HAL
open science

Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique

van Quan Tran

▶ **To cite this version:**

van Quan Tran. Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique. Matériaux. Ecole centrale de Nantes, 2016. Français. NNT : . tel-01716928

HAL Id: tel-01716928

https://theses.hal.science/tel-01716928v1

Submitted on 25 Feb 2018

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.

Public Domain

Thèse de Doctorat

Van Quan TRAN

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Centrale de Nantes
sous le label de l'Université de Nantes Angers Le Mans

École doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Discipline : Génie Civil, section CNU 60
Unité de recherche : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

Soutenue le 31 Mars 2016

Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique

JURY

Président :	**M. Philippe Refait**, Professeur des universités, Université de La Rochelle
Rapporteurs :	**M. Philippe Refait**, Professeur des universités, Université de La Rochelle
	M. Patrick Dangla, Ingénieur en Chef des TPE, HDR, IFSTTAR, Marne la Vallée
Examinateur :	**M. Ramon Novoa**, Professeur, Université de Vigo, Espagne
Directeur de thèse :	**M. Abdelhafid Khelidj**, Professeur des universités, Université de Nantes
Co-encadrants de thèse :	**Mme Stéphanie Bonnet**, Maître de conférences, Université de Nantes
	M. Anthony Soive, Chargé de recherche, CEREMA Ouest, Nantes

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) et au Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement (Cerema) sous la direction de M. Abdelhafid KHELIDJ, professeur de l'université de Nantes, de Mme Stéphanie BONNET, maître de conférences à l'université de Nantes et de M. Anthony SOIVE, chargé de recherche au Cerema à Nantes.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M. Abdelhafid KHELIDJ, professeur à l'université de Nantes. C'est grâce à lui que cette thèse a été rendue possible.

Un grand merci aussi à mes deux encadrants, M. Anthony SOIVE, chargé de recherche au Cerema à Nantes, et Mme Stéphanie BONNET, maître de conférences à l'université de Nantes, qui m'ont accompagné au quotidien tout au long de cette thèse.

J'exprime également ma gratitude envers M.Philippe REFAIT, professeur à l'université de La Rochelle et M.Patrick DANGLA, ingénieur en chef des travaux publics de l'État à l'IFSTTAR de Paris qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement M.Ramon NOVOA, professeur à l'université de Vigo, Mme. Myriam CARCASSES, professeur à l'université de Toulouse et Mme. Valérie L'HOTIS, ingénieur de recherche au centre CEA de Saclay qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et d'être membre du jury.

Je remercie toute l'équipe du GEM et du Cerema Nantes qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

Enfin, Je voudrais finir mes remerciements à ma famille pour ses amours et ses confiances, à mes parents, à ma fiancée Quynh, mon fils Minh Tuan et mon frère Quang pour leur soutien permanent dans les moments heureux et difficiles.

Résumé long

La principale cause de détérioration des infrastructures en béton exposées à l'eau de mer est la corrosion des armatures. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce processus de corrosion. Un de ceux-là est la dégradation de la couche passive par réactions chimiques avec les agents agressifs provenant de l'extérieur. Or, ce mécanisme est méconnu et sa modélisation, à fiortiori, manquante. Une étude théorique et numérique a été menée afin de développer un modèle permettant de simuler la dissolution/précipitation des oxydes/hydroxydes de la couche passive des aciers du béton en présence d'eau de mer. La dissolution de la lépidocrocite avec en simultané la précipitation de l'akaganéite est une première étape de la dépassivation des armatures. Les autres oxydes/hydroxydes sont quant à eux thermodynamiquement stables. En outre, des concentrations seuils sont formulées pour l'amorçage de cette dépassivation. L'étude théorique a permis de mettre en évidence un seuil théorique correspondant au ratio des activités chimiques $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ dépendant de la température : il est égal à 0.2 pour une température de $25°C$. Le modèle numérique a mis en exergue un seuil en ratio de concentration, seuil plus couramment utilisé dans la littérature $[Cl^-]/[OH^-]$ mais ce seuil trouve ses limites lorsque la température augmente.

Afin de prendre en compte tous les phénomènes, la fixation des ions chlorures avec la matrice cimentaire a été modélisée avec un modèle de transport réactif. L'adsorption chimique est tout d'abord simulée par la formation du sel de Friedel mais celle-ci induit une surestimation de la capacité de fixation des chlorures. En utilisant la formation du sel de Kuzel, la capacité de fixation de chlorure est plus proche de la réalité. La fixation chimique des chlorures s'initie lorsque leur concentration dans la solution interstitielle atteint le seuil de précipitation du sel de Kuzel qui dépend de la température. Plus la température est élevée, plus cette valeur est grande. Néanmoins la quantité précipitée reste la même.

Un calcul du temps de première dégradation de la couche passive a enfin été effectué. Les résultats numériques sur les profils de chlorures ont été comparés avec des résultats expérimentaux de la littérature et ont permis de valider le modèle. L'effet du changement de porosité a ensuite été étudié.

Mots clés : Modélisation thermochimique, Transport-réactif, Béton armé, Dépassivation, Seuil corrosion.

Summary

Corrosion is one of the major problems that affect the durability of reinforced concrete structures. Several mechanisms have been proposed in order to explain the corrosion formation. One of them is the chemical reactions of ionic species from outside with the passive rebar layer. Nevertheless, this mechanism is poorly understood and the models are missing. A theoretical and numerical study was conducted to develop a model to simulate the dissolution/precipitation of oxides/hydroxides of the passive layer of concrete steel in the presence of sea water. The dissolution of lepidocrocite with simultaneous precipitation of akaganeite is a first step of depassivation of steel. Other oxides/hydroxides are thermodynamically stable. In addition, threshold concentrations are formulated for initiating this depassivation. The theoretical study demonstrated a theoretical threshold corresponding to the ratio of chemical activities $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ depending on the temperature : it is equal to 0.2 at $25°C$. The model was used to demonstrate a threshold concentration ratio, threshold commonly used in the literature [Cl-]/[OH-] but this threshold has its limits when the temperature increases. Considering all phenomena, the binding of chloride ions in the cementitious matrix was modeled by reactive transport model. The chemical adsorption was first simulated by the formation of Friedel salt but this induces an overestimation of chlorides binding capacity. Using the formation of Kuzel salt, chloride binding capacity is closer to reality. The chemical adsorption of chloride ions is initiated when the concentration of chloride in the pore solution reaches precipitation threshold of Kuzel salt which depends on the temperature. The higher the temperature is, the greater this value is. Nevertheless, precipitated amount remains the same. A calculation time of degradation of the first passive layer was finally made. The numerical results of the chloride profiles were compared with experimental results from the literature and were used to validate the model. Then, the effect of porosity change was studied.

Keywords : Thermochemical modeling, Reactive transport, Reinforcement, Depassivation, Corrosion threshold.

Table des matières

Remerciements iii

Résumé long iv

Summary v

Summary v

Table des matières vi

Liste des figures ix

Liste des tableaux xiii

Introduction générale 1

1 Etat de l'art sur la modélisation de la dépassivation de l'armature dans un béton exposé à l'eau de mer 4

1.1 Formation de la couche passive de l'acier 4

1.1.1 Introduction 4

1.1.2 Corrosion de l'acier lors de sa fabrication 5

1.1.3 Corrosion de l'acier dans l'air 5

1.1.4 Corrosion de l'acier dans l'eau 6

1.1.5 Couche passive dans une solution alcaline 6

1.1.6 Corrosion de l'acier dans un milieu contenant des chlorures 7

1.1.7 Conclusion 7

1.2 Initiation de la corrosion d'une armature d'un béton exposé à l'eau de mer 8

1.2.1 Les différentes hypothèses conduisant à l'initiation de la corrosion 9

1.2.2 Notion de concentration critique 13

1.3 Modélisation du transport réactif dans les matériaux cimentaires 13

1.3.1 Principe des modèles couplés chimie-transport 14

1.3.1.1 Équations de transport 15

1.3.1.2 Équations réactives 17

1.3.2 Adsorptions physiques et chimiques dans les bétons Portland 20
1.3.2.1 Composition des principales espèces minérales du ciment hydraté 20
1.3.2.2 Modélisation des interactions entre les ions chlorures et les espèces minérales du ciment 22
1.4 Besoins en recherche 23

2 Modélisation thermochimique de la dégradation de la couche passive d'un béton armé 27
2.1 Introduction 27
2.2 Construction d'une base thermodynamique 28
2.2.1 Calcul de la constante d'équilibre à une température donnée 29
2.2.2 Calcul des solubilités des oxydes-hydroxydes de fer et constante d'équilibre des formations des complexes 35
2.3 Précipitation de l'akaganéite 37
2.3.1 Expression théorique 38
2.3.1.1 Température de référence $T_0 = 25°C$ 38
2.3.1.2 A une température T quelconque 43
2.3.2 Confirmation numérique 43
2.3.2.1 Protocole de calcul 43
2.3.2.2 Composition chimique des solutions 44
2.3.2.3 Résultats 45
2.3.3 Cas particulier de l'équilibre magnétite-akaganéite 49
2.4 Discussion 50
2.4.1 Différences entre rapport de concentrations et rapport d'activités 50
2.4.2 Différents seuils de dissolution 50
2.4.3 Seuil de dissolution et seuil de dépassivation 51
2.5 Conclusions et perspectives 52

3 Modélisation thermochimique de la fixation des ions chlorures dans un béton Portland 54
3.1 Introduction 54
3.2 Poursuite de la construction de la base thermodynamique 56
3.3 Description du cas d'étude 60
3.3.1 Caractérisation expérimentale du travail de Nguyen et al.[1] 60
3.3.2 Données d'entrée 62
3.3.3 Conditions aux limites 63
3.3.4 Conditions initiales 65
3.4 Précipitation des sels de Friedel 69
3.5 Précipitation des sels de Kuzel 72
3.6 Effet de la température sur la fixation des chlorures 77

3.7 Conclusions et perspectives 81

4 Estimation du temps de première dégradation de la couche passive 82

4.1 Introduction 82

4.2 Description de la modélisation 83

4.2.1 Hypothèses 83

4.2.2 Géométrie 84

4.2.3 Conditions aux limites 84

4.2.4 Conditions initiales 85

4.3 Validation du modèle numérique cas de la solution synthétique 86

4.4 Étude de la dissolution de la lépidocrocite 89

4.4.1 Solution synthétique à 21°C et 35°C 89

4.4.2 Eau de mer à 21°C et 35°C 91

4.4.3 Influence du changement de porosité sur les résultats 93

4.5 Synthèse et discussion 98

4.6 Conclusions et perspectives 99

Conclusions et perspectives 100

Références bibliographiques 103

Liste des figures

1.1 Processus de corrosion des armatures du béton armé [2]. 9
1.2 Adsorption physique des ions à la surface la couche passive. 10
1.3 Adsorption chimique conduisant à l'amincissement de la couche passive. 10
1.4 Diffusion des ions dans la couche passive. 11
1.5 Apparition de fissures par formation d'oxydes hydroxyde à l'interface couche passive-fer. 12
1.6 Paramètres influençant le processus de corrosion des armatures dépendance à la température. [3]. 12
1.7 Interaction entre des ions à la surface de C-S-H par le modèle de double couche de Stern. 23
1.8 Différents mécanismes de dépassivation, d'après [4] et [5] 24

2.1 Evolution des pH, concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume *eau de mer/solution interstitielle* à $25°C$. 45
2.2 Evolution des ANC, force ionique I de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle à $25°C$. 46
2.3 Evolution du $[Cl^-]/[OH^-]$, $[Cl^-]/ANC$ de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle à $25°C$. 46
2.4 Evolution de la quantité de lépidocrocite normalisée en fonction $[Cl^-]$ à $25°C$. . . 47
2.5 Evolution de la quantité de lépidocrocite normalisée en fonction (a)$[Cl^-]/[OH^-]$, (b)$[Cl^-]/ANC$ à $25°C$. 48
2.6 Evolution de la valeur seuil de dissolution de la lépidocrocite $[Cl^-]/[OH^-]$ en fonction de température. 48
2.7 (a) Evolution des pH, concentration en ions $[Cl^-]$ du mélange en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle. (b)Stabilité de la magnétite dans le mélange 49
2.8 Différents mécanismes de dépassivation 53

3.1 Schéma d'interactions des Cl^- dans le milieu cimentaire. 55
3.2 Condition de géométrie du modèle numérique. 62

3.3 Quantité de chlorures liés $C_{b,Cl}$ à la surface des C-S-H en fonction de la concentration en chlorures libres $[Cl^-]$ de la solution interstitielle du mortier. 63
3.4 Evolution des minéraux du mortier et du pH vs concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C. 70
3.5 Evolution de concentration en ions $[Ca^{2+}]$, $[Al^{3+}]$ dans la solution interstitielle à 21°C. 70
3.6 Quantité de chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle. Comparaison avec les valeurs expérimentales de Nguyen et al. [1] à 21°C. 72
3.7 Evolution des minéraux de mortier vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle à 21°C. 73
3.8 Evolution de concentration en ions $[Ca^{2+}]$, $[Al^{3+}]$ et SO_4^{2-} dans la solution interstitielle 21°C. 74
3.9 Quantité de chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle. Comparaison avec les valeurs expérimentales de Nguyen et al. [1] à 21°C. 75
3.10 Evolution de la quantité des minéraux et du pH en fonction de concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C et 35°C. 78
3.11 Quantité de portlandite $Ca(OH)_2$ et jennite en fonction de concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C et 35°C. 78
3.12 Comparaison de la capacité d'adsorption chimique des chlorures sur la matrice cimentaire à 21°C et 35°C. 79
3.13 Comparaison de la capacité de fixation totale des chlorures à 21°C et 35°C. . . . 80

4.1 Schéma de modélisation. 84
4.2 Profil en chlorures libres (4.2a) et en chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique (4.2b) à 6 mois. 87
4.3 Comparaison entre profils en ions chlorures totaux mesurés et simulés après 6 mois de diffusion à a) 21°C et b) 35°C. 87
4.4 Evolution des phases minérales de l'élément 101 à 21°C (4.4a) et 35°C (4.4b). . . 89
4.5 Quantité normalisée de lépidocrocite en fonction du $[Cl^-]/[OH^-]$, de la concentration en chlorures totaux et de la concentration en chlorures libres à 21°C (4.5a) et 35°C (4.5b) dans la solution interstitielle. 90
4.6 Evolution des phases minérales de l'élément 101 à 21°C (4.6a) et 35°C (4.6b). . . 92
4.7 Quantité normalisée de lépidocrocite en fonction du $[Cl^-]/[OH^-]$, de la concentration en chlorures totaux et de la concentration en chlorures libres à 21°C (4.7a) et à 35°C (4.7b). 93
4.8 Effet de la porosité sur l'évolution de la quantité de lépidocrocite à 21°C pour un matériau exposé à a) la solution synthétique et b) l'eau de mer. 94

4.9 Evolution de la quantité de minéral et de la porosité du mortier à 7.69 ans pour un matériau exposé à a) la solution synthétique et b) l'eau de mer. 94
4.10 (4.10a) Evolution de la quantité de minéral et de la porosité du mortier à 8.21 ans. (4.10b) Evolution de la quantité de calcite et monocarboaluminate à 8.21 ans. 96
4.11 a) Profil de concentration en ions $[SO_4^{2-}]$ et $[CO_3^{2-}]$ dans la solution interstitielle à 8.21 ans. b) Evolution du pH dans la solution interstitielle à 8.21 ans. 97
4.12 Effet du changement de porosité sur les seuils d'amorçage de la dissolution de lépidocrocite pour a) $[Cl^-]/[OH^-]$ et b) chlorures totaux 97
4.13 Temps (ans) d'amorçage de dissolution de lépidocrocite avec a) une porosité constante et b) une porosité qui évolue. 98

Liste des tableaux

1.1 Eléments d'alliage de l'acier utilisé dans un béton armé. 5
1.2 Constituants de la couche passive dans différents environnements. 8
1.3 Caractéristiques principales des modèles de transport-réactif de Samson et al. [6] et Nguyen et al. [7]. 14
1.4 Composition du clinker. 20
1.5 Composition des principales espèces minérales du ciment hydraté. 21
1.6 Caractéristiques des différents codes thermochimiques [8]. 26

2.1 Propriétés thermodynamiques standards des oxydes/hydroxydes de fer et espèces associées à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa. 35
2.2 Propriétés thermodynamiques standards des ions complexe de fer 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa. 36
2.3 Réactions d'équilibre des minéraux et ions complexes. 36
2.4 Détail du calcul de la constante de solubilité et de la constante d'équilibre. . . . 38
2.5 Composition chimique et valeur de pH, ANC et force ionique des deux solutions interstitielles étudiées. 44
2.6 Concentration des principales espèces présentes dans l'eau de mer V_{mer} [9]. . . . 45

3.1 Propriétés thermodynamiques standards des minéraux à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa. 56
3.2 Propriétés thermodynamiques standards à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa des espèces primaires définies. 57
3.3 Réactions d'équilibre des minéraux. 57
3.4 Détail du calcul de A_0, A_1 et A_2 et de la constante de solubilité des minéraux. . 57
3.5 Propriétés thermodynamiques standards des espèces secondaires en solution à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa. 58
3.6 Réactions d'équilibre des espèces secondaires. 59
3.7 Détail du calcul de A_0, A_1 et A_2 et de la constante d'équilibre des espèces secondaires. 59
3.8 Composition de la solution synthétique en contact avec le mortier[1]. 60
3.9 Composition chimique en pourcentage massique du ciment CEM I [1]. 61

3.10 Formulation des mortiers [1]. 61
3.11 Caractéristiques du mortier et propriétés de transport [1]. 61
3.12 Constituant de la solution synthétique à l'équilibre. 64
3.13 Concentration totale des espèces principales dans la solution synthétique à 21°C. 65
3.14 Composition en phases minérales du ciment non hydraté. 66
3.15 Calcul de la composition minérale du mortier hydraté (210 jours). 66
3.16 Composition chimique de la solution tampon. 68
3.17 Concentration totale des espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle du mortier après hydratation (21°C). 69
3.18 Composition chimique de la solution interstitielle initiale dans le mortier. 77

4.1 Coefficients de diffusions effectifs D_e (m^2/s) et isotherme d'adsorption physique linéaire K_{d,Cl^-} à 21°C et 35°C. 84
4.2 Compositition chimique de la solution synthétique à 21°C et 35°C. 85
4.3 Compositition chimique de l'eau de mer à 21°C et 35°C. 85
4.4 Composition minérale considérée dans le mortier à 21°C et 35°C. 86
4.5 Seuil de dissolution de lépidocrocite en précipitation d'akaganéite à 21°C et 35°C. 91
4.6 Comparaison du temps d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite pour les 2 cas : solution synthétique et eau de mer. 92
4.7 Valeur du seuil critique. 92
4.8 Temps (ans) d'amorçage de dissolution de lépidocrocite pour les différents cas d'étude. 98

Introduction générale

Dans les pays développés, les dépenses pour les réparations des structures en béton constituent entre 50% et 100% des dépenses par rapport aux constructions nouvelles [10]. Aux Etats-Unis, un étude réalisée en 1991 par le "Transportation Research Board" montrait que les frais de réparations nécessaires aux dégradations dues aux seuls sels de déverglaçage représentaient près de 400 milliard de dollars par an. En Suisse, le coût annuel des réparations des structures en béton est estimé à 10% du PIB !

La France métropolitaine comprend trois façades maritimes d'environ 5600 km jalonnées par environ 560 ports. Aujourd'hui, le patrimoine des infrastructures, à visage multiple (commerce, passagers, pêche, plaisance, etc.), concentre une multiplicité d'enjeux (défense nationale, transports de marchandises, protection des populations contre les submersions notamment). Les structures en béton armé représentent environ un tiers du patrimoine des infrastructures portuaires.

Or, ce patrimoine est vieillissant. Une enquête menée en 2006-2007 auprès des principaux maîtres d'ouvrages, gestionnaires montrait qu'une grande majorité des ouvrages avait plus de 30 ans et qu'une part non négligeable d'entre eux était centenaire. Des dégradations nécessitant des opérations de maintenance sont déjà visibles et il faut s'attendre à une augmentation de ces désordres à court et moyen terme. En outre, les opportunités de développement et de construction de nouvelles infrastructures sont de plus en plus limitées : contraintes budgétaires, administratives et environnementales. Sans être exhaustif, il est possible de citer les exigences réglementaires et normatives accrues (maîtrise des risques industriels, préservation des espèces protégées, gestion des déchets, etc.) et des budgets limités (stagnation des recettes issues des droits de port et de la redevance domaniale, diminution des cofinancements locaux, nationaux ou européens) dans un contexte de concurrence nationale et internationale et une volonté de maîtrise des budgets de fonctionnement et d'investissement. La poussée urbaine d'une part et les espaces protégés d'autre part (Natura 2000, loi Littoral) limitent aussi les possibilités d'extension portuaire et a minima conditionnent l'implantation des nouvelles infrastructures.

