de génie civil.

CHRYSO®Fluid Optima 206 est destiné à créer une forte réduction d'eau et/ou une augmentation de l'ouvrabilité du béton. Il permet de réaliser des bétons avec un long maintien d'ouvrabilité sans retard de prise préjudiciable. Ainsi **CHRYSO®Fluid Optima 206** peut être utilisé dans une gamme étendue de bétons.

CHRYSO®Fluid Optima 206 est particulièrement adapté à la formulation de bétons autoplaçants homogènes.

CHRYSO®Fluid Optima 206 est compatible avec la majorité des ciments.

Caractéristiques

- Nature : liquide
- Couleur : Brun- vert
- Densité : 1,05 ± 0,02
- pH : 7 ± 2
- Teneur en ions Cl^- : ≤ 0,1 %
- Na_2O équivalent : < 1,0 %
- Extrait sec (halogène) : 20,2 ± 1
- Extrait sec (EN 480-8) : 20,3 ± 1

Contidionnement

Vrac
Cubitainer
Fût plastique de 215 L
Tonnelet de 60 L

Conformité

CHRYSO®Fluid Optima 206 est un superplastifiant – haut réducteur d'eau qui satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site internet.

CHRYSO®Fluid Optima 206 est également conforme au référentiel de certification NF085, dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.

Adresse AFNOR – 11 avenue F. de Pressensé – 93571 Saint Denis La Plaine Cedex

Applications

Domaines d'application

- B.P.E.
- Ouvrages d'art
- B.H.P, B.T.H.P.
- Bétons plastiques à très fluides
- Bétons autoplaçants

Mode d'emploi

Plage de dosage : 0,3 à 3 kg pour 100 kg de ciment.

CHRYSO®Fluid Optima 206 doit être ajouté de préférence dans l'eau de gâchage.
Dans le cas d'un ajout différé sur le béton frais et dans un camion malaxeur, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse 1 min par m³ de béton (avec un minimum total de 6 min).

Selon les applications prévues, il est possible d'utiliser **CHRYSO®Fluid Optima 206** en synergie avec d'autres adjuvants **CHRYSO®**.

L'efficacité de **CHRYSO®Fluid Optima 206** doit être déterminée après des essais de convenance, prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton.

Précautions

Stocker à l'abri du gel.

En cas de gel, le produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.

Durée de vie : 9 mois.

ANNEXE B : Homogénéisation par prise de moyenne

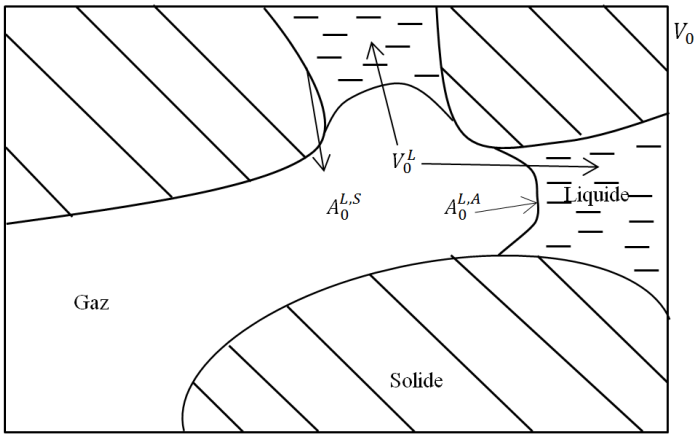


Figure A. 1 Un volume élémentaire représentatif (VER) tri-phasique

c_i est la concentration de l'espèce i dans le liquide, V_0 est le volume total du matériau, V_0^L est le volume du liquide dans V_0, $A_0^{L,S}$ est l'interface entre le solide et le liquide, $A_0^{L,A}$ est l'interface entre le liquide et le gaz.