Le contexte actuel incite donc à optimiser l'exploitation et à prolonger la durée de vie du patrimoine. La surveillance et la maintenance des ouvrages existants deviennent donc un défi majeur pour les gestionnaires afin de répondre à ces exigences de durabilité.

L'état des lieux réalisé dans le cadre du projet CONREPNET [11] montre d'une part que la principale cause de détérioration des infrastructures est la corrosion (54% des cas) et que d'autre

part, lorsque les dégradations liées à la corrosion font l'objet de réparations, ces dernières se traduisent dans 50% des cas par un échec. En façade maritime, le processus principal à l'origine de cette pathologie est la pénétration des ions chlorures contenus dans l'eau de mer.

La plupart des matériaux utilisés dans la construction et la réparation des structures en béton armé fait l'objet d'un référentiel normatif et réglementaires. Néanmoins, le comportement à long terme de ces matériaux ainsi que ceux utilisés lors de la construction d'ouvrages existants est encore mal connu. L'opportunité des réparations, les techniques à mettre en œuvre, le choix des matériaux à utiliser sont alors des sujets difficiles à appréhender. La modélisation, adossée à un certain nombre d'expérimentations *in situ* ou en laboratoire, doit aider à comprendre les mécanismes de dégradation et à les prévoir.

Néanmoins, actuellement, les modèles de prédiction de la dégradation des ouvrages sont encore peu précis et les outils à destination des gestionnaires, *a fortiori*, manquant. Ils le sont en partie parce qu'ils ne prennent pas en compte les conditions d'exposition réelles des ouvrages (vent, pluie, ensoleillement, exposition...). Ces mêmes modèles s'affranchissent aussi du comportement au jeune âge des matériaux qui, pourtant, sont exposés à l'eau de mer avant hydratation complète. Ils oublient en général l'effet de peau dû au coffrage ainsi que la nature des granulats. En outre, l'initiation de la corrosion et sa propagation est peu pris en compte alors qu'il est un critère fondamental à l'évaluation de la durabilité des ouvrages. Enfin, le béton est un matériau qui fissure. L'évaluation de ces conséquences est encore limitée. L'ensemble de ces sources d'approximation conduisent à une évaluation faussée de la durabilité.

La corrosion est souvent décrite comme un processus à deux phases. La première phase, que l'on nomme " initiation ", est une phase pendant laquelle les agents agressifs pénètrent dans le béton et contribuent à amorcer la corrosion. La seconde phase, que l'on nomme "propagation", s'effectue lorsque la corrosion se propage dans l'armature. Les modèles ont aujourd'hui tendance à distinguer la dépassivation des armatures de la propagation de la corrosion déjà initiée.

Le présent travail tente de contribuer à comprendre les mécanismes de dépassivation des aciers des bétons exposés à l'eau de mer que ce soit d'un point de vue théorique ou numérique. Un modèle couplé chimie-transport est mis en place afin d'y parvenir.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur la nature de la couche passive et de son évolution dans le temps est exposée. Elle décrit un certain nombre de mécanismes de dépassivation. L'influence de la température sur ces mécanismes est mentionnée. Cette étude décrit, en outre, les modèles existants ainsi que leurs limites. Un liste de besoins en recherche est ensuite détaillée.

Dans le deuxième chapitre, une étude théorique sur les conditions dans lesquelles la dépassivation peut s'effectuer thermodynamiquement est réalisée. Un modèle thermochimique est ensuite mis en place afin de décrire ces conditions en présence d'eau de mer. Les constantes d'équilibres des précipitations et dissolutions des différents oxydes et hydroxydes sont calculées et une base de données thermochimique est constituée. L'influence de la température est évoquée.

Dans le quatrième chapitre, la modélisation de la fixation des ions chlorures dans un béton Portland par le modèle couplé chimie-transport est détaillée. Les constantes d'équilibres des précipitations et dissolutions des différentes espèces minérales du béton, de la formation de complexes ioniques dans la solution complètent la base de données créée. La capacité de fixation des ions chlorures dans le matériau cimentaire est ainsi calculée. Les résultats numériques obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux.

Dans le cinquième chapitre, le modèle mis en place permet de décrire le temps que mettent les agents agressifs auquel est exposé le matériau cimentaire à se propager dans le matériau et à débuter la dégradation de la couche passive. L'influence du changement des propriétés de transport due aux dissolutions et précipitations des différentes espèces minérales présentes dans le béton est décrite.

1

Etat de l'art sur la modélisation de la dépassivation de l'armature dans un béton exposé à l'eau de mer

1.1 Formation de la couche passive de l'acier

1.1.1 Introduction

La couche passive de l'armature est un ensemble des couches d'oxydes ou d'hydroxydes de fer qui recouvrent l'acier. Ces couches jouent un rôle important pour lutter contre la corrosion. Elles empêchent les agents agressifs d'attaquer le fer. En conséquence, la corrosion de l'acier

dépend des caractéristiques de cette couche : son épaisseur, sa porosité qui dépend elle même de la composition de la couche. Cette composition est fonction de l'environnement dans lequel se trouve l'acier et dans lequel il a été fabriqué : hydrogène, oxygène gazeux ou oxygène dissout dans l'eau.

1.1.2 Corrosion de l'acier lors de sa fabrication

L'acier est un alliage contenant une proportion importante de fer avec peu de carbone. D'autres éléments d'alliage peuvent également être présents avec des proportions variables. Les propriétés de l'acier sont fortement dépendantes de la proportion d'éléments de l'alliage. Par exemple, Ghods et al. [12] mesurent expérimentalement la composition standard de l'acier utilisé dans le béton armé (cf. tableau 1.1)

Tableau 1.1 – Eléments d'alliage de l'acier utilisé dans un béton armé.

Élément	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Co	Fe
% Massique	0.26	0.27	1.10	0.05	0.07	0.21	0.01	0.03	0.01	Le reste

L'acier est généralement fabriqué à partir de la fusion du minerai de fer : hématite Fe_2O_3 ou magnétite Fe_3O_4 avec en plus un ajout de carbone et d'éléments d'alliage à haute température. L'acier liquide est coulé à environ $1560°C$. Le fer pur en surface réagit directement avec l'oxygène présent dans l'atmosphère, pour donner un oxyde ferreux FeO (cf équation (1.1)). Néanmoins, l'oxyde ferreux est thermodynamiquement instable en dessous de $575°C$ et se transforme en fer pur Fe et magnétite Fe_3O_4 (cf. équation (1.2)) lorsque l'acier est refroidi dans l'air. En même temps, la magnétite est oxydée en hématite lorsque la température descend en dessous de $300°C$ (cf équation (1.3)) [5]. La quantité de ces oxydes dépend fortement du temps de refroidissement lors de la fabrication de l'acier

$$2Fe + O_2 = 2FeO \tag{1.1}$$

$$4FeO = Fe + Fe_3O_4 \tag{1.2}$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6\alpha - Fe_2O_3 \tag{1.3}$$

1.1.3 Corrosion de l'acier dans l'air

Après la phase de fabrication, l'acier stocké à l'air libre, subit les conditions climatiques naturelles. Il est donc soumis aux variations thermiques et de hygrométriques. On peut considérer les réactions suivantes pour le fer pur en surface de l'acier :

En contact avec l'air sec, seule se forme la magnétite :

$$6Fe + 4O_{2(g)} = 2Fe_3O_4 \tag{1.4}$$

La magnétite, en contact avec l'air humide ou la pluie, se transforme en oxydes hydratés : la goethite et la lépidocrocite [13] :

$$4Fe_3O_4 + 4O_{2(g)} + 6H_2O = 12\alpha - FeOOH \tag{1.5}$$

$$4Fe_3O_4 + 4O_{2(g)} + 6H_2O = 12\gamma - FeOOH \tag{1.6}$$

En contact avec l'air, l'oxygène traverse la couche extérieure d'oxyde hydraté $FeOOH$, et la magnétite est oxydée en maghémite à température ambiante. Cette réaction est très lente et peut durer des années [5] :

$$4Fe_3O_4 + O_{2(g)} = 6\gamma - Fe_2O_3 \tag{1.7}$$

On peut identifier quatre oxydes et hydroxydes de fer dans la couche passive de l'acier à l'air libre : la magnétite, la goethite, la lépidocrocite et éventuellement la maghémite suivant le temps d'exposition à l'air.

1.1.4 Corrosion de l'acier dans l'eau

Dans l'eau, le fer se transforme facilement en hydroxyde ferreux (cf. équation (1.8)).

$$Fe + 0.5O_{2(aq)} + H_2O = Fe(OH)_2 \tag{1.8}$$

L'hydroxyde ferreux, qui est instable dans l'eau à température ambiante, se transforme en magnétite [14] :

$$Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + H_{2(g)} + 2H_2O + 2e^- \tag{1.9}$$

Ensuite, les réactions (1.5), (1.6) et (1.7) interviennent. La composition de la couche passive est la même dans l'air comme dans l'eau.

1.1.5 Couche passive dans une solution alcaline

Lorsque l'acier est immergé dans une solution alcaline ($pH > 8$), cas correspondant aux aciers dans le béton armé, deux réactions se produisent. Premièrement, une transformation partielle de la lépidocrocite en goethite s'opère [15] (cf. réaction (1.10). Deuxièmement, une réduction des oxydes hydratés comme la goethite et la lépidocrocite se réalise pour former de la magnétite [16], [5] (cf. réaction 1.11).

$$\gamma - FeOOH \rightarrow \alpha - FeOOH \tag{1.10}$$

$$8FeOOH + Fe \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O \tag{1.11}$$

On parle de couche passive protectrice lorsque l'acier est noyé dans le béton car cette couche protège l'acier de la corrosion active.

1.1.6 Corrosion de l'acier dans un milieu contenant des chlorures

Lorsque le fer est exposé à un milieu contenant des chlorures, deux produits peuvent être formés : l'akaganéite de couleur brune et la rouille verte de couleur verte.

L'akaganéite est l'un des polymorphes de l'oxyde hydraté ($-FeOOH$). Mackay [17] montre que $\beta - FeOOH$ est identique au minerai d'akaganéite. Sa formation nécessite des ions halogènes, comme les ions chlorures Cl^-, pour stabiliser sa structure cristalline [5]. Comme elle contient toujours des ions chlorures, l'akaganéite n'est pas considérée à proprement parler comme un oxyde hydraté. Sa formulation chimique est en cours de prospection par différentes équipe de chercheurs [5], [18], [19]. Cornell et al. [5] mentionnent une teneur en chlorure de 2% à 7% molaire. Plus récemment, Stahl et al. [18] ont trouvé la formulation chimique suivante : $FeO_{0.833}(OH)_{0.167}Cl_{0.167}$. Biedermann et al. [20] proposent une autre formulation : $Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$. La différence principale entre les deux formules de l'akaganéite est qu'elle contient l'ion Fe^{2+} dans la version proposée par Stahl et al., et l'ion Fe^{3+} dans celle de Biedermann et al.

L'akaganéite a été identifiée sur la partie externe de la couche de corrosion formée sur les aciers exposés à l'air dans une région côtière [21], [22]. En outre, les auteurs montrent que l'akaganéite est l'un des principaux produits de la corrosion atmosphérique de l'acier dans les environnements marins [21], [22].

En ce qui concerne la rouille verte, elle est l'un des produits du groupe de la rouille verte noté GR(SO_4^{2-}), GR(CO_3^{2-}), GR(Cl^-). Les cristaux de GR(Cl^-) contiennent les deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, la proportion molaire Fe^{2+}/Fe^{3+} allant de 2.2 à 3. La formulation de GR((Cl^-)) proposée par Refait et al. [23] peut donc être appliquée entre $Fe_{2.2}^{2+}Fe^{3+}(OH)_{6.4}Cl.nH_2O$ et $Fe_3^{2+}Fe^{3+}(OH)_8Cl.nH_2O$, avec n probablement égal à 2. On trouve souvent GR((Cl^-)) sous la forme $Fe_4(OH)_8Cl$ notamment dans les calculs thermochimiques, cette formulation est utilisée dans les travaux de Bourrié et al. [24], et Blanc et al. [25]

Les rouilles vertes ont été identifiées sur des aciers corrodés dans des milieux aqueux neutres ou légèrement basiques [26].

1.1.7 Conclusion

La corrosion de l'acier est un phénomène complexe. Elle dépend à la fois du milieu dans lequel elle évolue au quotidien mais aussi de l'histoire de fabrication et d'exposition de l'acier. De façon intuitive, on pourrait penser que la passivation de l'acier n'est pas identique selon que l'on se trouve dans l'air ou dans l'eau. Or, cette distinction est relative. En effet, l'air ambient contient toujours une certaine quantité d'eau. Cela se confirme en écrivant l'expression des oxydes et hydroxydes provenant d'une armature exposée à l'air ou l'eau. Dans les deux cas, la magnétite Fe_3O_4, la goethite $\alpha - FeOOH$ et la lépidocrocite $\gamma - FeOOH$ se forment. C'est aussi ce que l'on

retrouve expérimentalement dans les travaux de Waseda et al. [27], qui ont identifié la couche passive d'aciers exposés à l'eau, ainsi que dans les travaux d'Antunes et al. [28], qui ont fait de même pour des aciers exposés à l'air.

La complexité du phénomène de corrosion de l'acier augmente encore lorsque l'acier est exposé à un environnement marin. En effet, d'autres espèces chimiques apparaissent et les réactions qui en résultent sont d'autant plus nombreuses. Des précipités apparaissent comme la rouille verte GR((Cl^-)) notamment lorsque l'acier est fortement corrodé ou encore l'akaganéite.

Dans la solution interstitielle du béton (solution alcaline), les mêmes types d'oxydes / hydroxydes sont présents [29], [30]. En fait, la couche passive de l'acier est déjà constituée de ces composés (cf. tableau (1.2)) avant même que l'acier ne soit plongé dans le béton. Le caractère basique de la solution interstitielle du béton ne contribue qu'à un changement quantitatif de la composition de la couche passive et de son épaisseur.

Le tableau 1.2 propose une synthèse de différents travaux sur l'étude des composants constituant la couche passive dans différents environnements. Les oxydes/hydroxydes de fer présents dans ce tableau (1.2) seront tous considérés comme des constituants potentiels dans la suite de ce travail.

Tableau 1.2 – Constituants de la couche passive dans différents environnements.

	Air	Eau	Béton	
	Antunes et al. [28]	Waseda et al. [27]	Suda et al. [29]	Poursaee et al. [30]
Lépidocrocite $\gamma - FeOOH$	√	√	√	
Goethite $\alpha - FeOOH$	√	√	√	
Magnétite Fe_3O_4	√	√	√	√
Maghémite $\gamma - Fe_2O_3$				√
Hématite $\alpha - Fe_2O_3$				√

1.2 Initiation de la corrosion d'une armature d'un béton exposé à l'eau de mer

Après le décoffrage, l'ouvrage en béton armé est directement exposé à l'eau de mer. Les agents agressifs présents dans l'eau de mer pénètrent dans le béton par diffusion en zone saturée et par un couplage entre diffusion et convection en zone non saturée. Lorsque ces agents arrivent au niveau de l'interface armature/béton avec une concentration suffisante, le processus de corrosion commence. Selon Tutti [2], ce processus peut être schématisé en deux phases : l'initiation de la corrosion et la propagation de corrosion (cf. figure (1.1)).

La propagation de corrosion est susceptible d'être modélisée par une approche électrochimique. Plusieurs modèles existent comme les modèles "macro-cell" ou "micro-cell" [31], [32], [33]. Ces modèles supposent par définition que la dépassivation est complète et que la corrosion a commencé. En ce qui concerne le processus de dépassivation, la littérature est beaucoup moins

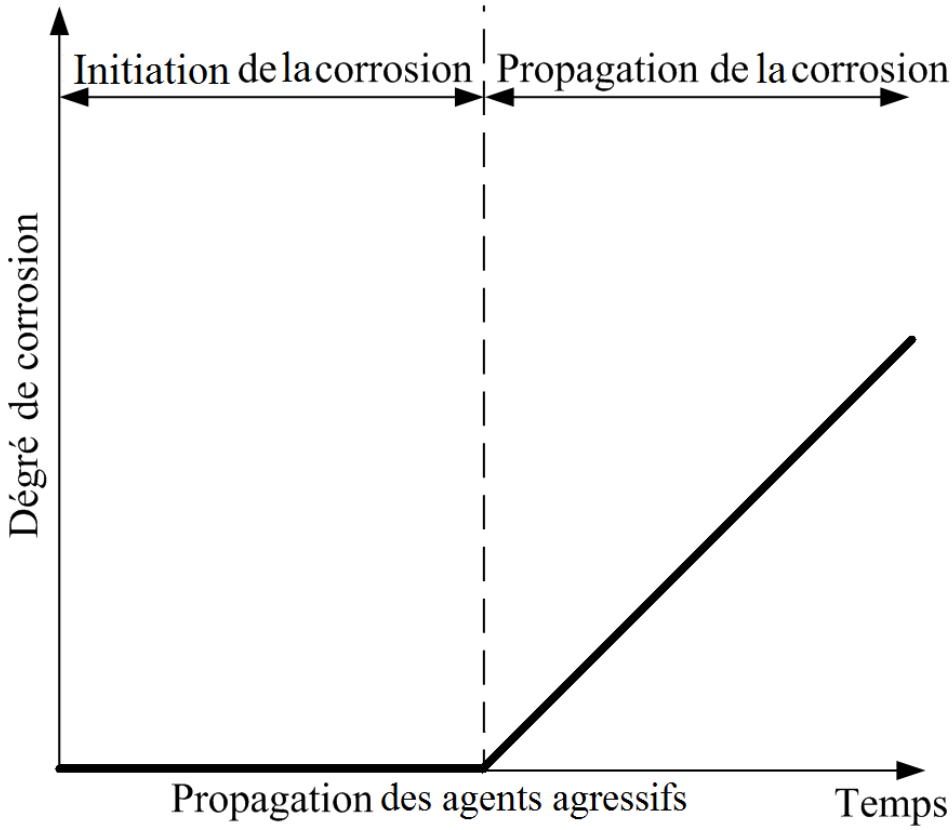

Figure 1.1 – Processus de corrosion des armatures du béton armé [2].

loquace d'après nos connaissances. Les paragraphes suivants tentent de faire une synthèse la plus exhaustive possible de l'existant.

1.2.1 Les différentes hypothèses conduisant à l'initiation de la corrosion

L'initiation de la corrosion est une phase pendant laquelle les agents agressifs pénètrent dans le béton et contribuent à amorcer la corrosion. Afin de comprendre ce mécanisme d'initiation, il semble nécessaire de distinguer à nouveau deux phénomènes : la dépassivation et l'initiation à proprement parler. La dépassivation est ici définie comme le processus de dégradation de la couche passive de l'armature, l'initiation étant l'ensemble des conditions pour lesquelles l'armature commence à se corroder (présence d'oxygène notamment).

Le mécanisme de dépassivation est d'abord considéré, en 1964 par Kolotyrkin, comme un mécanisme d'adsorption physique [34]. Kolotyrkin considère en effet que l'adsorption des anions agressifs sur la surface de la couche passive augmente le transfert des cations Fe^{2+}, Fe^{+3} vers l'électrolyte (dans notre cas, l'électrolyte correspond à la solution interstitielle (cf. figure (1.2)). Plus tard, Dabosi et al. [35] rectifie le propos en ne mesurant que les ions Fe^{2+} lorsque le fer

nu est en contact avec la solution interstitielle au niveau d'une rupture de la couche passive. Il propose, en outre, que la couche passive s'amincit par dissolution de ses constituants jusqu'à une dissolution complète éventuelle lors d'une intense dissolution locale (cf. figure 1.3).

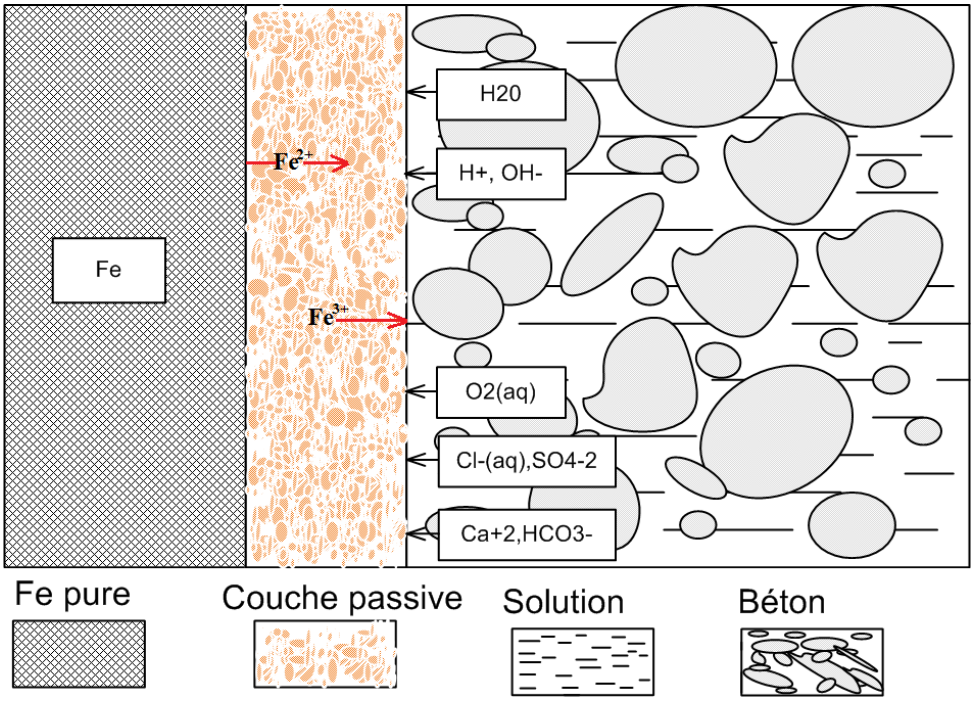

Figure 1.2 – Adsorption physique des ions à la surface la couche passive.

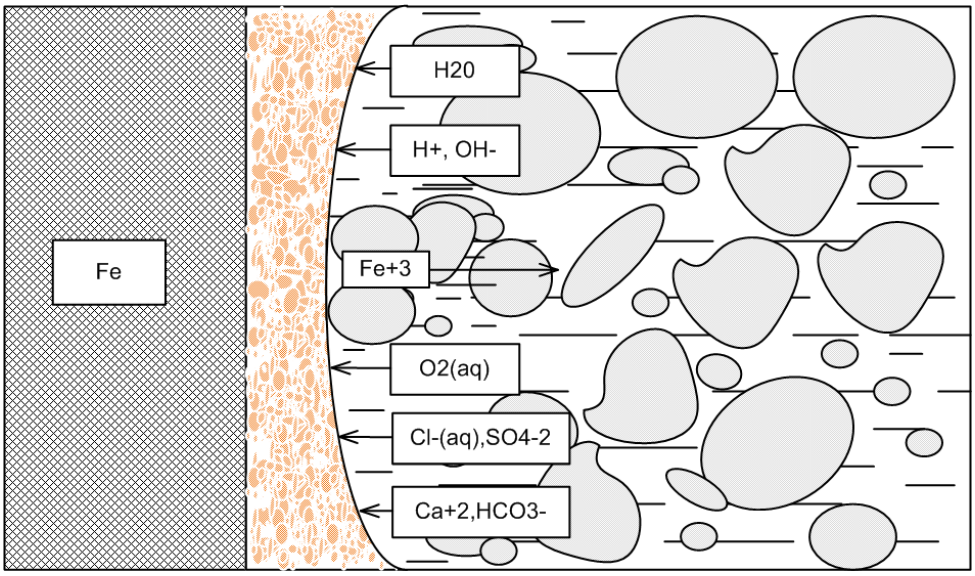

Figure 1.3 – Adsorption chimique conduisant à l'amincissement de la couche passive.

Le mécanisme de pénétration proposé par Hoar et al. en 1965 [36] est très différent puisqu'il ne considère que le transport des agents agressifs à travers la couche passive pour atteindre l'interface "fer/couche passive", zone dans laquelle ces agents sont les plus actifs (cf. figure (1.4)). Le fer est alors directement en contact avec les agents agressifs. Il se dissout en ion ferreux Fe^2 (cf. équation (1.12)) qui, lui-même, réagit avec l'ion hydroxyde OH^-, produit de réduction du di-

oxygène aqueux dans l'eau (cf. équation (1.13)). L'association de ces ions produit de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ (cf équation (1.14)), lequel peut ensuite réagir avec d'autres ions pour former d'autres oxydes/hydroxydes. Ces produits précipitent enfin à l'interface "fer/couche passive" (cf. figure (1.5)). Les volumes molaires des produits formés étant plus grands, une pression engendre des contraintes dans la couche passive pouvant aboutir à la fissuration de celle-ci.

$$Fe = Fe^{+2} + 2e^- \tag{1.12}$$

$$2H_2O + O_{2(aq)} + 4e^- = 4OH^- \tag{1.13}$$

$$Fe^{+2} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \tag{1.14}$$

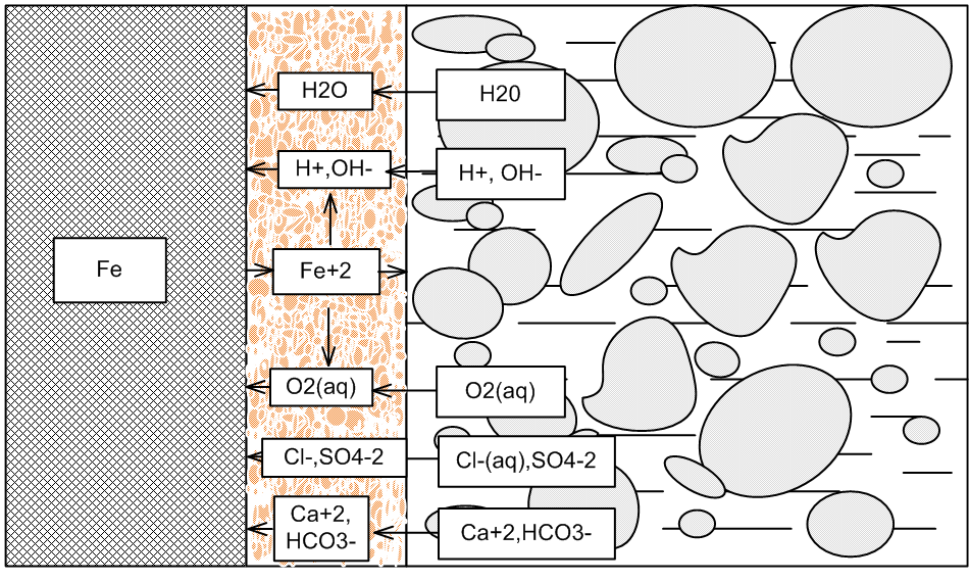

Figure 1.4 – Diffusion des ions dans la couche passive.

En 1970, Vetter et al. [37] proposent un mécanisme relativement similaire à celui décrit précédemment. Il font néanmoins l'hypothèse que la couche passive est préalablement endommagée et comporte des micro-fissures. La propagation des agents agressifs à travers ces fissures est alors aisée. Les produits de corrosion résultant de la réactions des agents agressifs avec le fer "sain" conduisent eux aussi à une dégradation mécanique de la couche passive.

En 1976, Strehblow [4] n'oppose pas ces différents mécanismes. Au contraire, selon lui, la dépassivation est caractérisée par trois mécanismes principaux : (1) mécanisme d'adsorption (physique et chimique), (2) mécanisme de pénétration des agents agressifs à travers la couche passive, (3) mécanisme de rupture de la couche due à la formation de produit de corrosion à l'interface fer/couche passive. Ces trois mécanismes peuvent tous trois intervenir lors du processus de dégradation. En outre, les phénomènes associés à l'un ou l'autre de ces mécanismes peuvent influencer les autres.

McNeill et al. [3] recensent, quant à eux, cinq paramètres influençant le processus de corrosion : l'activité biologique, la solubilité du dioxygène aqueux dans l'eau, les propriétés de la

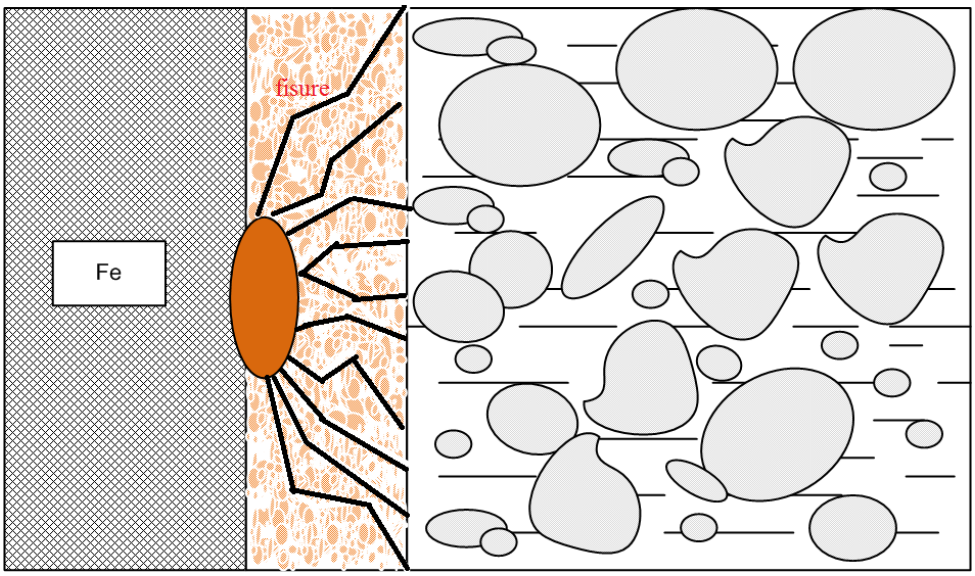

Figure 1.5 – Apparition de fissures par formation d'oxydes hydroxyde à l'interface couche passive-fer.

solution (la viscosité, par exemple), les propriétés thermodynamiques des oxydes-hydroxydes de fer et la cinétique d'oxydation des ions ferreux Fe^{+2} en ions ferriques Fe^{+3} (cf. figure 1.6). Chacun de ces paramètres peuvent varier avec la température dont les effets sont peu étudiés dans la littérature.

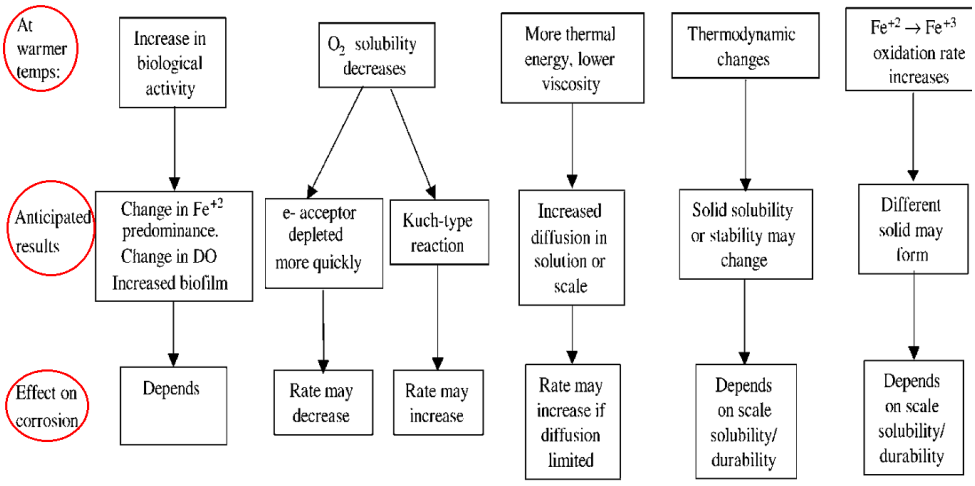

Figure 1.6 – Paramètres influençant le processus de corrosion des armatures dépendance à la température. [3].

Enfin, la compréhension de ces mécanismes requiert une bonne connaissance de la nature et de la géométrie de la couche passive. Dans un milieu fortement basique, le processus de dépassivation est encore méconnu [5] et, *a fortiori*, les modèles inexistants. Cette dépassivation dépend également de la concentration de la solution interstitielle et de sa teneur en chlorure (concentration critique)

1.2.2 Notion de concentration critique

D'un point de vue expérimental, de nombreux chercheurs tentent, encore aujourd'hui, d'identifier et de mesurer un seuil critique mettant en jeu la concentration en ions chlorures au-delà duquel l'initiation de la corrosion débute. C'est ainsi que l'a conçu Tuutti [2] en établissant son diagramme (cf. figure 1.1). Néanmoins, l'expression de ce seuil ne fait pas consensus. Aujourd'hui, quatre formes sont courantes : la concentration en chlorures totaux [38], [39], la concentration en chlorures libres [40], le rapport $[Cl-]/[OH-]$ [41], [42] et le rapport $[Cl-]/[ANC]$ [43]. Dans le dernier cas, ANC désigne la capacité de neutralisation d'un acide (ou alcalinité). Cette dernière est définie de la façon suivante [44] :

$[ANC] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+]$

Récemment, Angst et al. [45] montrent que ces seuils ne semblent pas universels. Leurs valeurs mesurées sont extrêmement variables notamment parce qu'ils dépendent de la nature du ciment, des conditions environnementales ainsi que des procédures expérimentales. En outre, l'expression de ces seuils fait l'objet de nombreux débats. Ann et al [46], et Glass et al. [43] montrent que la concentration en chlorures totaux rapportée à la masse de ciment est plus pertinente que la seule concentration en chlorures libre ou que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Hausmann [41], et Diamond [47] considèrent que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ est constant quelque soit le type de béton. Gouda [42] propose une valeur constante $[Cl^-]^{0.83}/[OH^-]$. Li et al. [48], Moreno et al. [49] montrent que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ augmente si le pH de la solution interstitielle augmente.

En ce qui concerne l'effet de la température sur la dépassivation de l'acier dans le béton et sur les différents seuils définis précédemment, peu de travaux expérimentaux et numériques existent à notre connaissance. Seuls Hussain et al. [50] considèrent que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ est constant et égal 0.3 quelque soit la température dans son mesure expérimentale.

Toutes ces études sont des approches expérimentales avec utilisation de bétons différents et de procédures expérimentales différentes.

1.3 Modélisation du transport réactif dans les matériaux cimentaires

Bien sûr, la corrosion dans un béton nécessite au préalable que les agents agressifs pénètrent dans l'enrobage du béton avant d'atteindre les armatures. Dans la littérature, il existe de nombreux travaux portant sur le transport des ions dans les matériaux cimentaires ([51], [52], [53], [54] pour ne citer que quelques uns). Néanmoins, d'après les expressions des seuils précédemment définis et notamment ceux s'exprimant en fonction de la concentration en ions hydroxydes ($[Cl^-]/[OH^-]$ et $[Cl^-]/ANC$), il semble nécessaire que les modèles décrivent précisément cette concentration ou, de façon similaire, le pH. Également certains seuils sont exprimés en concen-

tration en chlorures libres et d'autres en chlorures totaux. Les interaction ions chlorures/matrice cimentaire doivent donc être modélisées pour étudier connectement la dépassivation. Or, seuls les modèles de transport réactif prenant en compte les éventuelles dissolution/précipitation des espèces minérales au sein du matériau en sont capables. Il en existe malheureusement peu. Deux [6], [7] ont été développés assez récemment pour modéliser le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. Les caractéristiques principales de ces deux modèles sont données dans le tableau 1.3 :

Tableau 1.3 – Caractéristiques principales des modèles de transport-réactif de Samson et al. [6] et Nguyen et al. [7].

	Samson et al. [6]	Nguyen et al. [7]
Interaction		
Solide/solution	Oui	Oui
Minéral considéré		
Portanlandite	Oui	Oui
C-S-H	Oui	Non
Ettringite	Oui	Non
Monosulfoaluminate	Oui	Non
C3A	Non	Oui
Minéral précipité		
Sel de Friedel	Oui	Oui
Espèces considérées	SO_4^{2-}, OH^-, $Al(OH)_4^-$,Cl^- Ca^{2+}, Na^+, K^+	$Al(OH)_4^-$,Cl^-, OH^-, H^+ Ca^{2+}, Na^+, K^+
Constante de solubilité $\log K_T$		
$25°C$	Oui	Oui
en fonction de la température	Oui*	Non
* $\log K_T$ disponible	Portanlandite Monosulfoaluminate Ettringite	

Néanmoins, ces deux modèles ne semblent pas complets vis-à-vis des objectifs du présent travail car les données thermodynamiques (constante de solubilité notamment) et les effets de la température sur celles-ci, ne sont pas données pour toutes les espèces minérales du matériau cimentaire. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle de transport réactif prenant en compte toutes les phases minérales. Les bases de ce modèle sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

1.3.1 Principe des modèles couplés chimie-transport

Les modèles couplés chimie-transport, encore appelés thermochimiques ou géochimiques, sont utilisés dans un nombre croissant de domaines :

- stockage de déchets radioactifs [55], [56]

- stockage de CO_2 [57], [58]
- propagation de pollutions dans les sols par des métaux lourd [59], [60]
- hydratation du ciment Portland [61]

Bien que bon candidat à la modélisation de l'initiation de la corrosion des armatures dans les bétons exposés à l'eau de mer, notamment sur les mécanismes d'adsorption et d'amincissement de la couche passive précédemment décrits (cf. paragraphe 1.2.1), cet outil n'a pas été utilisé dans ce domaine.

1.3.1.1 Équations de transport

Dans un milieu totalement saturé et ne comportant pas de gradients de pression, cadre dans lequel le présent travail se situe, le seul phénomène de transport des agents agressifs est la diffusion. La conservation de la masse permet d'écrire l'équation suivante :

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -\frac{\partial J_j}{\partial x} + q_j \tag{1.15}$$

M_j : masse de l'espèce j dans le matériau (en mol/dm^3 de matériau)

J_j : flux ionique de l'espèce j (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$)

q_j : terme source ou puits de l'espèces j dans le matériau au temps t (en $mol.dm^{-3}.s^{-1}$) correspondant à son apparition ou sa disparition

Le terme q_j peut se décomposer en trois phénomènes principaux. Un premier phénomène est lié à l'apparition ou la disparition, $q_{j,l}$, d'espèces ioniques en solution dues à des réactions avec d'autres espèces ioniques : ce phénomène est appelé complexation ou complexation ionique. Un deuxième phénomène est lié à la consommation ou la libération, $q_{j,s}$, d'espèces ioniques dues aux réactions de dissolution ou précipitation d'espèces minérales. Un troisième phénomène, appelé complexation de surface, est lié à l'adsorption ou la désorption d'espèces ioniques à la surface des espèces minérales dans le béton et en particulier à la surface des C-S-H [62]. Le terme q_j est donc la somme de la contribution de chacun de ces phénomènes (cf. équation 1.16), lesquels sont détaillés ultérieurement (cf. paragraphe 1.3.2).

$$q_j = q_{j,l} + q_{j,s} + q_{j,C-S-H} \tag{1.16}$$

Néanmoins, la complexité d'implémentation de la complexation de surface dans le modèle nous conduit à utiliser un modèle plus simple. La quantité d'ions adsorbés est modélisée par une dépendance linéaire $K_{d,j}$ à la concentration de l'espèce j en solution (cf. 2ème terme du membre de droite de l'équation 1.17). Ainsi, si M_j est la masse de l'espèce j, elle est la somme de la masse de l'espèce libre en solution et de la masse de l'espèce absorbé à la surface des espèces minérales du matériau cimentaire (cf. équation 1.17).

$$M_j = \phi C_j + \rho K_{d,j} C_j \tag{1.17}$$

ϕ : porosité du matériau

C_j : concentration libre en solution de l'espèce j (en mol/l de solution).

Le terme de flux, J_j, exprime, quant à lui, le transport des espèces ioniques en solution. Cette diffusion peut s'exprimer sous la forme d'une loi de Fick qui décrit le transport des espèces des concentrations les plus fortes vers les concentrations les plus faibles (cf. équation 1.18).

$$J_j = -\tau\phi D_{j,w}\frac{\partial C_j}{\partial x} \tag{1.18}$$

τ : tortuosité du matériau

$D_{j,w}$: coefficient de diffusion d'espèce j dans l'eau (m^2/s) ($w = water$)

Néanmoins, une critique récurrente à l'utilisation de ce type de loi est son inconséquence supposée pour le transport d'espèces ioniques (et donc chargées). En effet, la vitesse de propagation des ions n'étant pas la même pour chaque espèce, un potentiel électrique apparaît. Les ions les plus rapides sont freinés par les plus lents. Une façon de rendre compte de ce phénomène est d'utiliser l'équation de Nernst-Planck qui décrit le transport comme la somme d'un processus de diffusion et de migration. Elle s'écrit de la façon suivante [63] :

$$J = -D\nabla c - \frac{zF}{RT}Dc\nabla E \tag{1.19}$$

z : charge électrique de l'ion transporté

F : nombre de Faraday , $F = 96485.333\ C/mol$

R : constante des gaz parfaits, $R = 8.314\ J/(K.mol)$

T : température, K

E : potentiel électrique, V (ou J/C)

Toutefois, ce type de loi est généralement utilisé pour modéliser la propagation des espèces dites primaires comme les ions Cl^-, Na^+, Ca^{2+}, $SO_4{}^{2-}$, Al^{3+}... Or, ces ions réagissent entre eux dans la solution pour former des complexes ioniques dont les charges peuvent être très différentes des espèces primaires qui les composent. Les ions chlorures et calcium peuvent, par exemple, se combiner pour former du $CaCl^+$. L'ion aluminium est aussi particulièrement symptomatique puisqu'il n'existe pratiquement pas en solution fortement basique sous forme Al^{3+}. Pour ces raisons, ainsi que pour des raisons de simplification, la loi de Fick sera adoptée et un seul coefficient de diffusion sera utilisé pour toutes les espèces ioniques (cf. équation 1.18). Le coefficient de diffusion effectif du milieu poreux, mesurable expérimentalement, s'exprime alors de la façon suivante :

$$D_{e,j} = -\tau\phi D_{j,w} \tag{1.20}$$

Finalement, l'équation (1.15) peut s'écrire :

$$\frac{\partial(\phi + \rho K_{d,j})C_j}{\partial t} = D_{e,j}\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + q_j \tag{1.21}$$

1.3.1.2 Équations réactives

Activité et force ionique Dans une solution, l'activité d'une substance dissoute A est exprimée comme suit :

$$\{A\} = \frac{\gamma_A[A]}{[A_0]} \tag{1.22}$$

γ_A : coefficient d'activité (sans unité)

$[A]$: concentration de la substance A (mol/kg d'eau)

$[A_0]$: concentration de référence égale à 1 (mol/kg d'eau)

Il faut noter que la concentration molaire peut s'exprimer : soit en molalité (mol/kg d'eau) soit en molarité (mol/l de solution). En ce qui concerne le principe théorique d'équilibre thermodynamique, l'unité de concentration molaire est toujours exprimée en molalité (mol/kg d'eau).