La moyenne de la phase liquide :

$$< c_i > = \frac{1}{V_0} \int_{V_0^L} c_i dV \tag{B.1}$$

La moyenne intrinsèque de la phase liquide :

$$< c_i >^L = \frac{1}{V_0^L} \int_{V_0^L} c_i dV \tag{B.2}$$

On peut définir autrement la fraction volumique de la phase liquide (teneur en eau liquide) comme suit :

$$\theta = \frac{V_0^L}{V_0} \tag{B.3}$$

Considérant l'équation de conversation de masse sur un VER, on obtient :

$$\frac{1}{V_0}\int_{V_0^L}\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}dV + \mathrm{div}(j_i)\right)dV = 0 \tag{B.4}$$

En combinant avec la relation (B.2) et (B.3), l'équation (B.4) peut se réécrire :

$$\theta\frac{<\partial c_i>^L}{\partial t} + \theta < \mathrm{div}\,(j_i) >^L = 0 \tag{B.5}$$

La moyenne de phase de la dérivée temporelle moyenne de la concentration se calcule (169)(170) :

$$\theta\frac{<\partial c_i>^L}{\partial t} = \frac{\partial(\theta < c_i >^L)}{\partial t} - \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,S}} c_i\, u_{L,S}\,.\,n\,dA - \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,A}} c_i\, u_{L,A}\,.\,n\,dA \tag{B.6}$$

La moyenne de phase d'un gradient de la concentration (grandeur scalaire) est définie par :

$$< \mathrm{grad}\,(c_i) >^L = \tau\,\mathrm{grad} < c_i > + \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,S}} c_i\,.\,n\,dA + \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,A}} c_i\,.\,n\,dA \tag{B.7}$$

τ représente la tortuosité du milieu.

La moyenne de phase d'une divergence s'écrit :

$$< \mathrm{div}\,(U) >^L = \mathrm{div}\,(< U >^L) + \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,S}} U\,.\,n\,dA + \frac{1}{V_0^L}\int_{A_0^{L,A}} U\,.\,n\,dA \tag{B.8}$$

En supprimant tous les termes de perturbation, on a l'écriture l'équation de conservation de masse sur un VER :

$$\frac{\partial(\theta < c_i >^L)}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\theta < j_i >^L) = 0 \tag{B.9}$$

Bibliographie

1. Lausanne. CEB-Comité Euro du Béton, Durable Concrete Structures, bulletin 182. 1989.

2. NF EN 197-1. Ciment-Partie 1: Composition, spécification et critères de conformité des ciments courants. 2001.

3. Baron.J. , Sauterey.R. Le béton hydraulique. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris; 1981.

4. Brouwers HJH. The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. Cement and Concrete Research. 2004;34(9):1697‑1716.

5. Brouwers HJH. The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2. Cement and Concrete Research. 2005;35(10):1922‑1936.

6. Richardson IG. The nature of CSH in hardened cements. Cement and Concrete Research. 1999;29(8):1131‑47.

7. Jensen OM, Hansen PF. Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste. Cement and concrete research. 1999;29(4):567‑75.

8. NF EN 15167-2 (IDC P 18-512-2). 2006.

9. Memon AH, Radin SS, Zain MFM, Trottier J-F. Effects of mineral and chemical admixtures on high-strength concrete in seawater. Cement and Concrete Research. mars 2002;32(3):373‑377.

10. Papadakis VG. Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash. Cement and Concrete Research. nov 1999;29(11):1727‑1736.

11. Papadakis V., Tsimas S. Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design. Cement and Concrete Research. oct 2002;32(10):1525‑1532.

12. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science. juin 2010;36(3):327‑363.

13. Iyer R., Scott J. Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. Resources, Conservation and Recycling. mars 2001;31(3):217‑228.

14. Basu M, Pande M, Bhadoria PBS, Mahapatra SC. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. Progress in Natural Science. 10 oct 2009;19(10):1173‑1186.

15. Antiohos S, Tsimas S. Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems. Cement and Concrete Composites. févr 2005;27(2):171‑181.