Afin de déterminer le coefficient d'activité γ_A, il faut tout d'abord déterminer la force ionique de la solution I (mol/kg d'eau) :

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N} z_i^2[A_i] \tag{1.23}$$

N : nombre total de substances dans la solution

$[A_i]$: concentration de la substance A_i (mol/kg d'eau)

z_i : valence de la substance A_i

Dans la littérature, il y a différentes approches pour calculer le coefficient d'activité. Néanmoins, toutes ces approches sont inférées à l'équation de Debye-Hückel [64] qui est seulement applicable à une solution ayant une force ionique $I < 0.005$ (mol/kg) (cf. équation (1.24)).

$$\log(\gamma_j) = -\xi z_j^2 I^{0.5} \tag{1.24}$$

ξ : paramètre dépendant de la température et de la pression [64]. En conditions ambiantes, $p_0 = 1.1013 \times 10^5\ Pa$ et $T = 25°C$, $\xi = 0.5091\ kg^{0.5}/mol^{0.5}$.

L'approche de Helgeson et al (1981) [65] (appelée équation de Debye-Hückel modifiée), est recommandée pour calculer plus précisément le coefficient d'activité d'une solution ayant une force ionique $I < 1$ (mol/kg) [66]. Cela correspond aux solutions qui nous concernent : l'eau de mer et la solution interstitielle du béton. L'équation de Debye-Hückel étendue s'écrit alors :

$$\log(\gamma_j) = \frac{-\xi z_j^2 I^{0.5}}{1+\lambda_j \delta \bar{I}^{0.5}} + \log(1 + 0.0180153m*) - [\omega_j b_{NaCl} + b_{Na^+,Cl^-} - 0.19(\mid z_j \mid -1)]I \tag{1.25}$$

δ : paramètre dépendant aussi de la température et de la pression [64]. En conditions ambiantes, $p_0 = 1.1013 \times 10^5\ Pa$ et $T = 25°C$, $\delta = 0.3283 \times 10^{-6}\ kg^{0.5}/(mol^{0.5}.m)$.

λ_j : paramètre dépendant des caractéristiques des ions représenté par les équations (1.26) et (1.27) :

Pour les anions :

$$\lambda_j = \frac{2(r_{e,j} + 1.91 \mid z_j \mid)}{(\mid z_j \mid +1)} \tag{1.26}$$

Pour les cations :

$$\lambda_j = \frac{2(r_{e,j} + 1.81 \mid z_j \mid)}{(\mid z_j \mid +1)} \tag{1.27}$$

$r_{e,j}$: rayon effectif de l'ion donné dans les bases thermodynamiques (unité en Å).

$\bar{I}$: force ionique stœchiométrique, calculée en négligeant la contribution des espèces primaires (paire d'ions, ions composés d'un cation et d'un anion, comme par exemple $CaOH^+$, $NaCO3^-$).

$$\bar{I} = \frac{1}{2}\sum_{i}^{M} z_i^2 [B_i] \tag{1.28}$$

$[B_i]$: concentration de l'ion B_i (mol/kg d'eau), M : nombre d'anions et cations dans la solution ($M < N$).

$m*$: somme des molalités de toutes les espèces dans la solution (mol/kg d'eau)

ω_j : coefficient de Born (J/mol) [65]

$$\omega_j = \eta \frac{z_j^2}{r_{e,j}} \tag{1.29}$$

$\eta = 6.951218$ (Å.J/mol)

b_{NaCl}, b_{Na^+,Cl^-} : deux paramètres dépendants de la température et de la pression qui sont précisés dans le travail de Halgeson et al. [64]. En conditions ambiantes, $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa et T=25°C, $b_{NaCl} = 2.47 \times 10^{-3}$ (kg/J) et $b_{Na^+,Cl^-} = -9.770 \times 10^{-2}$ (kg/mol)

Équilibre thermodynamique L'interaction des espèces ioniques avec les espèces minérales conduise à la précipitation ou la dissolution de ces dernières. La saturation Ω_m du minéral m peut s'exprimer de la façon suivante [1] :

$$\Omega_m = K_{s,m}^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j C_j)^{\nu_{mj}} \qquad m = 1, ..., N_p \tag{1.30}$$

$K_{s,m}$: produit de solubilité du minéral m

ν_{mj} : coefficient stœchiométrique

γ_j : coefficient d'activité de l'espèce primaire j

C_j : concentration de l'espèce primaire dans la solution (en mol/kg d'eau)

N_c : nombre d'espèces primaires

N_p : nombre du minéral à l'équilibre

L'état d'équilibre (ou de déséquilibre) des espèces minérales en solution est décrit par l'indice

1. Il faut noter que, par convention, l'activité chimique, $\gamma_j C_j$, des espèces minérales est égale à 1

de saturation du minéral, IS (cf. équation 1.31). Pour une espèce minérale donnée, si $IS = 0$, la solution est à l'équilibre. Si $IS < 0$, la solution est sous-saturée et le solide peut encore se dissoudre. Si $IS > 0$, la solution est sursaturée et le solide peut précipiter.

$$IS_m = \log \Omega_m = 0 \tag{1.31}$$

Exemple Lors de la dissolution/précipitation de l'hématite, le produit de solubilité de l'hématite, $K_{s,\alpha-Fe_2O_3}$, qui est constant à une température et une pression données, est comparé au produit des activités des espèces ioniques en solution, $\prod_{j=1}^{N_c}(\gamma_j C_j)^{\nu_{mj}}$. Ainsi, pour la réaction suivante :

$$\alpha - Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O \tag{1.32}$$

Le produit des activités s'écrit :

$$\frac{\{Fe^{3+}\}^2\{H_2O\}^3}{\{\alpha - Fe_2O_3\}\{H^+\}^6}$$

Le rapport de ce produit et du produit de solubilité de l'hématite donne la saturation de l'espèce minérale. L'indice de saturation peut ainsi être calculé.

L'interaction des espèces ioniques entre elles dans la solution conduit à la formation de complexes ioniques. Le principe du calcul de l'apparition ou la disparition de ce complexe est le même que pour une espèce minérale. L'équation 1.33 permet de décrire ces réactions :

$$C_i = K_{c,i}^{-1}\gamma_i^{-1}\prod_{j=1}^{N_c}(\gamma_j C_j)^{\nu_{ij}} \qquad i = 1, .., N_x \tag{1.33}$$

C_i : concentration de l'espèce secondaire dans la solution (en mol/kg d'eau)

$K_{c,i}$: constante d'équilibre de l'espèce secondaire i

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce secondaire i

ν_{ij} : coefficient stœchiométrique

N_x : nombre d'espèces secondaires

Exemple Le mélange d'ions ferriques, Fe^{3+}, avec de l'eau engendre la création de complexes ferrique comme le $Fe(OH)_4^-$:

$$Fe^{3+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^- + 4H^+$$

Le produit des activités s'écrit :

$$\frac{\{Fe(OH)_4^-\}\{H^+\}^4}{\{Fe^{3+}\}\{H_2O\}^4}$$

Ce produit, comme dans le cas d'une espèce minérale, est comparé à la constante d'équilibre du complexe ferrique pour vérifier si la réaction est en équilibre.

Dans chacune des expressions du calcul de la concentration des complexes ioniques ou du calcul de l'indice de saturation, les activités chimiques interviennent et non pas seulement les concentrations. Cette différence est importante puisqu'elle étend le domaine de validité de la modélisation à des solutions moyennement concentrées.

1.3.2 Adsorptions physiques et chimiques dans les bétons Portland

1.3.2.1 Composition des principales espèces minérales du ciment hydraté

Le ciment Portland est principalement constitué de clinker auquel est ajouté du gypse ($CaSO_4.2H_2O$), dont la quantité reste inférieure à 5% de la masse totale de ciment. Le clinker est un produit résultant de la cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile. Ce mélange décarbonaté après cuisson est broyé pour obtenir une finesse inférieure à 100 μm. Les constituants principaux du clinker sont listés dans le tableau (1.4).

Tableau 1.4 – Composition du clinker.

Espèces minérales	Notation cimentiaire	Formule
Alite	C_3S	$3CaO.SiO_2$
Belite	C_2S	$2CaO.SiO_2$
Celite	C_3A	$3CaO.Al_2O_3$
Ferrite	C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Autres oxydes	MgO, P_2O_5,MnO,	Fe_2O_3, Na_2O, K_2O

Le mélange de clinker et de gypse réagit avec l'eau pour donner du ciment hydraté. Cette réaction conduit à la formation d'un certain nombre d'espèces minérales dont les principales

sont données dans le tableau (1.5). Quantitativement, on trouve principalement de la portlandite $Ca(OH)_2$ et du silicate calcium hydraté C-S-H $Ca_xSi_yO_z(OH)_m.nH_2O$, mais également certaines phases minérales en plus faible quantité : la phase AFm, la phase AFt et la phase Hydrogrossular.

Tableau 1.5 – Composition des principales espèces minérales du ciment hydraté.

Phase	Minéral	Formule
	Portlandite	$Ca(OH)_2$
C-S-H	Jennite	$Ca_{1.67}(SiO_2)(OH)_{3.33}(H_2O)$
	Tobermorite	$Ca_{0.83}(SiO_2)(OH)_{1.67}(0.5H_2O)$
phase AFm	Monosulfoaluminate	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$
	Monocarboaluminate	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$
	Hemicarboaluminate	$Ca_4Al_2(CO_3)_{0.5}(OH)_{13}(5.5H_2O)$
phase AFt	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$
	Tricarboaluminate	$Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12}.26H_2O$
phase Hydrogrossular	Hydrogarnet	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$
	KatoiteSi	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$
	Siliceous hydrogarnet	$Ca_3Al_2(SiO_4)_{0.8}(OH)_{8.8}$

En ce qui concerne les C-S-H, ils peuvent prendre de multiples formes. Le rapport x/y est égal à (0.5/3) selon le travail de Blanc et al. [67]. Lothenbach [68] considère deux types de C-S-H dans la matrice cimentaire : la jennite $Ca_{1.67}(SiO2)(OH)_{3.33}(H_2O)$ et la tobermorite $Ca_{0.83}(SiO2)(OH)_{1.67}(0.5H_2O)$. Là encore, afin de simplifier le modèle notamment vis-à-vis de la gestion de solutions solides constituées de plusieurs formes de C-S-H, seule la Jennite sera prise en compte dans le cadre de ce travail.

En ce qui concerne les phases AFm, qui est l'abréviation du groupe "aluminate de calcium hydraté", le monosulfoaluminate $Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$ est le plus couramment rencontré [68]. En présence de CO_2, on peut voir apparaître les monocarboaluminate $Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$ et hemicarboaluminate $Ca_4Al_2(CO_3)_{0.5}(OH)_{13}(5.5H_2O)$ [68].

La phase AFt correspond à l'ettringite $Ca_6Al_2(SO4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ et au tricarboaluminate $Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12}.26H_2O$. Ils sont présents en quantité assez faible mais peuvent causer un certain nombre de dégâts lorsqu'ils précipitent *à posteriori* (produits expansifs) .

L'Hydrogarnet $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ est aussi un composé dont la quantité est limitée. En notation cimentaire, sa formule s'écrit C_3AH_6. Elle fait partie de la famille des hydrogrossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$. La KatoiteSi fait aussi partie de cette famille. Elle apparait lorsque $x = 2$, contrairement à l'hydrogarnet siliceux pour lequel $x = 2.2$.

1.3.2.2 Modélisation des interactions entre les ions chlorures et les espèces minérales du ciment

Comme l'a montré le paragraphe 1.3.1.1, les ions en solution comme les ions chlorures peuvent se fixer "physiquement" ou chimiquement à la matrice cimentaire. La capacité de fixation de ces ions influence bien sûr leur concentration en solution. Or c'est précisément ces ions en solution qui sont susceptibles de dégrader la couche passive (cf. paragraphe 1.2)[35]. Il est donc essentiel de bien identifier les mécanismes d'adsorption (physique ou chimique) lors de la propagation des ions dans le matériau, et en particulier des ions chlorures.

La réaction chimique des ions chlorures avec la matrice cimentaire conduit à la précipitation de sels [69], [70], [71]. C'est en fait l'interaction entre les ions chlorures et la phase AFm qui peut former plusieurs précipités. Le premier est le chloroaluminate (ou sel de Friedel $Ca_4Al_2(OH)_{12.05}Cl_{1.95}.4H_2O$). La réaction chimique peut s'écrire de la façon suivante [72] :

$$Ca_4Al_2Cl_{1.95}(OH)_{12.05}.4H_2O = 4Ca^{2+} + 2AlO_2^- + 1.95Cl^- + 4.05OH^- + 8H_2O \qquad (1.34)$$

D'autres travaux [69], [70] ont montré qu'en mélangeant du C_3A, du $CaCl_2.2H_2O$ et du $CaSO_4$ avec de l'eau H_2O, un précipité apparaît dont la fraction molaire idéale de $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ est 2 :1. Ce sel est appelé sel de Kuzel $Ca_4Al_2(SO4)_{0.5}Cl(OH)_{12}.6H_2O$. Balonis et al. [72] décrivent la structure cristalline de ce sel et proposent la réaction suivante [72] :

$$Ca_4Al_2(SO4)_{0.5}Cl(OH)_{12}.6H_2O = 4Ca^{2+} + 2AlO_2^- + Cl^- + 0.5SO_4^{2-} + 4OH^- + 10H_2O \quad (1.35)$$

Enfin, un dernier précipité est possible. Il s'agit des sels d'oxychlorures ($3CaO.CaCl_2.H_2O$, $3CaO.CaCl_2.2H_2O$, $3CaO.CaCl_2.10H_2O$, $CaO.CaCl_2.12H_2O$, $CaO.CaCl_2.15H_2O$). Damidot et al. [73], Hobbs [74] affirment que la stabilité des oxychlorures n'est possible que pour des concentrations en chlorures très élevées 3 à 8 (mol/l de solution). Ces précipités sont donc en dehors de la plage d'observation du présent travail qui étudie les armature d'un béton en contact l'eau de mer ($[NaCl] = 0.5$ mol/l).

L'adsorption physique des ions chlorures à la surface des espèces minérales du béton, en particulier les C-S-H, a fait l'objet de nombreuses études [75], [76], [77]. Le principe de l'adsorption peut être schématisé par la figure 1.7. Cette représentation est celle dite de double couche de Stern [62]. Mais si cette représentation est adaptée pour les ions chlorures, elle l'est

aussi pour d'autres ions (Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, SO_4^{2-}).

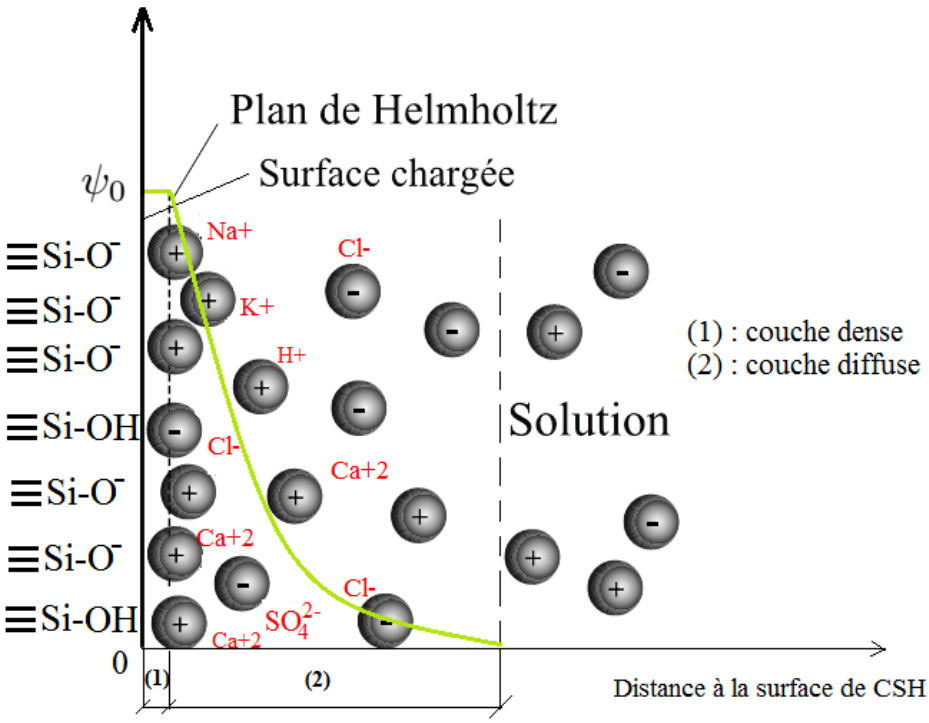

Figure 1.7 – Interaction entre des ions à la surface de C-S-H par le modèle de double couche de Stern.

D'un point de vue physique, la surface des C-S-H créé un champ électrique extérieur. Le modèle de double couche de Stern divise ce champ en deux couches : couche dense avec le potentiel électrique ψ_0 constant et la couche diffuse avec la diminution progressive du potentiel électrique. Ces couches dense et diffuse sont séparées par le plan d'Helmhotz qui est aussi le plan d'adsorption des ions à la surface des C-S-H. Les ions Cl^{-} présents dans les couches dense et diffuse correspondent à la quantité de chlorures liés à la surface de C-S-H. L'attraction des ions se fait à l'aide de forces électrostatique de type Van Der Waals. C'est l'ensemble de ce phénomène qui est appelé "adsorption physique".

D'un point de vue modélisation, ce phénomène est assez complexe. Il fait intervenir des notions de complexation de surface qui ne seront pas étudiées dans le cadre de cette thèse. On adoptera un modèle plus simple qui consiste à adopter une adsorption physique qui dépend linéairement de la concentration en ions dans la solution (cf. paragraphe 1.3.1.1).

1.4 Besoins en recherche

Cette étude bibliographique montre l'intérêt que porte la communauté scientifique au sujet de la dépassivation des armatures et de l'initiation de la corrosion dans un béton exposé à

l'eau de mer. Beaucoup d'études portent sur la propagation de la corrosion et très peu sur la dépassivation, il reste donc un vaste champ à explorer pour comprendre puis modéliser ce phénomène.

Concernant les processus physiques conduisant à la dépassivation des armatures d'un béton, l'étude bibliographique a montré que plusieurs mécanismes (éventuellement) couplés interviennent. La figure 1.8 en rappelle les grandes catégories. Néanmoins, on ne sait pas aujourd'hui si un mécanisme est prédominant sur les autres voire même si un seul peut expliquer le processus de dépassivation.

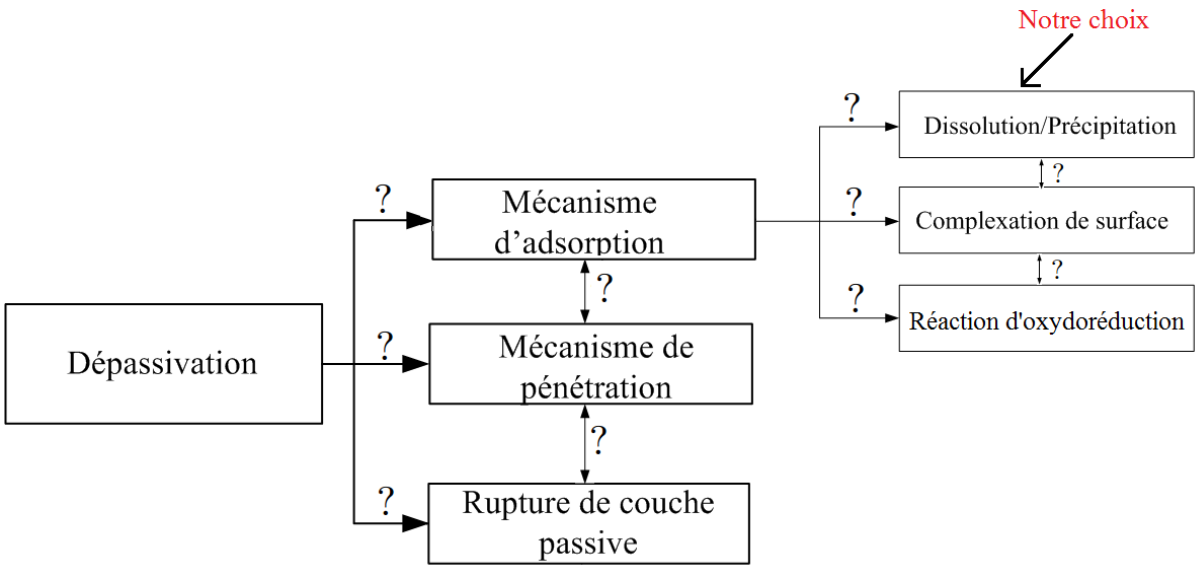

Figure 1.8 – Différents mécanismes de dépassivation, d'après [4] et [5]

D'un autre coté, plusieurs études expérimentales ont tenté de définir des seuils d'initiation de la corrosion des armatures en fonction de la concentration de certaines espèces ioniques en solution. Cependant, l'expression de ces seuils ainsi que les valeurs au-delà desquelles l'initiation de la corrosion est amorcée est loin de faire consensus, la difficulté provenant notamment du fait que la détection de la corrosion correspond aux difficiles premières observations d'un courant ou d'un potentiel de corrosion, l'effet de la température étant en outre peu étudié. De plus, la pertinence de ces seuils ne peut être évaluée que si les mécanismes mis en jeu sont maîtrisés. Or, ils ne le sont pas totalement.

Enfin, la compréhension par la modélisation des mécanismes conduisant à la dépassivation des armatures nécessite l'utilisation d'outil de modélisation du transport des agents agressifs performants. Or, peu de modèles prenant en compte le transport réactif des ions existent, d'autant plus s'il est nécessaire d'ajouter l'effet de la température sur les précipitations/dissolutions des différentes espèces minérales et les variations locales de pH liées à ces mêmes dissolutions/précipitations.

Dans le cadre du présent travail de modélisation, tous les mécanismes conduisant à la dépassivation des armatures ne pourront pas être étudiés. Le choix s'est porté sur la dégradation chimique de la couche passive par l'arrivée des agents agressifs. Ce choix permet assez naturellement de faire le lien avec les seuils de dépassivation dans le sens où une dégradation chimique est associée à un produit de solubilité, lequel peut s'apparenter à un seuil de dépassivation. L'étude ne se focalisera ainsi que sur le comportement des oxydes et hydroxydes identifiés dans la couche passive. En outre, des besoins nouveaux en terme de modélisation du transport réactif se font sentir.

Pour parvenir à modéliser le phénomène choisi, il est nécessaire d'utiliser des outils de modélisation performants. Les modèles couplés chimie-transport sont de plus en plus utilisés pour de multiples applications. Ils semblent être de bons candidats pour modéliser les phénomènes qui nous intéressent, notamment parce qu'ils sont en capacité de modéliser :

— variation de pH

— le comportement des ions ferriques, leur formation dans la solution, l'interaction entre la solution et les oxydes/hydroxydes de fer ;

— les interactions dans le milieu cimentaire et dans la solution interstitielle : formation de complexes ioniques, précipitation/dissolution des différentes espèces minérales ;

— la fixation des ions chlorures dans un béton Portland : par la formation des sels de Friedel ou Kuzel ;

— l'influence de la température sur les interactions ;

— le changement des propriétés physiques (porosité, densité) dues aux dissolutions/précipitations des différentes espèces minérales modifiant ainsi les propriétés de transport (perméabilité, diffusion).

Bien que débordant ce travail de thèse, ces modèles sont aussi en capacité de prendre en compte la complexation de surface, les échanges de cations ainsi que la solubilité des gaz dans la phase aqueuse [2]. Il est, en outre, possible de lui adosser un modèle de transport. Ces modèles nécessitent cependant de disposer de la composition initiale du béton hydraté pour nos applications. C'est la raison pour laquelle cette thèse s'appuiera régulièrement sur un code de calcul d'hydratation développé au sein du Cerema et basé sur les travaux de Thiery et al. [79].

Dans la littérature, différents codes thermochimiques existent :

— Phreeqc [80]

— Hp1/Hpx [81]

2. Pour plus de détails sur ce type de calculs ainsi que sur la méthode numérique de résolution, il est possible de lire le manuel de Toughreact [78] et les travaux de Steefel et al. [8].

— Pht3d [82]

— Opengeosys [83]

— Hytec [84]

— Toughreact [78]

Un tableau synthétique est présenté afin de comparer les fonctionnalités de chacun des codes (cf. tableau 1.6). Les fonctionnalités sont séparées en quatre catégories : les dimensions possibles des problèmes à traiter, le transport, la thermochimie et le couplage thermique/thermochimique. Dans la partie transport, le terme "multiphasique" désigne le fait que les problèmes traités peuvent ou non prendre en compte l'advection et la diffusion des liquides et gaz. Dans la partie "thermochimie", le modèle de Debye-Hückel modifié permet de prendre en compte l'activité chimique des ions sans se limiter au seules concentrations. Cela peut s'avérer utile lorsque la solution ne peut plus être considérée comme diluée. Enfin, le couplage entre thermique et thermochimie permet de prendre en compte l'évolution des produits de solubilité en fonction de la température, notamment.

Tableau 1.6 – Caractéristiques des différents codes thermochimiques [8].

	Phreeqc	Hp1/Hpx	Pht3D	openGeoSys	Hytec	Toughreact
Dimension	1D	1,2,3D	1,2,3D	1,2,3D	1,2,3D	1,2,3D
Transport						
Non saturé	Non	Oui	No	Oui	Oui	Oui
Multiphasique	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui
Ecoulement non isotherme	Non	Non	Non	Oui	Non	Oui
Equation de Nernst-Planck	Oui	Non	Non	Non	Non	Non
Modification de la porosité	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
Thermochimie						
Debye-Hückel modifiée	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
Modèle d'activité Pitzer	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Oui
Complexation de surface	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Couplage						
Thermique-Thermochimie	Non	Non	Non	Oui	Non	Oui

D'après ce tableau, le code Toughreact [78] semble être le mieux placé pour modéliser les phénomènes conduisant à la dépassivation des armatures. Bien que payant, son accessibilité économique n'est pas un frein. Enfin, son accessibilité très "rustique" est en partie compenser par ses interfaces possibles avec des langages de programmation comme Python qui lui ouvrent des champs d'action importants (post-traitement, automatisation de certaines tâches...).

2

Modélisation thermochimique de la dégradation de la couche passive d'un béton armé

2.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier le processus de dégradation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer en ne considérant que la dégradation chimique des composants de la couche passive par précipitation/dissolution. Pour cela, il convient de s'intéresser à la propagation des agents agressifs dans le béton ainsi qu'aux réactions de ces agents avec l'armature.

Ce chapitre se focalise sur les conditions thermochimiques dans lesquelles la couche passive d'une armature peut se dégrader, les phénomènes de transport réactif dans le béton étant traités dans le chapitre suivant. Le chapitre 2 aide à la compréhension du comportement de l'armature en contact avec la solution interstitielle chargée d'agents agressifs, notamment les ions chlorures. Pour cela, il décrit comment construire une base de données thermochimique spécifique à l'étude de la dégradation de la couche passive d'une armature dans un béton, les bases de données existantes comportant un certain nombre de limites. On s'intéresse ensuite aux conditions de dissolution de chacune des espèces minérales constituant la couche passive de l'armature d'un point de vue théorique et numérique tout en prenant en compte l'effet de la température.

2.2 Construction d'une base thermodynamique

Afin d'utiliser un modèle couplé chimie-transport, il est nécessaire de disposer d'un outil de résolution (ou pour le moins, le système d'équations associé). Il faut, en outre, faire appel à une base de données dans laquelle la liste des espèces primaires et secondaires (ou complexes ioniques) et la liste des espèces minérales sont présentes. Pour chacun des complexes ioniques et des espèces minérales, une réaction chimique et un produit de solubilité associé et dépendant de la température est décrit.

Les phases solides de notre modélisation sont les espèces minérales du béton hydraté ainsi que les constituants potentiels de la couche passive de l'acier. La base thermodynamique utilisée doit simuler non seulement la précipitation/dissolution des minéraux du béton, mais aussi la précipitation/dissolution des oxydes/hydroxydes de fer obtenus. D'après notre connaissance, il existe des bases thermodynamiques prenant en compte les phases minérales du béton. Les deux bases thermodynamiques les plus utilisées prenant en compte ces phases sont : Thermoddem du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) [25] et Cemdata du laboratoire fédéral d'essai des matériaux de la Suisse (Empa) [85]. Néanmoins pour l'étude de la dépassivation, ces deux bases thermodynamiques sont incomplètes. Par exemple, la formation d'akaganéite n'est pas pris en compte dans ces deux bases. En outre, il est délicat de concaténer différentes base de données. En effet, la liste des espèces primaires sur lesquelles se basent la plupart des réactions n'est pas toujours la même d'une base de données à l'autre. Ce sont les raisons pour lesquelles une nouvelle base de données thermodynamique est construite non pas à partir des bases existantes mais à partir des propriétés thermodynamiques pour chaque constituant.

Il est à noter que l'utilisation du logiciel Toughreact nous contraint à définir l'espèce ionique H^+ comme espèce principale au détriment de OH^- malgré le fait d'évoluer dans un milieu basique. En effet, le logiciel calcule le pH d'une solution à partir de l'activité de $\{H^+\}$ primaire.

L'espèce OH^- est donc considérée comme une espèce secondaire. La construction de la base de données ainsi que les principes de calcul des produits de solubilité sont détaillés ci-dessous.

2.2.1 Calcul de la constante d'équilibre à une température donnée

La constante de solubilité, notée K_s, peut être la solubilité d'un gaz ou la solubilité d'un solide dans l'eau. Cette constante de solubilité est dépendante de plusieurs paramètres : le pH de la solution, la pression partielle des gaz pour une substance gazeuse, la pression et la température du milieu. Tandis que l'influence du pH et de la pression partielle sur la constante de solubilité peut s'exprimer par la loi d'action de masse, l'influence de la température et de la pression du milieu ne peut s'exprimer que par des équations complémentaires. Dans le cas des ouvrages maritimes, la pression du milieu est considérée constante et égale à la pression atmosphérique $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa. Seule la température varie.

Nous allons établir la relation entre la température et la constante de solubilité. L'énergie ou enthalpie libre de Gibbs du système fermé, notée G, est définie par :

$$G = U + pV - TS = H - TS \tag{2.1}$$

G : enthalpie libre J

U : énergie interne du système, en J

V : volume du système, en m^3

H : enthalpie du système,en J

p : pression du système, en *pascal*

T : température du système, en K

S : entropie du système J/K

En outre, l'enthalpie libre G molaire de la substance i est aussi exprimée via le potentiel chimique μ_i. Nous introduisons donc la définition du potentiel chimique μ. Dans un système multi-composant comportant N substances, la différentielle d'énergie interne s'exprime par :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^N \mu_i d\nu_i \tag{2.2}$$

ν_i : nombre de moles de la substance i

La variation d'enthalpie libre du système s'exprime par :

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS \tag{2.3}$$

En combinant les deux équations (2.2) et (2.3), nous obtenons :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i}^{N} \mu_i d\nu_i \tag{2.4}$$

De plus, l'enthalpie libre d'un système chimique constitué de N substances est dépendante de la température, de la pression et de la quantité de chaque substance : $G = G(T, p, n_i)$. À température et pression constante, la différentielle de l'enthalpie libre est donnée par :

$$dG = \sum_{i=1}^{N} \mu_i d\nu_i = \mu_1 d\nu_1 + \mu_2 d\nu_2 + ... + \mu_N d\nu_N \tag{2.5}$$

où le potentiel chimique d'une substance est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_i}\right)_{T,P,\nu_{j\neq i}} \qquad \left(\frac{J}{mol}\right) \tag{2.6}$$

Pour une réaction chimique, à partir de l'équation (2.5), la variation d'enthalpie libre s'exprime par :

$$\triangle_r G = \sum_{i}^{m} \nu_i \mu_i(produits) - \sum_{j}^{n} \nu_j \mu_j(reactifs) \tag{2.7}$$

$\triangle_r G$: variation d'enthalpie libre d'une réaction à l'état calculé par rapport à l'état initial

ν_i, ν_j : nombre de moles (coefficients stœchiométriques) des composants i et$j$, respectivement.

m, n : nombres de produits et réactifs

À une température T et une pression $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa, dans un système multi-composant, le potentiel chimique est dépendant de la composition chimique via l'activité chimique de la substance :

$$\mu_i^0 = \mu_{i,T}^0 + RT \ln\{A_i\} \tag{2.8}$$

$\mu_{i,T}^0$: potentiel chimique intrinsèque d'une mole substance à la température T donnée, et à la pression atmosphérique $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

A_i : activité chimique pour un soluté

A_i : égale 1 pour un solide,

En combinant les équations (2.7) et (2.8), nous obtenons :

$$\triangle_r G = \left[\sum_{i}^{m} \nu_i \mu_{i,T}^0(produits) - \sum_{j}^{n} \nu_j \mu_{j,T}^0(reactifs)\right] + RT \ln \frac{\prod_i^m \{A_i\}^{\nu_i}}{\prod_j^n \{A_j\}^{\nu_j}} \tag{2.9}$$

L'exposant 0 signifie que ces termes sont mesurés ou calculés à la pression de référence p_0.

Si nous notons $\triangle_r G_T^0$ comme étant la variation d'enthalpie libre **standard** de réaction à l'état d'équilibre d'une réaction à la température T :

$$\triangle_r G_T^0 = \left[\sum_i^m \nu_i \mu_{i,T}^0(produits) - \sum_j^n \nu_j \mu_{j,T}^0(reactifs) \right] \tag{2.10}$$

et le produit des activités des ions, Q, à la température T :

$$\frac{\prod_i^m \{A_i\}^{\nu_i}}{\prod_j^n \{A_j\}^{\nu_j}} = Q \tag{2.11}$$

Finalement, la variation d'enthalpie libre d'une réaction s'exprime par :

$$\triangle_r G = \triangle_r G_T^0 + RT \ln Q \tag{2.12}$$

À l'état d'équilibre, le quotient de réaction Q doit être égal à la constante d'équilibre K_T :

$$RT \ln K_T = -\triangle_r G_T^0 \tag{2.13}$$

D'autre part, à partir de l'équation (2.1), la variation d'enthalpie libre standard d'une réaction est exprimée par :

$$\triangle_r G_T^0 = \triangle_r H_T^0 - T \triangle_r S_T^0 \tag{2.14}$$

$\triangle_r H_T^0$: variation d'enthalpie standard d'une réaction, en J

$\triangle_r S_T^0$: variation d'entropie standard d'une réaction, en J/K

L'équation (2.13) est réécrite :

$$-RT \ln K_T = \triangle_r H_T^0 - T \triangle_r S_T^0 \tag{2.15}$$

$\triangle_r H_T^0$ est exprimé par :

$$\triangle_r H_T^0 = \sum_i^m \nu_i H_{i,T}^0(produits) - \sum_j^n \nu_j H_{j,T}^0(reactifs) \tag{2.16}$$

$H_{i,T}^0$: enthalpie standard absolue d'une substance i, en J/mol

$\triangle_r S_T^0$ est exprimé par :

$$\triangle_r S_T^0 = \sum_i^m \nu_i S_{i,T}^0(produits) - \sum_j^n \nu_j S_{j,T}^0(reactifs) \tag{2.17}$$

$S_{i,T}^0$: entropie standard absolue d'une substance i, en $J/(mol.K)$

Expérimentalement, il est possible de mesurer l'entropie absolue d'une substance S_T^0 à une température donnée, alors qu'il est impossible de mesurer l'enthalpie standard absolue H_T^0. Par

contre, on peut mesurer l'enthalpie de formation standard $\triangle_f H_T^0$ (J/mol) qui est définie via H_T^0. Ceci sera illustré par l'exemple suivant trouvé dans travail d'Anderson et al. [86].

L'enthalpie de formation standard $\triangle_f H_{H_2O(l)}^0$ de H_2O en liquide s'exprime par :

$$\triangle_f H_{H_2O(l)}^0 = H_{H_2O(l)}^0 - H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} H_{O_2}^0 \tag{2.18}$$

L'enthalpie de formation standard $\triangle_f H_{H_2O(s)}^0$ de H_2O en solide s'exprime par :

$$\triangle_f H_{H_2O(s)}^0 = H_{H_2O(s)}^0 - H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} H_{O_2}^0 \tag{2.19}$$

Selon l'équation (2.16), la variation d'enthalpie standard $\triangle_r H_{T,s\to l}^0$ de la réaction $H_2O(s) = H_2O(l)$ est exprimée :

$$\triangle_r H_{T,s\to l}^0 = H_{H_2O(l)}^0 - H_{H_2O(s)}^0 \tag{2.20}$$

A partir des équations (2.18) et (2.19), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\triangle_r H_{T,s\to l}^0 &= H_{H_2O(l)}^0 - H_{H_2O(s)}^0 \\
&= \left[\triangle_f H_{H_2O(l)}^0 + H_{H_2}^0 + \frac{1}{2} H_{O_2}^0\right] - \left[\triangle_f H_{H_2O(s)}^0 + H_{H_2}^0 + \frac{1}{2} H_{O_2}^0\right] \\
&= \triangle_f H_{H_2O(l)}^0 - \triangle_f H_{H_2O(s)}^0
\end{aligned}$$

En conséquence, la variation de l'enthalpie standard d'une réaction est réécrite :

$$\triangle_r H_T^0 = \sum_i^m \nu_i \triangle_f H_{i,T}^0(produits) - \sum_j^n \nu_j \triangle_f H_{j,T}^0(reactifs) \tag{2.21}$$

Lorsque la pression du système p est constante, la loi de Kirchhoff donne :

$$\triangle_r H_T^0 = \triangle_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \triangle_r C_{p_0} dT \tag{2.22}$$

$\triangle_r C_{p_0}$ (J/K) : variation de la capacité thermique d'une réaction à la température T et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa qui est définie par :

$$\triangle_r C_{p_0} = \sum_i^m \nu_i C_{p_0,i}(produits) - \sum_j^n \nu_j C_{p_0,j}(reactif) \tag{2.23}$$

C_{p_0} : capacité thermique standard d'une substance, en $J/(mol.K)$, à la pression atmosphérique $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

$\triangle_r H_{T_0}^0$: variation de l'enthalpie standard d'une réaction à la température de référence T_0 et

$p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa, dans notre travail, nous choisissons $T_0 = 25°C$ $(298°K)$.

À partir de la deuxième loi de la thermodynamique, l'entropie standard S_T^0 est reliée à la capacité thermique C_{p_0} comme :

$$dS_T^0 = \frac{C_{p_0}}{T} dT \tag{2.24}$$

La variation d'entropie standard d'une réaction $\triangle_r S_T^0$ peut alors s'exprimer par :

$$d\triangle_r S_T^0 = \frac{\triangle_r C_{p_0}}{T} dT \tag{2.25}$$

$$\triangle_r S_T^0 - \triangle_r S_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\triangle_r C_{p_0}}{T} dT \tag{2.26}$$

$\triangle_r S_{T_0}^0$: variation de l'entropie standard d'une réaction à $T_0 = 25°C$, $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

Par conséquent, la constante d'équilibre est exprimée via la capacité thermique C_p en combinant (2.15), (2.22), (2.26) :

$$-RT \ln K_T = \triangle_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \triangle_r C_{p_0} dT - T\triangle_r S_{T_0}^0 - T \int_{T_0}^{T} \frac{\triangle_r C_{p_0}}{T} dT \tag{2.27}$$

La constante d'équilibre est dépendante de la capacité thermique $\triangle_r C_{p_0}$ et de la température. Dans la littérature, nous pouvons trouver différents modèles d'approximation de $\triangle_r C_{p_0}$. Dans le modèle de Van't Hoff, le terme $\triangle_r C_{p_0}$ est supposé nul, nous obtenons alors l'équation :

$$\ln K_T = -\frac{1}{RT_0}\left(\triangle_r H_{T_0}^0 - T_0 \triangle_r S_{T_0}^0\right) - \frac{\triangle_r H_{T_0}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \tag{2.28}$$

Pourtant, la condition $\triangle_r C_{p_0} = 0$ n'est valable que pour des réactions iso-coulombiques n'impliquant pas de changement dans le nombre de charges ioniques dans la solution [87] (ex.réaction (2.29)) :

$$Cl^- + H_2O = HCl + OH^- \tag{2.29}$$

Or les réactions qui se déroulent dans les matériaux cimentaires sont plus complexes. L'hypothèse $\triangle_r C_{p_0} = 0$ n'est donc plus valable.