16. Young JF. A review of pore structure of cement paste and concrete and its influence on permeability,. Permeability Concrete ACI SP 108-1. 1988;

17. Mehta, P.K. Concrete: structure, properties and materials. Prentice-Hall. 1986;PP 105‑169.

18. Aldea C-M, Young F, Wang K, Shah SP. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. Cement and Concrete Research. mars 2000;30(3):465‑472.

19. Marchand, J., Pigeon, M. Résistance du béton à l'écaillage dû au gel en présence de sels fondants - Une revue des récents développements dans le domaine,. Conférence RILEM : Béton - Du matériau à la structure, Arles, France,. 1996;pp. 179‑210.

20. Marchand, J., Pigeon, M., Bager, D., Talbot, C. Influence of chloride solution concentration on deicer salt scaling deterioration of concrete,. ACI Materials Journal,. 1999;Vol. 96, No 4,:pp. 429‑435.

21. Glasser FP, Kindness A, Stronach SA. Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. Cement and Concrete Research. 1999;29(6):861‑866.

22. Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. The AFm phase in Portland cement. Cement and Concrete Research. 2007;37(2):118‑130.

23. Zibara H. Binding of External chloride by cement pastes [PhD Thesis]. University of Toronto, Department of Building Materials; 2001.

24. Larsen CK. Chloride binding in concrete-effect of surrounding environment and concrete composition [PhD Thesis]. The Norwegian University of Science and Technology; 1998.

25. Anna V. Saetta, Roberto V. Scotta, and Renato V. Vitaliani. Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete. Materials Journal. 1993;90(5):441‑451.

26. Tang L, Nilsson L-O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. Cement and concrete research. 1993;23(2):247‑53.

27. Baroghel-Bouny V, Wang X, Thiery M, Saillio M, Barberon F. Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis. Cement and Concrete Research. sept 2012;42(9):1207‑1224.

28. Hope BB. Chloride corrosion threshold in concrete. ACI Materials Journal. août 1987;306‑14.

29. Thomas M. Chloride thresholds in marine concrete. Cement and Concrete Research. avr 1996;26(4):513‑519.

30. Molina. F.J, Alonso C, Andrade C. Cover cracking as a function of bar corrosion: Part II-numerical model. Materials and Structures. 1993;26:532‑548.

31. Gouda VK. Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel: I. Immersed in Alkaline Solutions. British Corrosion Journal. 1 sept 1970;5(5):198‑203.

32. Schiessl P, Raupach M. Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete. Proc 3rd Int Symp « Corrosion of Reinforcement in Concrete », Elsevier Applied Science, Wishaw, UK,. 1990;49‑58.

33. Pérez B M. Service life modeling of R.C. highway structures exposed to chlorides. [PhD Thesis]. [University of Toronto]; 1999.

34. Saetta A V, Scotta R. V, Vitaliani R. V. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. ACI Mater J. 1993;90(5):441‑51.

35. Ozaka Y, Fujiwara T, Akita H. A practical procedure for the analysis ofmoisture transfer within concrete due to drying. Magazine of Concrete Research. 1 janv 1997;49(179):129‑137.

36. Bazant, ZP, M.A, Werapol Thonguthai, SCE. Pore Pressure and Drying of Concrete at High Temperature. Journal of the Engineering Mechanics Division. 1978;Vol. 104(No. 5,):pp. 1059‑1079.

37. Brunauer S, Skalny J, Bodor E. Adsorption in nonporous solids. Journal of Colloid and Interface Science. août 1969;4(30):546‑52.

38. Xi Y, Bažant ZP, Jennings HM. Moisture diffusion in cementitious materials Adsorption isotherms. Advanced Cement Based Materials. nov 1994;1(6):248‑257.

39. Samson E, Marchand J. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials. Cement and Concrete Research. mars 2007;37(3):455‑468.

40. Samson E, Marchand J, Beaudoin JJ. Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique. Cement and Concrete Research. août 1999;29(8):1341‑1345.