Dans le matériau cimentaire, lorsque la température est inférieure à $150°C$, nous supposons que $\triangle_r C_{p_0}$ est constante [68]

$$\triangle_r C_{p_0} = \triangle_r C_{p_0,T_0} \tag{2.30}$$

$\triangle_r C_{p_0,T_0}$: variation de la capacité thermique d'une réaction à la température de référence $25°C$ et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa

$$\triangle_r C_{p_0,T_0} = \sum_i^m \nu_i C_{p_0,T_0,i}(produits) - \sum_j^n \nu_j C_{p_0,T_0,j}(reactifs)$$

Avec cette hypothèse, la variation d'enthalpie standard $\triangle_r H_T^0$ (cf. équation 2.22) et la variation d'entropie standard $\triangle_r S_T^0$ (cf. équation 2.26) s'expriment par :

$$\triangle_r H_T^0 = \triangle_r H_{T_0}^0 + \triangle_r C_{p_0,T_0}\,(T - T_0) \tag{2.31}$$

$$\triangle_r S_T^0 = \triangle_r S_{T_0}^0 + \triangle_r C_{p_0,T_0} \ln \frac{T}{T_0} \tag{2.32}$$

Et la constante d'équilibre par :

$$-\,RT \ln K_T = \triangle_r H_{T_0}^0 + \triangle_r C_{p_0,T_0}\,(T - T_0) - T\left(\triangle_r S_{T_0}^0 + \triangle_r C_{p_0,T_0} \ln \frac{T}{T_0}\right) \tag{2.33}$$

Dans les bases de données thermodynamiques utilisées dans Toughreact, les constantes d'équilibres sont exprimées sous forme de logarithme décimal. L'équation (2.33) devient alors :

$$\log K_T = \frac{\log e}{R}\left[\triangle_r S_{T_0}^0 - \triangle_r C_{p_0,T_0}(1 + \ln T_0)\right] + \left[-\frac{\log e}{R}(\triangle_r H_{T_0}^0 - \triangle_r C_{p_0,T_0} T_0)\right]\frac{1}{T} + \left(\frac{\log e}{R}\triangle_r C_{p_0,T_0}\right)\ln T \tag{2.34}$$

Nous notons A_0 ,A_1, A_2 comme étant :

$$A_0 = \frac{\log e}{R}\left[\triangle_r S_{T_0}^0 - \triangle_r C_{p_0,T_0}(1 + \ln T_0)\right] \tag{2.35}$$

$$A_1 = -\frac{\log e}{R}\left(\triangle_r H_{T_0}^0 - \triangle_r C_{p_0,T_0} T_0\right) \tag{2.36}$$

$$A_2 = \left(\frac{\log e}{R}\triangle_r C_{p_0,T_0}\right) \tag{2.37}$$

A pression constante, la constante d'équilibre à la température T est établie de la façon suivante :

$$\log K_T = A_0 + \frac{A_1}{T} + A_2 \ln T \tag{2.38}$$

Cette relation sera utilisée pour évaluer l'influence de la température sur les différentes

réactions intervenant lors de la dépassivation des aciers.

2.2.2 Calcul des solubilités des oxydes-hydroxydes de fer et constante d'équilibre des formations des complexes

Comme montré lors de l'étude bibliographique, cette partie va être consacrée à l'étude des interactions entre les produits de la couche passive, la composition de la solution interstitielle et l'eau de mer. Il est nécessaire de connaître les constantes de solubilité des minéraux en présence et les constantes d'équilibre des ions complexes dans la solution. Néanmoins, les constantes de solubilité des oxydes-hydroxydes de fer sont souvent mesurées à une température de référence de 25°C. L'objectif de cette partie est donc d'établir la fonction représentant la constante de solubilité et la constante d'équilibre en fonction de la température à partir des équations données dans la partie précédente et les propriétés thermodynamiques standard données dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Tableau 2.1 – Propriétés thermodynamiques standards des oxydes/hydroxydes de fer et espèces associées à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

	$\triangle_f H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J/mol$	$S^0_{T_0}$ $J/(mol.K)$	C_{p_0,T_0} $J/(mol.K)$	Référence
Fe^{3+}	-49.00	-278.44	-104.60	[88]
Fe^{2+}	-90.41	-107.10	-8.00	[88]
H_2O	-285.83	69.95	75.33	[89]
H^+	0	0	0	Convention
OH^-	-230.01	-10.71	-136.34	[90]
Cl^-	-167.08	56.60	-117.14	[89]
$\alpha - Fe_2O_3$	-826.23	87.40	103.88	[91]
Fe_3O_4	-1115.73	146.14	150.87	[91]
$\alpha - FeOOH$	-559.30	60.50	74.33	[92], [93]
$\gamma - Fe_2O_3$	-812.70	100.00	104.99	[94], [93]
$\gamma - FeOOH$	-554.40	57.55	76.20	[95]
$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$	**à déterminer**	82	91.09	[96]

Notre objectif est aussi de construire une base thermodynamique permettant de modéliser la dégradation de la couche passive de l'armature. Les équations de formation des complexes ioniques ferriques/ferreux existants dans la solution, de dissolution / précipitation des oxydes-hydroxydes de fer dans la solution aqueuse sont représentés par leurs réactions principales dans le tableau 2.3.

Comme l'a montré le paragraphe précédent, nous pouvons évaluer la constante de solubilité K_T (ou $\log K_T$) d'une réaction à la température donnée T à partir des propriétés thermodynamiques standard. Néanmoins, il manque une propriété thermodynamique standard de l'akaganéite : son enthalpie $\triangle_f H^0_{T_0}$ (cf. tableau 2.1). Cette valeur sera donc déduite des données expérimentales $\log K_{T_0}$ et $S^0_{T_0}$ de l'akaganéite.

Tableau 2.2 – Propriétés thermodynamiques standards des ions complexe de fer 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

	$\triangle_f H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J/mol$	$S^0_{T_0}$ $J/(mol.K)$	C_{p_0,T_0} $J/(mol.K)$	Référence
$Fe(OH)^+$	-320.60	-28.30	62.80	[97]
$Fe(OH)_2(aq)$	-542.00	45.27	75.30	[97]
$Fe(OH)_3^-$	-809.42	-37.50	167.30	[97]
$Fe(OH)_4^{2-}$	-1072.86	-170.00	-	[97]
$FeCl^+$	-255.31	-42.10	86.20	[97]
$FeCl_2(aq)$	-327.36	179.9	122.20	[97]
$FeSO_4(aq)$	-997.00	-32.89	-	[97]
$Fe(OH)^{2+}$	-291.33	-104.50	-106.30	[97]
$Fe(OH)_2^+$	-549.11	-7.10	-125.90	[97]
$Fe(OH)_3(aq)$	-802.73	39.05	-236.80	[97]
$Fe(OH)_4^-$	-1058.85	35.50	-84.90	[97]
$FeCl^{2+}$	-211.71	-178.80	14.10	[97]
$FeCl_2^+$	-352.20	-15.40	-	[97]
$FeCl_3(aq)$	-549.98	-146.45	-	[98]
$FeSO_4^+$	-932.40	-93.45	-	[97]

Tableau 2.3 – Réactions d'équilibre des minéraux et ions complexes.

Minéral	Réaction	Numéroté
Hematite	$\alpha - Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	I
Magnetite	$Fe_3O_4 + 8H^+ = 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4H_2O$	II
Maghemite	$\gamma - Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	III
Goethite	$\alpha - FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	IV
Lepidocrocite	$\gamma - FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	V
Akaganétite	$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} + 2.7H^+ = Fe^{3+} + 2.7H_2O + 0.3Cl^-$	VI
Ion		
$Fe(OH)^+$	$Fe(OH)^+ + H^+ = Fe^{2+} + H_2O$	
$Fe(OH)_2(aq)$	$Fe(OH)_2(aq + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$	
$Fe(OH)_3^-$	$Fe(OH)_3^- + 3H^+ = Fe^{2+} + 3H_2O$	
$Fe(OH)_4^{2-}$	$Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+ = Fe^{2+} + 4H_2O$	
$FeCl^+$	$FeCl^+ = Fe^{2+} + Cl^-$	
$FeCl_2(aq)$	$FeCl_2(aq) = Fe^{2+} + 2Cl^-$	
$FeSO_4(aq)$	$FeSO_4(aq) = Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	
$Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + H_2O$	
$Fe(OH)_2^+$	$Fe(OH)_2^+ + 2H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	
$Fe(OH)_3(aq)$	$Fe(OH)_3(aq) + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	
$Fe(OH)_4^-$	$Fe(OH)_4^- + 4H^+ = Fe^{3+} + 4H_2O$	
$FeCl^{2+}$	$FeCl^{2+} = Fe^{3+} + Cl^-$	
$FeCl_2^+$	$FeCl_2^+ = Fe^{3+} + 2Cl^-$	
$FeCl_3(aq)$	$FeCl_3(aq) = Fe^{3+} + 3Cl^-$	
$FeSO_4^+$	$FeSO_4^+ = Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	
H^+	$H^+ + OH^- = H_2O$	

La constante de solubilité de la dissolution d'akaganéite $\log K_{T_0}$ a été expérimentalement donnée par Biedermann et al. [20] :

$$\log K_{T_0} = -3.04 \tag{2.39}$$

À partir de l'équation (2.33), lorsque $T = T_0$, nous obtenons :

$$RT_0 \ln K_{T_0} = \triangle_r H^0_{T_0} - T_0 \triangle_r S^0_{T_0} \tag{2.40}$$

Pour la réaction de dissolution de l'akaganéite donnée au tableau 2.3, la variation d'enthalpie $\triangle_r H^0_{T_0}$ et la variation d'entropie $\triangle_r S^0_{T_0}$ sont calculées comme suit :

$$\triangle_r H^0_{T_0} = 0.3\triangle_f H^0_{T_0(Cl^-)} + 2.7\triangle_f H^0_{T_0(H_2O)} + \triangle_f H^0_{T_0(Fe^{3+})} - 2.7\triangle_f H^0_{T_0(H^+)} - \triangle_f H^0_{T_0(akaganéite)} \tag{2.41}$$

$$\triangle_r S^0_{T_0} = 0.3S_{T_0(Cl^-)} + 2.7S_{T_0(H_2O)} + S_{T_0(Fe^{3+})} - 2.7S_{T_0(H^+)} - S_{T_0(akaganéite)} \tag{2.42}$$

À partir des équations (2.39) à (2.42) et des constantes données dans le tableau 2.1, la quantité $\triangle_f H^0_{T_0}$ est égale à

$$\boxed{\triangle_f H^0_{T_0} = -842.125\, kJ/mol} \tag{2.43}$$

C'est cette valeur qui sera utilisée dans la suite de l'étude.

Nous avons ainsi calculé les constantes de solubilité à T_0 des minéraux et les constantes d'équilibres à T_0 des ions complexes de fer concernant la phase de dissolution/précipitation des oxydes-hydroxydes de fer dans une solution comportant des ions chlorures (cf. tableau 2.4) à partir des propriétés standards données dans les tableaux 2.1 et 2.2. Ces valeurs nous permettront de faire des calculs pour evaluer l'influence de la température sur la dépassivation.

2.3 Précipitation de l'akaganéite

Afin de mieux comprendre la dépassivation de la couche passive dans le béton, nous découplons le mécanisme de pénétration et le mécanisme de dissolution. Notre étude portant sur la compréhension du mécanisme de dissolution, l'akaganéite est le produit principal de la corrosion des aciers en milieu contaminé par des chlorures (environnement marin). Ceci a été observé ex-

Tableau 2.4 – Détail du calcul de la constante de solubilité et de la constante d'équilibre.

Substance	$\triangle_r H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J$	$\triangle_r S^0_{T_0}$ J/K	$\triangle_r C_{p_0,T_0}$ J/K	A_0	A_1	A_2	$\log K_{T_0}$	Calcul/Ref
$\alpha - Fe_2O_3$	-129.26	-434.43	-12.35	-18.37	6559.53	-0.645	-0.035	Calcul
Fe_3O_4	-216.00	530.32	-12.01	-23.50	11095.60	-0.627	10.16	Calcul
$\alpha - FeOOH$	-61.36	-199.04	9.10	-13.58	3346.73	0.475	0.36	Calcul
$\gamma - Fe_2O_3$	-140.30	-438.83	-13.46	-19.00	7264.39	-0.651	1.68	Calcul
$\gamma - FeOOH$	-66.26	-196.09	7.23	-12.77	3572.56	0.378	1.37	Calcul
$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$	-28.74	-154.60	-158.32	47.31	-963.15	-8.270	-3.04	Ref[20]
$Fe(OH)^+$	-55.64	-8.85	-15.47	4.95	2665.50	-0.81	-9.29	Calcul
$Fe(OH)_2(aq)$	-120.07	-12.47	-47.36	-17.22	7008.93	2.47	20.39	Calcul
$Fe(OH)_3^-$	-138.48	140.25	30.69	-3.411	7711.07	1.60	31.59	Calcul
$Fe(OH)_4^{2-}$	-160.87	342.70	273.32	-77.71	12657.31	14.28	46.09	Calcul
$FeCl^+$	-2.18	-8.40	-231.34	80.49	-3487.10	-12.08	-0.05	Calcul
$FeCl_2(aq)$	-97.21	-173.80	-384.48	125.42	-907.04	-20.08	7.96	Calcul
$FeSO_4(aq)$	-3.11	-55.38	-294.09	99.98	-4415.28	-15.36	-2.34	Calcul
$Fe(OH)^{2+}$	-43.50	-103.99	114.40	-45.45	4052.90	5.98	2.19	Calcul
$Fe(OH)_2^+$	-71.55	-131.44	209.33	-80.09	6995.51	10.93	5.67	Calcul
$Fe(OH)_3(aq)$	-103.76	-107.64	395.56	-144.00	11577.19	20.66	12.56	Calcul
$Fe(OH)_4^-$	-133.47	-34.14	318.99	-113.37	11937.03	16.662	21.60	Calcul
$FeCl^{2+}$	-4.37	-43.04	198.47	67.18	-2861.07	-10.37	-1.48	Calcul
$FeCl_2^+$	-30.96	-149.84	-301.51	97.64	-3076.06	-15.75	-2.40	Calcul
$FeCl_3(aq)$	-0.26	-37.81	-418.65	148.42	-6503.01	-21.87	-2.03	Calcul
$FeSO_4^+$	-26.30	-166.16	-333.32	107.92	-3814.61	-17.41	-4.07	Calcul
H_2O	-55.82	80.66	211.67	-69.83	6210.50	11.05	13.99	Calcul

périmentalement par Asami et al. [21], Morcillo et al. [22]. C'est pourquoi nous considérons dans notre étude que seule l'akaganéite précipitera dans le cas d'acier en contact avec l'eau salée.

La précipitation de l'akaganéite entraine la consommation des ions Fe^{3+} contenus dans la solution interstitielle. Ceci peut entraîner un déséquilibre entre la solution interstitielle et les oxydes ou hydroxydes présents dans la couche passive. Des phénomènes de dissolution/précipitation peuvent alors apparaître (cf. équation du tableau 2.3). Cette partie présente les conditions théoriques de dissolution et précipitation des oxydes et hydroxydes présents dans la couche passive ainsi que des simulations confirmant ces conditions.

2.3.1 Expression théorique

2.3.1.1 Température de référence $T_0 = 25°C$

En combinant les réactions du tableau 2.3, nous obtenons des réactions d'équilibres entre les oxydes/hydroxydes et l'akaganéite (2.44), (2.45), (2.46) et (2.47) :

Combinaisons des équations (V) et (VI) :

$$\gamma - FeOOH + 0.3H^+ + 0.3Cl^- + 0.7H_2O = Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} \tag{2.44}$$

Combinaisons des équations (III) et (VI) :

$$\gamma - Fe_2O_3 + 0.6H^+ + 0.6Cl^- + 2.4H_2O = 2Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} \tag{2.45}$$

Combinaisons des équations (IV) et (VI) :

$$\alpha - FeOOH + 0.3H^+ + 0.3Cl^- + 0.7H_2O = Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} \tag{2.46}$$

Combinaisons des équations (I) et (VI) :

$$\alpha - Fe_2O_3 + 0.6H^+ + 0.6Cl^- + 2.4H_2O = 2Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} \tag{2.47}$$

Il est ainsi possible de calculer les constantes de solubilité $\log K_{T_0}$ à $25°C$ des réactions (2.44) et (2.46) d'une part (cf. équation 2.48) et des équations (2.45) et (2.47) d'autre part (cf. équation 2.49) de la manière suivante :

$$\log K_{T_0} = \log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.3}\{H^+\}^{0.3}} \tag{2.48}$$

$$\log K_{T_0} = \log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.6}\{H^+\}^{0.6}} \tag{2.49}$$

Dans l'eau de mer, l'activité chimique de l'eau $\{H_2O\}$ dépend de la concentration en $NaCl$, pourtant, les études de Robinson et al. [99] , Xu et al [78] montrent que la $\{H_2O\}$ est proche de 1 pour $[NaCl] \leq 0.6$. Nous supposons donc que $\{H_2O\} \approx 1$.

Les activités chimiques respectives des ions H^+ et Cl^- sont calculées à partir des concentrations de ces ions :

$$\{H^+\} = \gamma_{H^+}[H^+] \tag{2.50}$$

$$\{Cl^-\} = \gamma_{Cl^-}[Cl^-] \tag{2.51}$$

La dissolution de la lépidocrocite, la maghémite, la goethite et l'hématite débute lorsque le produit $\{H^+\}\{Cl^-\}$ dépasse une certaine valeur. Cette valeur s'apparente donc à un seuil de dissolution, voire à un seuil de début de dépassivation.

A $25°C$, les produits de solubilité des réactions du tableau 2.3 dont les valeurs sont données dans le tableau 2.4 s'expriment respectivement de la façon suivante (cf. équations (2.52) à (2.56)) :

Pour la lépidocrocite :

$$\log K_{T_0,lepidocrocite} = \log \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{H^+\}^3} = 1.37 \tag{2.52}$$

Pour la maghémite :

$$\log K_{T_0,maghemite} = \log \frac{\{Fe^{3+}\}^2}{\{H^+\}^6} = 1.68 \tag{2.53}$$

Pour la goethite :

$$\log K_{T_0,goethite} = \log \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{H^+\}^3} = 0.36 \tag{2.54}$$

Pour l'hématite :

$$\log K_{T_0,hematite} = \log \frac{\{Fe^{3+}\}^2}{\{H^+\}^6} = -0.035 \tag{2.55}$$

Pour l'akaganéite :

$$\log K_{T_0,akaganeite} = \log \frac{\{Fe^{3+}\}\{Cl^-\}^{0.3}}{\{H^+\}^{2.7}} = -3.04 \tag{2.56}$$

Les constantes de solubilité des réactions (2.44) à (2.47) à $25°C$ se déduisent alors des équations (2.52) à (2.56) de la façon suivante :

Pour la réaction lépidocrocite-akaganéite (2.44) :

$$\log K_{T_0,lepi-aka} = \log K_{T_0,lepidocrocite} - \log K_{T_0,akaganeite} = 4.41 \tag{2.57}$$

ou encore :

$$\log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.3}\{H^+\}^{0.3}} = 4.41 \tag{2.58}$$

La valeur du seuil de dissolution de la lépidocrocite à $25°C$ vaut alors :

$$\{Cl^-\}\{H^+\} = 2.000 \times 10^{-15} \tag{2.59}$$

Pour la réaction maghémite-akaganéite (2.45) :

$$\log K_{T_0,magh-aka} = \log K_{T_0,maghemite} - 2\log K_{T_0,akaganeite} = 7.76 \tag{2.60}$$

ou encore :

$$\log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.6}\{H^+\}^{0.6}} = 7.76 \tag{2.61}$$

La valeur du seuil de dissolution de la maghémite à $25°C$ vaut alors :

$$\{Cl^-\}\{H^+\} = 1.122 \times 10^{-13} \tag{2.62}$$

Pour la réaction goethite-akaganéite (2.46) :

$$\log K_{T_0,goe-aka} = \log K_{T_0,goethite} - \log K_{T_0,akaganeite} = 3.40 \tag{2.63}$$

ou encore :

$$\log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.3}\{H^+\}^{0.3}} = 3.40 \tag{2.64}$$

La valeur du seuil de dissolution de la goethite à $25°C$ vaut alors :

$$\{Cl^-\}\{H^+\} = 4.642 \times 10^{-12} \tag{2.65}$$

Pour la réaction hématite-akaganéite (2.47) :

$$\log K_{T_0,hema-aka} = \log K_{T_0,hematite} - 2\log K_{T_0,akaganeite} = 6.045 \tag{2.66}$$

ou encore :

$$\log \frac{1}{\{Cl^-\}^{0.6}\{H^+\}^{0.6}} = 6.045 \tag{2.67}$$

La valeur du seuil de dissolution de la hématite à $25°C$ vaut alors :

$$\{Cl^-\}\{H^+\} = 8.414 \times 10^{-11} \tag{2.68}$$

L'écriture des équilibres chimiques de précipitation de l'akaganéite et de la dissolution des oxydes-hydroxydes permettent d'identifier un seuil au-delà duquel ces réactions sont possibles.