41. Helfferich F. Ion exchange. USA: McGraw-Hill; 1961.

42. Pankow JF. Aquatic chemistry concepts. USA: Lewis Publishers; 1994;

43. Nguyen T. Q. Modélisation physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires [Thèse de doctorat]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées; 2007.

44. Truc O, Ollivier J-P, Nilsson L-O. Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test — MsDiff code. Cement and Concrete Research. oct 2000;30(10):1581‑1592.

45. Sleiman. H. Etude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés: Validation expérimentale sur bétons en situation de marnage [Thèse de doctorat]. Université de La Rochelle; 2008.

46. Ben Fraj .A. Transfert dans les bétons non saturés: Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique [Thèse de doctorat]. Université de Nantes; 2009.

47. Bonnet S. Influence du chlore sur le comportement à l'équilibre et sur les propriétés de transfert de matériaux du génie civil [Thèse du doctorat]. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Toulouse, FRANCE; 1997.

48. Hong K, Hooton RD. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. Cement and Concrete Research. sept 1999;29(9):1379‑1386.

49. Bastidas-Arteaga E, Chateauneuf A, Sánchez-Silva M, Bressolette P, Schoefs F. Influence of weather and global warming in chloride ingress into concrete: A stochastic approach. Structural Safety. juill 2010;32(4):238‑249.

50. Friedmann. H. Modélisation multi-espèces de l'électrodiffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment - Intégration de la double couche électrique [Thèse de doctorat]. Université de La Rochelle; 2003.

51. Friedmann H, Amiri O, Aït-Mokhtar A. Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials. Cement and Concrete Research. déc 2008;38(12):1394‑1400.

52. Hocine, T. Détermination expérimentale de la double couche électrique et étude de son influence sur le transfert des ions chlorure dans les matériaux cimentaires [Thèse de doctorat]. La Rochelle; 2009.

53. Henry DC. The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis. Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1931;Vol. 133, No. 821:pp. 106‑129.

54. Smoluchowski M vo. Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Barth, Leipzig, Germany: L.Gereatz; 1921.

55. Baroghel-Bouny V, Thiéry M, Wang X. Modelling of isothermal coupled moisture–ion transport in cementitious materials. Cement and Concrete Research. août 2011;41(8):828‑841.

56. Samson E, Marchand J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials. Computers & Structures. déc 2007;85(23–24):1740‑1756.

57. Wood BD, Valdés-Parada FJ. Volume averaging: Local and nonlocal closures using a Green's function approach. Advances in Water Resources. janv 2013;51:139‑167.

58. Dormieux L, Lemarchand E. Macroscopic Modeling of the Diffusive Transport: Contribution of Upscaling Techniques. Oil and Gas Science and Technology. 2000;55(1):15‑34.

59. Palit SR. Thermodynamic Interpretation of the Eötvös Constant. Nature. 23 juin 1956;177(4521):1180‑1180.

60. Moore, Walter J. The Physics and Chemistry of Surfaces. 1962;3rd ed. Prentice Hall.

61. Mickaël Thiery, Baroghel-Bouny V, Bourneton N, Villain G, Stéfani C. Modélisation du séchage des bétons. Revue Européenne de Génie Civil. 2007;11(5):541‑577.

62. Glasstone, S. Physical Chemistry. 2nd edn,. London; 1948.

63. Denbigh, K. The Principles of Chemical Equilibrium,. Cambridge Univ. Press, Cambridge; 1981.

64. Chen ZQ, Shi MH. Study of heat and moisture migration properties in porous building materials. Applied Thermal Engineering. janv 2005;25(1):61‑71.

65. Miyazako NN T. The diffusion and non-equilibrium thermodynamic equations of water vapour in soils under temperature gradients. Soil Science 128 (3). 1979;184‑188.

66. Schrefler, BA. Multiphase flow in deforming porous material. Interna- tional Journal for Numerical Methods in Engineering. 2004;60:27‑50.

67. Demirboğa R, Gül R. The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete. Cement and Concrete Research. mai 2003;33(5):723‑727.