Nous avons montré qu'il était possible d'exprimer le seuil de dissolution de la lépidocrocite, maghémite, goethite et hématite en fonction des activités $\{H^+\}$ et $\{Cl^-\}$. Néanmoins, d'un point de vue expérimental, il est plus aisé de mesurer des concentrations. En outre, la solution interstitielle est un milieu basique ou alcalin. L'activité $\{H^+\}$ est une valeur très petite (de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-9}), contrairement à celle de $\{OH^-\}$ (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5}). Les mesures de $\{OH^-\}$ sont donc plus précises.

En solution aqueuse, l'équilibre entre la concentration $[H^+]$ et la concentration $[OH^-]$ est exprimé par la constante d'équilibre de l'eau, à $25°C$, la constante de solubilité de l'eau vaut 13.99 (cf.tableau 2.4)

$$\log \frac{1}{\{H^+\}\{OH^-\}} = 13.99 \tag{2.69}$$

ou encore :

$$\{H^+\}\{OH^-\} = 10^{-13.99} \tag{2.70}$$

Les seuils de dissolution deviennent donc :

$$(2.59) \Longrightarrow \frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}}_{lepidocrocite} = 0.20 \tag{2.71}$$

$$(2.62) \Longrightarrow \frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}}_{maghemite} = 11.22 \tag{2.72}$$

$$(2.65) \Longrightarrow \frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}}_{goethite} = 464.20 \tag{2.73}$$

$$(2.68) \Longrightarrow \frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}}_{hematite} = 8414.00 \tag{2.74}$$

Nous trouvons donc que la valeur du rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$, au-delà duquel il y a dissolution des oxydes/hydroxydes présents sur l'armature, augmente selon l'ordre : lépidocrocite < maghémite < goethite < hématite. En outre, les dissolutions des maghémite, goethite et hématite ne sont possibles que pour un rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ très élevé. Cela signifie que la concentration en ions $[Cl^-]$ doit être extrêmement importante et le pH très bas. Notre étude porte sur le mécanisme de dépassivation dans des bétons sains ayant un pH élevé (autour de 13.3). Le seul hydroxyde pouvant se dissoudre (et donc poser problème) est donc la lépidocrocite, que nous retiendrons dans la suite de notre travail (chapitre 4). En ce qui concerne la magnétite Fe_3O_4, l'ion Fe^{2+} intervient dans l'équation d'équilibre. Ainsi, le seuil $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ n'exprime pas exactement la condition d'équilibre magnétite-akaganéite. Cet équilibre ne sera pas étudié analytiquement dans le cadre de ce paragraphe.

Il faut noter que le seuil de dissolution de cet hydroxyde ne doit pas être confondu avec le seuil de dépassivation de l'acier, même s'il y contribue, ce point sera discuté dans la section "discussion".

2.3.1.2 A une température T quelconque

Le rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ est déduit de la constante d'équilibre de la réaction (2.44) et de l'équilibre de $\{H^+\}$, $\{OH^-\}$ dans la solution (cf. tableaux 2.3 et 2.4). La réaction (2.44) peut être réécrite sous la forme suivante pour obtenir le rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$:

$$\gamma - FeOOH + 0.3Cl^- + H_2O = Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} + 0.3OH^- \tag{2.75}$$

La constante de solubilité s'exprime alors comme suit :

$$\log K_{T,lepi-aka} = \log \frac{\{OH^-\}^{0.3}}{\{Cl^-\}^{0.3}} \tag{2.76}$$

La constante de solubilité $\log K_{T,lepi-aka}$ peut aussi s'exprimer sous la forme de l'équation (2.38). Les constantes A_0, A_1 et A_2 sont alors calculées à partir des données du tableau 2.1. Nous obtenons la variation de la constante de solubilité en fonction de la température :

$$\log K_{T,lepi-aka} = 19.73 + \frac{54.13}{T} - 3.46 \ln T \tag{2.77}$$

Le rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ en fonction de la température T (K) s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}} = 10^{-65.76 - \frac{180.42}{T} + 11.53 \ln T}} \tag{2.78}$$

Cette relation va nous permettre de tracer la courbe théorique en pointillé donnée figure (2.6).

2.3.2 Confirmation numérique

Dans la partie précédente, nous avons établi théoriquement le rapport critique $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ pour la dissolution de la lépidocrocite. Néanmoins, la mesure expérimentale de l'activité chimique est plus complexe que la mesure de la concentration. Une comparaison est donc faite entre les différents rapports : $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ et $[Cl^-]/[OH^-]$ (cf. figure (2.6)). En outre, une évaluation des expressions des seuils généralement trouvés dans la littérature (cf.chapitre 1) est effectuée : concentration en chlorures libres $[Cl^-]$, rapport $[Cl^-]/[ANC]$.

2.3.2.1 Protocole de calcul

L'étude numérique porte sur le comportement thermodynamique de la lépidocrocite lorsque la quantité d'eau de mer augmente ce qui correspond à une augmentation de la concentration en chlorure. La lépidocrocite est ainsi initialement en contact avec une solution interstitielle basique

dans laquelle elle est stable. Conventionnellement, l'activité chimique d'un solide est supposée égale à 1 (cf. équation (2.8)). La quantité d'un solide n'intervient donc pas sur l'équilibre de la réaction. Seule la concentration des ions dans la solution de mélange joue un rôle dans la dissolution de l'hydroxyde. La quantité initiale volumique de l'hydroxyde de fer est V_0 (m^3), choisie arbitrairement. La quantité de la solution interstitielle du béton est V_{int}, en m^3, et la quantité d'eau de mer est V_{mer}, toujours en m^3. Pour tous les calculs, V_{int} est une constante arbitraire, V_{mer} est augmentée de zéro à $0.1V_{int}$ (cf. figure (2.3) car nous ne nous intéressons qu'au rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ autour de 0.2 qui est proche du seuil théorique de dissolution de lépidocrocite. Les calculs sont effectués à 4 températures différentes : 5, 15, 25, 35 $°C$ qui correspondent à la variation de température ambiante dans la zone tempérée.

La composition chimique de solution interstitielle V_{int} correspond à la condition initiale (cf. tableau 2.5) et la composition chimique de l'eau de mer V_{mer} à la condition limite (cf. tableau 2.6)

2.3.2.2 Composition chimique des solutions

Afin d'évaluer des expressions de seuils de dissolution de lépidocrocite, concentration en chlorures libres $[Cl^-]$, rapport $[Cl^-]/[ANC]$, rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ et d'étudier l'influence du pH et de la force ionique sur ces seuils, la modélisation sera réalisée avec deux solutions interstitielles différentes. La composition de ces deux solutions interstitielles a été calculée sur 2 bétons différents (cf.tableau 2.5), à partir des espèces minérales présentes dans les travaux de Trotignon et al. [100] et Marty et al. [56]. Pour plus de détails sur l'équilibre des phases minérales dans le béton, le lecteur est invité à lire le chapitre 3. La composition chimique à 20°C de l'eau de mer est donnée au tableau 2.6.

Tableau 2.5 – Composition chimique et valeur de pH, ANC et force ionique des deux solutions interstitielles étudiées.

Composition	solution interstitielle 1 (mol/kg d'eau) [100]	solution interstitielle 2 (mol/kg d'eau) [56]
Na^+	121×10^{-3}	0
K^+	121×10^{-3}	0
Ca^{2+}	1.64×10^{-3}	19.4×10^{-3}
Al^{3+}	0.75×10^{-3}	0.021×10^{-3}
SO_4^{2-}	0.24×10^{-3}	0.015×10^{-3}
Fe^{2+}	0	0
Fe^{3+}	0	0
Cl^-	0	0
pH_0	13.2	12.5
Force ionique I_0 (mol/kg)	224.2×10^{-3}	52.3×10^{-3}
ANC_0 (mol/l)	243.8×10^{-3}	39.6×10^{-3}

Tableau 2.6 – Concentration des principales espèces présentes dans l'eau de mer V_{mer} [9].

Ions	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Concentration(mol/kg d'eau)	0.4690	0.0121	0.0103	0.0528	0.0021	0.0282	0.5459
pH=8.22							

2.3.2.3 Résultats

L'évolution des pH, concentration en ions $[Cl^-]$ (mol/l de solution), capacité de neutralisation d'un acide ANC, force ionique I, et rapports $[Cl^-]/[OH^-]$, $[Cl^-]/ANC$ de la solution en fonction du rapport volumique, eau de mer/solution interstitielle V_{mer}/V_{int} sont exposées sur les figures (2.1), (2.2) et (2.3).

L'évolution des pH, capacité de neutralisation d'un acide ANC, force ionique I, en fonction V_{mer}/V_{int} est donnée comme suit :

-le facteur de décroissance du pH : pH/pH_0

-le facteur de décroissance de l'ANC : ANC/ANC_0

-le facteur d'augmentation de la force ionique I : I/I_0

Les valeur pH_0, ANC_0, I_0 correspondent aux valeurs initiales données dans le tableau 2.5.

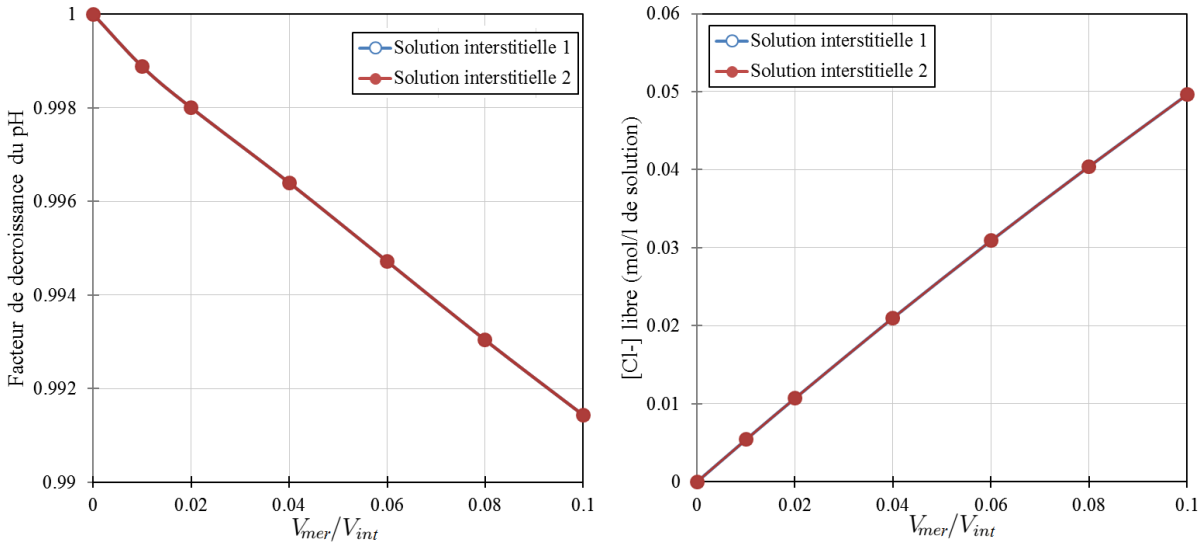

Figure 2.1 – Evolution des pH, concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume *eau de mer/solution interstitielle* à $25°C$.

L'évolution du facteur de décroissance du pH et de la concentration en chlorures libres sont confondues dans le cas des deux solutions. Les résultats montrent que le pH du mélange change peu et reste autour de valeur initiale 13.2 et 12.5 pour la solution 1 et 2, respectivement. Les concentrations en chlorures sont aussi assez proches : de 0 à 0.05 (mol/l) soit 0 à 1.77 (g/l).

Il apparaît clairement que les force ionique et ANC de la solution 1 sont plus grandes que celles de la solution 2. Cela provient du fait que la concentration en sodium et potassium de la

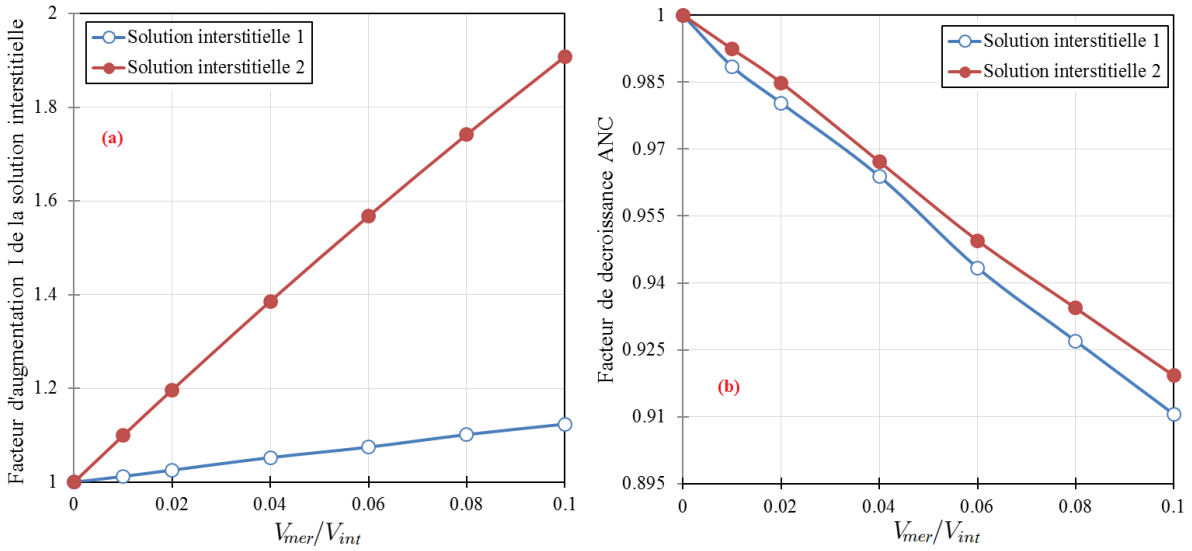

Figure 2.2 – Evolution des ANC, force ionique I de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle à $25°C$.

solution initiale, $[Na^+]$, $[K^+]$ est 0.12 (mol/l) dans la solution interstitielle 1 et 0 dans la solution interstitielle 2 (cf. tableau 2.5). Ces force ionique I et ANC de la solution 1 sont donc moins influencées que celles de la solution 2 (cf. figure (2.2)) lorsque le rapport volumique V_{mer}/V_{int} augmente.

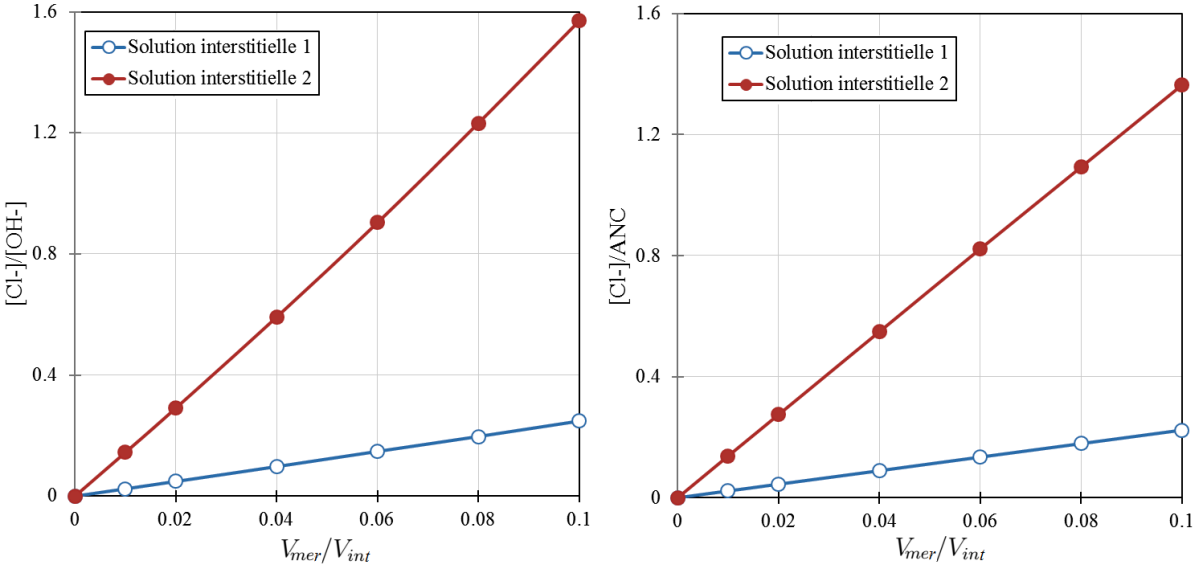

Figure 2.3 – Evolution du $[Cl^-]/[OH^-]$, $[Cl^-]/ANC$ de la solution interstitielle en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle à $25°C$.

Ainsi, les pH et ANC de la solution 2 étant inférieurs à ceux de la solution 1 et la quantité en chlorure étant identique dans les deux solutions, les rapports $[Cl^-]/[OH^-]$, $[Cl^-]/ANC$ de la solution 2 sont nettement plus grands.

Les figures (2.4), (2.5)a, (2.5)b, donnent des valeurs de concentration en ions $[Cl^-]$, $[Cl^-]/[OH^-]$ et $[Cl^-]/ANC$ lorsque la lépidocrocite se dissout. La quantité de lépidocrocite normalisée est le rapport entre le volume de lépidocrocite résiduel $(V_0 - V_{dissout})$ et le volume initial V_0 avec $V_{dissout}$ correspondant au volume de lépidocrocite dissous.

La concentration en chlorure lorsque la lépidocrocite se dissout dépend du pH du mélange. Elle est de 6.55 mmol/l dans la solution 2 contre 43.5 mmol/l dans la solution 1 (cf. figure (2.4).

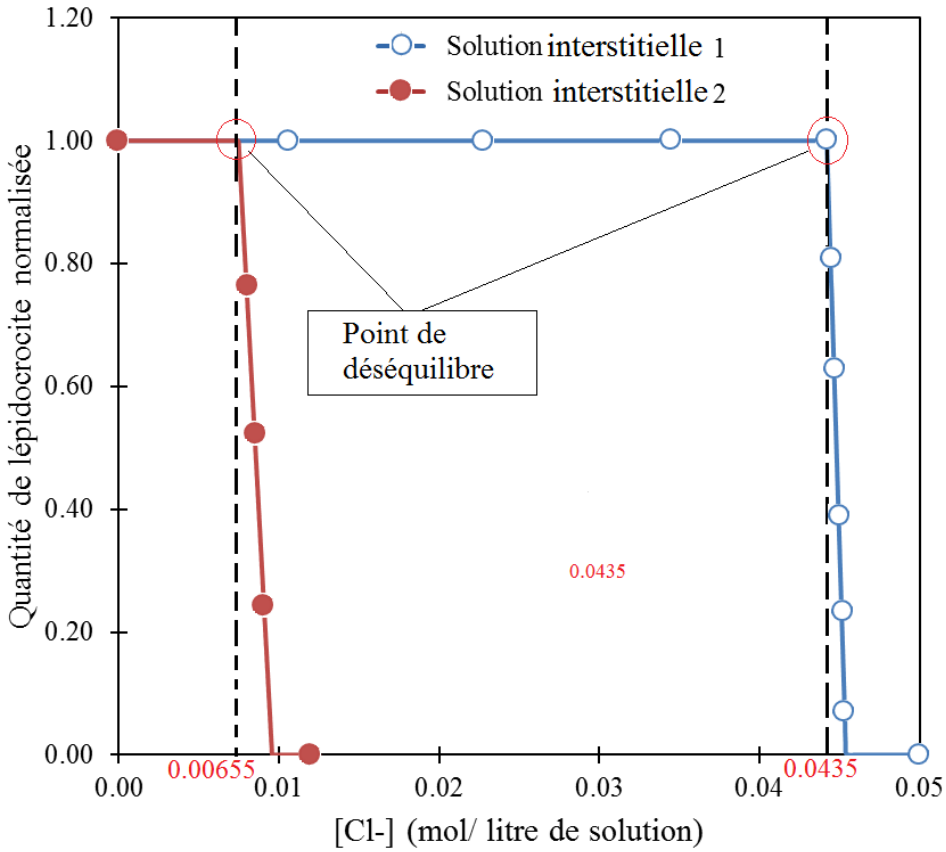

Figure 2.4 – Evolution de la quantité de lépidocrocite normalisée en fonction $[Cl^-]$ à 25°C.

Le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ lorsque la lépidocrocite se dissout est de 0.201 dans le cas de la solution 2 et de 0.218 dans celui de la solution 1. Le rapport de $[Cl^-]/ANC$ est, quant à lui de 0.185 dans la solution 2 et de 0.192 dans la solution 1 (cf. figure (2.5)). On trouve ainsi que les deux rapports $[Cl^-]/[OH^-]$ et $[Cl^-]/ANC$ sont proches de la valeur théorique $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ égale à 0.2 donnée précédemment. Ces résultats seront discutés dans la partie "discussion" de ce chapitre.