68. Neville A.M. Properties of concrete. Book, Fourth edition. 2003.

69. Khan rshad A, Mitchell WDC, and Denis. Thermal Properties and Transient Thermal Analysis of Structural Members During Hydration. Materials Journal. 1998;95(3):293‑303.

70. Basheer L, Kropp J, Cleland DJ. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. Construction and Building Materials. mars 2001;15(2–3):93‑103.

71. Klinkenberg L. The permeability of porous media to liquids and gases, drilling and production practice,. American Petroleum Institute,. 1941;New York:pp. 200‑214.

72. Baroghel-Bouny V, Mainguy M, Lassabatere T, Coussy O. Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. Cement and Concrete Research. août 1999;29(8):1225‑1238.

73. Nyame BK, Illston JM. 7th International Symposium on the Chemistry of Cement Paris. 1980;Vol III:pp. VI‑181 ‑ VI‑186.

74. Genuchten M.V,. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soils Science of America Journal. 1980;Vol. 44:892‑898.

75. Mualem Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research. 1976;12(3):513‑522.

76. Ranaivomanana H, Verdier J, Sellier A, Bourbon X. Prediction of relative permeabilities and water vapor diffusion reduction factor for cement-based materials. Cement and Concrete Research. juin 2013;48:53‑63.

77. Wardeh G, Perrin B. Relative permeabilities of cement-based materials: Influence of the tortuosity function. Journal of Building Physics. 2006;30(1):39‑57.

78. Millington RJ. Gas diffusion in porous media. Science. 1959;130(3367):100‑102.

79. Mainguy M. Modélisation des Transferts Hydriques Isothermes en Milieu Poreux, Application au Séchage des Matériaux à Base de Ciment, ERLPC, in press.

80. Francy O. Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau [Thèse de doctorat]. Université Paul Sabatier; 1998.

81. Page CL, Short NR, El Tarras A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. Cement and Concrete Research. mai 1981;11(3):395‑406.

82. Nguyen TS, Lorente S, Carcasses M. Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study. Construction and Building Materials. févr 2009;23(2):795‑803.

83. Broda M., Wirquin E., Duthoit B. Conception of an isothermal calorimeter for concrete - Determination of the apparent activation energy. Materials and Structures Matériaux et Constructi ons. 2002;vol 35(251).

84. Xiong X. et Van Breugel K. Isothermal calorimetry study of blended cements and its application in nu merical simulations. Heron. 2001;vol 46(3):p. 151‑159.

85. Ballim Y, et Graham P C. Early age heat evolution of clinker cements in relation to micros tructure and composition : implications for temperature development in large concrete elements. Cement & Concrete Composites. 2004;Vol. 26(5):p. 417 ‑ 426.

86. Bourbatache K, Millet O, Aït-Mokhtar A. Ionic transfer in charged porous media. Periodic homogenization and parametric study on 2D microstructures. International Journal of Heat and Mass Transfer. oct 2012;55(21–22):5979‑5991.

87. Dufrêche J-F, Bernard O, Turq P. Transport in electrolyte solutions: are ions Brownian particles? Journal of Molecular Liquids. 15 avr 2005;118(1–3):189‑194.

88. O'Shea P. Physical landscapes in biological membranes: physic-chemical terrains for spatio-temporal control of bimolecular interactions and behavior. Phil Trans R Soc A. 2005;575‑588.

89. Dufrêche J-F, Marry V, Bernard O, Turq P. Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 30 déc 2001;195(1–3):171‑180.

90. Ren CL, Li D. Improved understanding of the effect of electrical double layer on pressure-driven flow in microchannels. Analytica Chimica Acta. 21 févr 2005;531(1):15‑23.

91. Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews. 2009;38(9):2520.

92. Friedmann H, Amiri O, Aït-Mokhtar A. Modelling of EDL effect on chloride migration in cement-based materials. Magazine of Concrete Research. 1 oct 2012;64(10):909‑917.

93. Vočka R, Gallé C, Dubois M, Lovera P. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes: Theory and experiment. Cement and Concrete Research. avr 2000;30(4):521‑527.

94. Jeain-François D. Porosimétrie au mercure - Le modèle XDQ. nov 2007;

95. Bockris JO. Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area. Springer; 1973. 876 p.

96. Elimelech M, et al. Chapter 2 - Electrical properties of interfaces. Particle Deposition & Aggregation. Woburn: Butterworth-Heinemann; 1995. p. 9‑32.

97. Robinson. RA, Stokes RH. Electrolyte Solutions. Butterworth London; 1965;

98. Guggenheim EA. Thermodynamics. Interscience. second ed. New York; 1950;331‑354.

99. Costa A, Appleton J. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I: Main parameters affecting chloride penetration. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 1999;32(218):252‑259.

100. Xi Y, Bažant ZP. Modeling chloride penetration in saturated concrete. Journal of Materials in Civil Engineering. 1999;11(1):58‑65.

101. Chatterji S. On the applicability of Fick's second law to chloride ion migration through portland cement concrete. Cement and Concrete Research. févr 1995;25(2):299‑303.

102. Samson E, Marchand J. Numerical Solution of the Extended Nernst–Planck Model. Journal of Colloid and Interface Science. 1 juill 1999;215(1):1‑8.

103. Millington RJ, Quirk JP. Permeability of porous solids. Trans Faraday Soc. 1 janv 1961;57(0):1200‑1207.

104. Katz A, Ben-Yaakov S. Diffusion of seawater ions. Part II. The role of activity coefficients and ion pairing. Marine Chemistry. févr 1980;8(4):263‑280.

105. Debye P, Hückel E. Zur Theorie der Elektrolyte. 1923;185‑206.

106. Salzman, William R. Mixtures; Partial Molar Quantities; Ideal Solutions. Chemical Thermodynamics University of Arizona. 2007;

107. Pankow JF. Aquatic Chemistry Concepts. Lewis Publishers,. Chelsea 1994;

108. Samson E, Lemaire G, Marchand J, Beaudoin JJ. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. Computational Materials Science. août 1999;15(3):285‑294.

109. Lin C, Lee L. A two-ionic-parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria. 15 mars 2003;205(1):69‑88.

110. Khoshkbarchi MK, Vera, HH. AIChE J 42. 1996;249‑258.

111. Younsi A, Turcry P, Aït-Mokhtar A, Staquet S. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. Cement and Concrete Research. janv 2013;43:25‑33.

112. Younsi A, Turcry P, Rozière E, Aït-Mokhtar A, Loukili A. Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content. Cement and Concrete Composites. nov 2011;33(10):993‑1000.

113. Younsi A. Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales. Université de La Rochelle; 2011.

114. Cao C, Sun W, Qin H. The analysis on strength and fly ash effect of roller-compacted concrete with high volume fly ash. Cement and Concrete Research. janv 2000;30(1):71‑75.

115. Ramezanianpour AA. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. Cement and Concrete Research. 1995;17:125‑133.

116. Sajedi F. Effect of curing regime and temperature on the compressive strength of cement-slag mortars. Construction and Building Materials. nov 2012;36:549‑556.

117. Hamami AEA. Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires [Thèse de doctorat]. Université de La Rochelle; 2009.

118. AFGC. GrandDuBé. Association Française de Génie Civil; 2007.

119. Vennat E, Bogicevic C, Fleureau J-M, Degrange M. Demineralized dentin 3D porosity and pore size distribution using mercury porosimetry. Dental Materials. juin 2009;25(6):729‑735.

120. Lowell S, J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity, 3rd ed., Chapman and Hall, New York, 1991.

121. Furmaniak S, Terzyk AP, Gauden PA, Rychlicki G. Applicability of the generalised D'Arcy and Watt model to description of water sorption on pineapple and other foodstuffs. Journal of Food Engineering. mars 2007;79(2):718‑723.

122. Larsen CK. Effect of surrounding environment and concrete composition [PhD thesis]. [Norway]: The Norwegian University of Science and Technology; 1998.

123. Wowra O. Sorption of chloride on hydrated cements and C3S pastes. E & FN Spon, London; 1997.

124. Lu F, How TY, Kwok DY. An improved method for determining zeta potential and pore conductivity of porous materials. Journal of Colloid and Interface Science. 15 juill 2006;299(2):972‑976.

125. Fievet P, Sbaï M, Szymczyk A, Vidonne A. Determining the ζ-potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. Journal of Membrane Science. 1 déc 2003;226(1–2):227‑236.

126. Chun M-S, Lee S-Y, Yang S-M. Estimation of zeta potential by electrokinetic analysis of ionic fluid flows through a divergent microchannel. Journal of Colloid and Interface Science. 1 oct 2003;266(1):120‑126.

127. Park HM, Kim TW. Simultaneous estimation of zeta potential and slip coefficient in hydrophobic microchannels. Analytica Chimica Acta. 19 juin 2007;593(2):171‑177.

128. Friedmann H, Amiri O, Aït-Mokhtar A, Dumargue P. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. Cement and Concrete Research. 2004;34(11):1967‑1973.

129. Truc O, Ollivier JP, Carcassès M. A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. Cement and Concrete Research. févr 2000;30(2):217‑226.

130. Andrade C, Prieto M, Tanner P, Tavares F, d' Andrea R. Testing and modelling chloride penetration into concrete. Construction and Building Materials.

131. Page CL, Treadaway KWJ. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. Nature. 1982;297(5862):109‑115.

132. Samson E, Marchand J, Snyder KA. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2003;36(257):156‑165.

133. Castellote M, Andrade C, Alonso C. 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. 2001;31(10):1411‑1420.

134. Pivonka P, Hellmich C, Smith D. Microscopic effects on chloride diffusivity of cement pastes-a scale-transition analysis. Cement and Concrete Research. 2004;34(12):2251‑2260.

135. Amiri O, Ät-Mokhtar A, Dumargue P, Touchard G. Electrochemical modelling of chlorides migration in cement based materials. Part II: Experimental study - Calculation of chlorides flux. Electrochimica Acta. 2001;46(23):3589‑3597.

136. AFPC-AFREM. Durabilité des bétons-méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. 1997.

137. H. Versteeg, W. Malalasekera. An Introduction to Computational Fluid Dynamics An Introduction to Computational Fluid Dynamics The Finite Volume Method. first edition. Longman Scientific & Technical; 1995.

138. Hirsch, C. Numerical Computation of Internal and External Flows. Volume 2: Computational Methods for Inviscid and Viscous Flows. 1990.

139. LeVeque, Randall. Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems. Cambridge University Press. 2002;

140. A. Kurganov and E. Tadmor. Solution of two-dimensional riemann problems for gaz dynamics without riemann problem solvers. Numer Methods Partia Di_erential Equations. 2002;18 :584‑608.

141. B. van Leer. Towards the ultimate conservative di_fference scheme. v. a second-order sequel to godunov's method. Journal of Computational Physics. 1979;(32):101{136.

142. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Tuekolsky, W.T. Vetterling. Numerical recipes in C - the art of scientific computing. Cambridge; 1988.

143. Baroghel-Bouny, V. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons; méthodes, analyse, interprétations. Edition du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées; 1994.

144. Briffaut M. Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton: influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures. École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan; 2010.

145. Nilson, L.O, & al. A system for estimation of chloride ingress into. Theoretical background. The Danish Road Directorate. Copenhagen; 1997;

146. Rosenberg A., Hansson C.M., Andrade C. Mechanisme of corrosion of steel in concrete. Materials Science of Concrete. 1989;Vol. 1, American Ceramic Society:pp 285‑314.

147. Paradis A, F, LapointeA V, FellahA S, JolinA M, MarchandA J. Influence de la fissuration sur l'initiation et la propagation de la corrosion. 2006;

148. Ann KY, Song H-W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. Corrosion Science. nov 2007;49(11):4113‑4133.

149. Sobhani J, Ramezanianpour AA. Chloride-induced corrosion of RC structures. Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing). 2007;8(5):531‑47.

150. Huet B, L'hostis V, Santarini G, Feron D, Idrissi H. Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree. Corrosion Science. avr 2007;49(4):1918‑1932.

151. Wallbank EJ. The performance of concrete in bridges: A survey of 200 highway bridges. 1989;Departement of Transport, HMSO, London.

152. Andrade C., Alonso C. Cover cracking as a function of bar corrosion: Part I-Experimental test. Materials and Structures. 1993;26(8):453‑464.

153. Lu CH, Liu RG. A model for predicting time to corrosion-induced cover cracking in reinforced concrete structures. Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures - Assessment, Durability, Monitoring and Retrofitting of Concrete Structures. ISBN 978-89-5708-181-5. Korea Concrete Institute, Seoul; 2010;

154. Bhargava, K. et al. Modeling of time to corrosion-induced cover cracking in reinforced concrete structures. Cement and Concrete Research. 35(11):2203‑2218.

155. Zhao, Y. X., Jin WL. Modeling the Amount of Steel Corrosion at the Cracking of Concrete Cover. Advances in Structural Engineering. 1 oct 2006;9(5):687‑696.

156. Ouaziz G. Test accéléré de corrosion alternatif au brouillard salin selon la Norme ASTM B117. déc 2011;

157. Shafei B, Alipour A, Shinozuka M. Prediction of corrosion initiation in reinforced concrete members subjected to environmental stressors: A finite-element framework. Cement and Concrete Research. févr 2012;42(2):365‑376.

158. Warkus J,, Brem M,, Raupach M. BEM-models for the corrosion propagation period of chloride-induced reinforcement corrosion. Mater Corros. 2006;57(8):636‑641.

159. Val DV, Trapper PA. Probabilistic evaluation of initiation time of chloride-induced corrosion. Reliability Engineering & System Safety. mars 2008;93(3):364‑372.

160. Liu Y, Weyers RE. Modeling the time to corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures. ACI Materials Journal. nov 1998;95(6).

161. Otieno MB, Beushausen HD, Alexander MG. Modelling corrosion propagation in reinforced concrete structures – A critical review. Cement and Concrete Composites. févr 2011;33(2):240‑245.

162. Venu K, Balakrishnan K, Rajagopalan KS. A potentiokinetic polarization study of the behaviour of steel in NaOH-NaCl system. Corrosion Science. 1965;5(1):59‑69.

163. Hausmann DA. Steel corrosion in concrete - How does it occur? Materials Protection. nov 1967;

164. Thomas MDA, Matthews JD, Haynes CA. Chloride diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concrete containing pulverized-fuel ash. Proc 3rd Int Symp « Corrosion of Reinforcement in Concrete »,. Elsevier Applied Science, Wishaw, UK,. 1990;pp. 198‑212.

165. Fluge F. Marine chlorides — a probabilistic approach to derive provisions for EN 206-1. Third Workshop on « Service Life Design of Concrete Structures — From Theory to Standardisation », DuraNet, Tromsø. 2001;63‑83.

166. Sandberg P. Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete. Report TVBM 1015. 1998;

167. Page CL, Havdahl J. Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes. Materials and Structures. 1 janv 1985;18(1):41‑47.

168. El Maaddawy T, Soudki K. A model for prediction of time from corrosion initiation to corrosion cracking. Cement and Concrete Composites. mars 2007;29(3):168‑175.

169. Hassanizadeh M, Gray WG. General conservation equations for multi-phase systems: 1. Averaging procedure. Advances in Water Resources. mars 1979;2:131‑144.

170. Bear J, Bachmat Y. Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media. Kluwer Academic Publishers. Nerthelands: Springer; 1991. 583.