La comparaison du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ dans les deux solutions à différentes températures est donnée dans la figure (2.6)). De plus, la comparaison est faite en reprenant le rapport

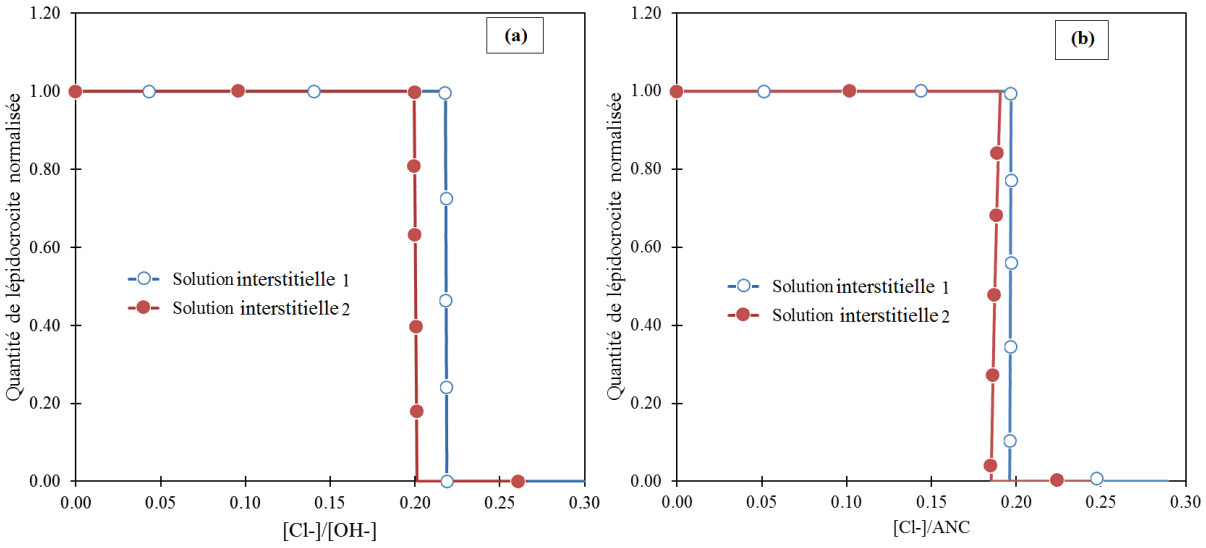

Figure 2.5 – Evolution de la quantité de lépidocrocite normalisée en fonction (a)$[Cl^-]/[OH^-]$, (b)$[Cl^-]/ANC$ à 25°C.

théorique $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ déterminé dans la section précédente (cf. équation (2.78)).

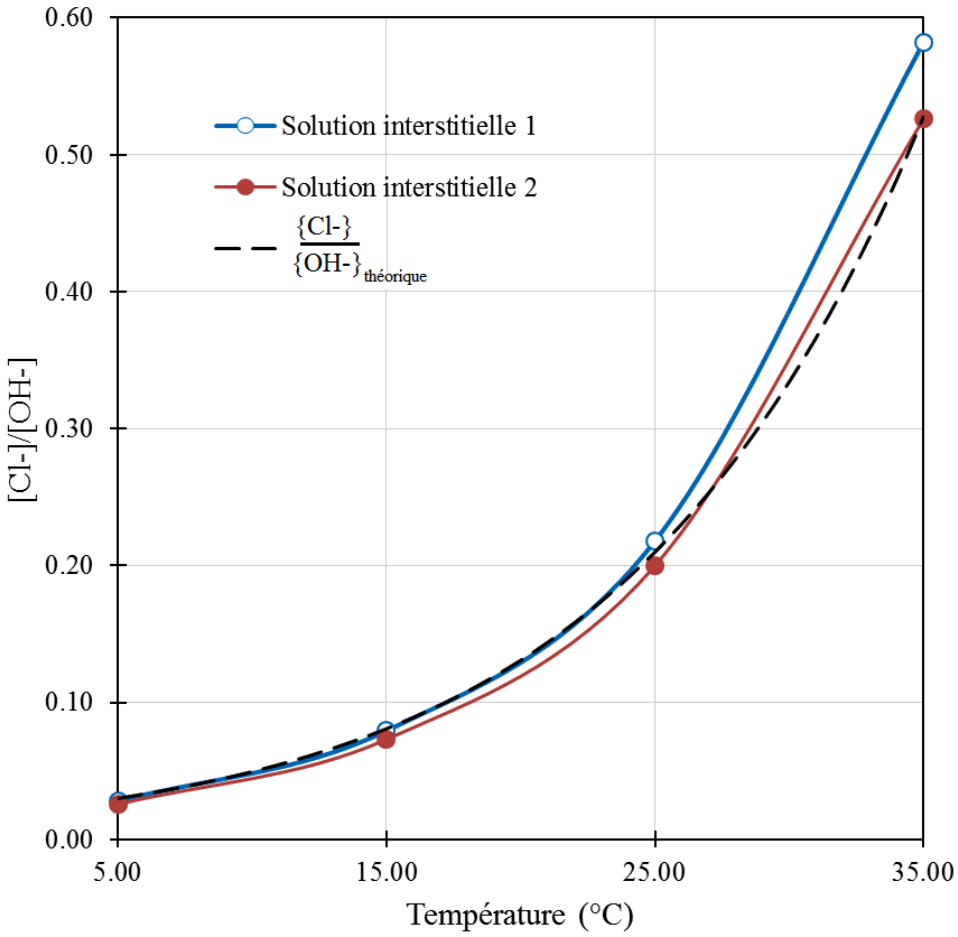

Figure 2.6 – Evolution de la valeur seuil de dissolution de la lépidocrocite $[Cl^-]/[OH^-]$ en fonction de température.

Plus la température est élevée, plus les valeurs seuil $[Cl^-]/[OH^-]$ et $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ de la

dissolution de la lépidocrocite augmente. La valeur du seuil varie entre 0.028 et 0.580 pour la solution 1 et entre 0.026 et 0.526 pour la solution 2 pour des températures variant entre $5°C$ et $35°C$. L'effet de la température est assez marqué : près de 20 fois plus entre $5°C$ et $35°C$. Ce paramètre, très influent, doit être pris en compte dans les modèles comme dans les expériences in situ ou en laboratoire.

2.3.3 Cas particulier de l'équilibre magnétite-akaganéite

Le calcul numérique de cette section a pour objectif de vérifier l'équilibre magnétite-akaganéite qui n'a pas été traité analytiquement à cause de l'intervention de l'ion Fe^{2+} dans la condition d'équilibre (cf. paragraphe 2.3.1.1).

Le protocole de calcul est le même que celui de la section précédente, sauf que, le volume d'eau de mer V_{mer} augmente jusqu'à $10000V_{int}$. La figure (2.7a) montre l'évolution du pH et de la concentration en chlorure de la solution : pour un ratio de 10000, le pH atteint la valeur de 8.22 et la concentration en chlorures 0.546 mol/l. Ces deux valeurs sont identiques à celles de l'eau de mer pure. La simulation est effectuée à $25°C$. La figure (2.7) nous montre aussi que l'équilibre "magnétite-akaganéite" est stable dans le mélange même si cette solution est de l'eau de mer pure. Ce résultat sera discuté dans le paragraphe 2.4.3.

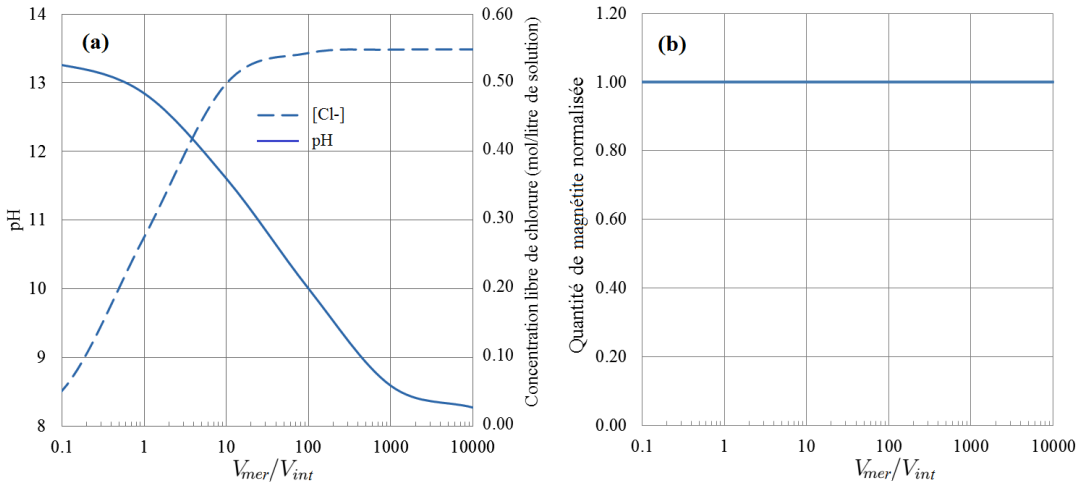

Figure 2.7 – (a) Evolution des pH, concentration en ions $[Cl^-]$ du mélange en fonction du rapport de volume eau de mer/solution interstitielle. (b)Stabilité de la magnétite dans le mélange

2.4 Discussion

2.4.1 Différences entre rapport de concentrations et rapport d'activités

Il a donc été observé que les valeurs des rapports $[Cl^-]/[OH^-]$ nécessaires à la dissolution de la lépidocrocite dans les 2 bétons sont proches mais pas identiques (cf. figure (2.5)). Ces valeurs sont aussi différentes de celles des rapports $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ quelque soit la température (cf.figure (2.6)) en particulier pour le béton 1. Ces différences sont dues aux coefficients d'activité : γ_{Cl^-} et γ_{OH^-}. En effet, les activités de $\{Cl^-\}$ et $\{OH^-\}$ s'expriment de la façon suivante :

$$\{Cl^-\} = \gamma_{Cl^-}[Cl^-] \tag{2.79}$$

$$\{OH^-\} = \gamma_{OH^-}[OH^-] \tag{2.80}$$

En outre, ces différences sont d'autant plus importantes que la température augmente. La valeur du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ dans la solution 1 à une température de $35°C$ est en effet beaucoup plus grande que celle de la solution 2 (cf.figure (2.6)). En fait, la solution 1 est issue de la solution interstitielle (simulée) à partir d'un béton dont le pH est élevé (entre 13 et 13.5). Cette valeur de pH est essentiellement due à la présence en grand nombre des ions alcalins : sodium Na^+ et potassium K^+. Ces ions influencent l'activité des ions (cf. équations (1.25)). L'expression du rapport des concentrations n'est donc acceptable que jusqu'à $25°C$ dans le cas étudié. A une température supérieure à $25°C$, il faut prendre en compte l'activité chimique des ions si le pH du béton est élevé. Dans nos latitudes, les températures de l'eau de mer ne dépassant que rarement $25°C$, l'hypothèse du rapport des concentrations $[Cl^-]/[OH^-]$ sera adoptée dans la suite de notre travail.

2.4.2 Différents seuils de dissolution

En ce qui concerne les différents seuils de dépassivation des armatures classiquement utilisés dans la littérature, ils ont été calculés dans notre étude et correspondent au moment où la lépidocrocite se dissout. Nous avons vu que le seuil de dissolution de la lépidocrocite en concentration en ions $[Cl^-]$ est dépendant du pH, contrairement au rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ (et bien sûr au rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$). En ce qui concerne le rapport $[Cl^-]/[ANC]$, celui-ci semble aussi être indépendant du pH car les valeurs obtenues sont proches du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Néanmoins, examinons plus précisément ce rapport.

L'eau de mer peut être considérée comme un système contenant des carbonates avec une faible concentration en CO_3^{2-} et HCO_3^- :

ANC est défine par Stumm et al. [44] de la façon suivante :

$$ANC = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \tag{2.81}$$

Il faut remarquer que cette formule n'est valable que lorsque le pH est supérieur à 5 [101]

Appliquons l'équation (2.81) aux solutions 1 et 2 précédemment décrites. Les pH des solutions 1 et 2 sont supérieurs à 12 avec de faibles concentrations en carbonates, les ions OH^- étant bien sûr très dominants. Nous avons vu que les rapports $[Cl^-]/[ANC]$ et $[Cl^-]/[OH^-]$ des solutions 1 et 2 sont proches (cf. figure 2.5). Selon l'équation (2.81), les différences de valeurs entre ces deux expressions augmentent si la quantité de carbonate dissous augmente dans la solution, les ions OH^- ne seraient plus dominants dans la solution. Néanmoins, ce seuil, pour la dissolution de la lépidocrocite, n'est pas pertinent étant donné que la quantité de carbonates n'entre pas dans le calcul du produit de solubilité lépidocrocite-akaganéite.

2.4.3 Seuil de dissolution et seuil de dépassivation

Les résultats de la section théorique nous ont montré la première étape de la dépassivation, c'est-à-dire la dissolution de la lépidocrocite avec le seuil exprimé en ($[Cl^-]/[OH^-]$). La valeur de ce seuil a été calculé et vaut 0.2 à $25°C$. Les autres oxydes et hydroxydes (maghémite, magnétite, goethite et hématite) sont stables pour cette valeur de seuil.

Néanmoins, Angst et al. citent de nombreux travaux expérimentaux pour lesquels la valeur de seuil d'amorçage de la corrosion pour le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ varie entre 0.2 et 45 [45]. Si nous confrontons ces valeurs à nos seuils théoriques (maghémite, goethite, hématite) et aux résultats de l'étude numérique (magnétite) , seules les lépidocrocite et maghémite peuvent se dissoudre dans les gammes de concentrations étudiées. Les autres couches d'oxydes/hydroxydes sont stables. La couche passive n'est donc pas détruite. Ces observations conduisent à envisager deux autres mécanismes.

Premièrement, en imaginant que la dépassivation est bien un mécanisme de destruction de la couche passive, il est alors nécessaire d'aller plus loin dans la description du phénomène. En effet, dans ce travail, la dégradation de la couche passive a été réalisée par le processus de dissolution/précipitation. Cette dissolution des oxydes/hydroxydes est causée par des ions H^+, mécanisme appelé protonation (les réactions du tableau 2.3). Néanmoins, Cornell et al. [102] décrit 5 mécanismes de dégradation des oxydes/hydroxydes de fer : protonation, complexations de surface, réduction, photochimie et biologie. Dans le béton sain, nous ne considérons que les

trois premiers. Selon Cornell et al. [102], peu de travaux de comparaison des trois mécanismes principaux ont été réalisés. Comme nos résultats montrent que la dissolution de la couche passive est partielle, il faut prendre en compte ces deux autres mécanismes : complexation et réduction. Le mécanisme de complexation pourra être modélisé par le modèle physico-chimique : complexation de surface. En ce qui concerne le mécanisme de réduction, le réducteur Fe^{2+} provient de la couche de fer. Ce mécanisme est donc couplé avec le phénomène de diffusion dans la couche passive décrit ci-dessous.

Deuxièmement, il semble nécessaire de prendre en compte le mécanisme de pénétration par diffusion des ions agressifs à travers la couche passive. Le fer $Fe(0)$ est alors directement en contact avec les ions chlorures. Il est ainsi transformé en produit primaire comme la rouille verte $Fe_4(OH)_8Cl$ qui, elle-même, est susceptible de se transformer en un autre produit. Ce processus est détaillé dans le travail de Génin et al. [103]. Il y a aussi tous les produits issus de l'oxydation du fer.

2.5 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, une première étude du mécanisme de dépassivation de la couche passive par une approche thermochimique a été développée. D'abord, les constantes de solubilité des oxydes/hydroxydes et les constantes d'équilibres des formations des complexes de fer ont été calculées à partir de leurs propriétés thermodynamiques standard. A partir de ces constantes de solubilité, les calculs théoriques et numériques ont été réalisés. Les résultats de ces calculs ont montré que la dissolution de lépidocrocite était une première étape de la dépassivation des armatures lorsqu'il y a en même temps précipitation d'akaganéite. Les autres oxydes/hydroxydes sont quant à eux thermodynamiquement stables.

En outre, des seuils de transformation des différents oxydes et hydroxydes en akaganéite ont été formulés. Le seuil théorique en rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ a été établi, $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ est égale de 0.2 à 25°C. Ce seuil s'exprime aussi en rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ à 25°C. Néanmoins, le rapport $[Cl^-]/[ANC]$ semble être aussi une formulation intéressante dans le milieu fortement basique.

En ce qui concerne l'effet de la température, les résultats ont montré que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ trouve ses limites lorsque la température augmente. Il est alors nécessaire de prendre en compte l'effet de l'activité des ions Cl^- et OH^-. Ils ont aussi montré que la valeur du seuil augmente avec la température. La destruction d'une partie de la couche passive est donc plus difficile lorsque la température augmente.

L'approche thermochimique nous a donc permis de réaliser un certain nombre de calculs nécessaires à une première étape de modélisation du processus de dépassivation. Il manque

néanmoins un certain nombre de points à développer qui ne se feront pas dans le cadre de cette thèse. D'une part, notre base thermodynamique n'est pas encore complète. Il est nécessaire d'ajouter les constantes d'équilibres K_c de complexation de surface des oxydes/hydroxydes de fer. Afin de coupler complexation et réduction, les réactions de réduction des oxydes/hydroxydes de fer en milieu contaminé par des chlorures seront nécessaires pour compléter notre base thermodynamique. Ceci peut se faire à partir des équations du travail du Génin et al. [103]. D'autre part, afin de mieux comprendre la dépassivation de la couche passive et de la prendre en compte, un certain nombre de mécanismes doivent être considérés. La diffusion des agents agressifs dans la couche passive semble être indispensable à l'étude de la dépassivation.

Dans le chapitre 1, nous avons supposé que seul le mécanisme d'adsorption chimique intervenait dans le processus de dégradation de la couche passive. Notre travail s'est donc focalisé sur la dissolution/précipitation des oxydes/hydroxydes pour modéliser le mécanisme d'adsorption. Néanmoins, seule la lépidocrocite peut se dissoudre, les autres oxydes/hydroxydes étant stables. Ceci nous montre la nécessité de modéliser les autres mécanismes pour décrire la dégradation de la couche passive en présence d'ions chlorures. Le schéma 2.8 synthétise ce qui a été fait dans le cadre de ce travail et les efforts importants qu'il reste à produire.

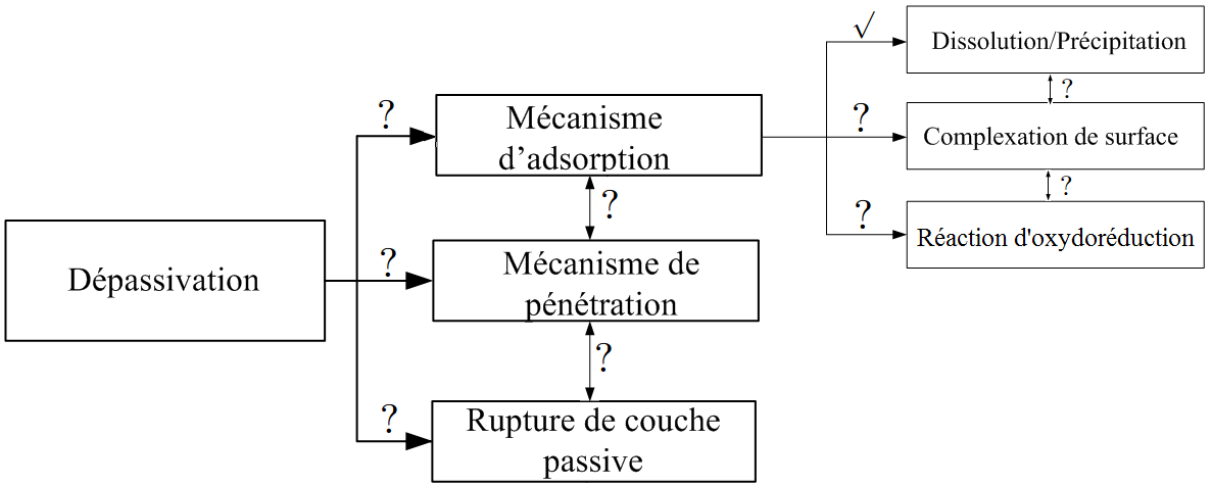

Figure 2.8 – Différents mécanismes de dépassivation

3

Modélisation thermochimique de la fixation des ions chlorures dans un béton Portland

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible d'exprimer un seuil de première dégradation de la couche passive. Ce seuil correspond au seuil de dissolution de la lépidocrocite et sa transformation en akaganéite. Il dépend de l'activité des ions chlorures et hydroxydes en solution.

Afin de prévoir le dépassement de ce seuil de dissolution, il est donc nécessaire de modéliser

précisément les concentrations en Cl^- et OH^- (et donc le pH). Or, ces concentrations ne sont convenablement estimées que si le modèle de transport des espèces en solution est fiable et qu'il prend en compte les interactions ioniques, les dissolutions / précipitations des différentes espèces minérales ainsi que l'effet de la température sur ces réactions. La figure 3.1 schématise les phénomènes à prendre en compte.

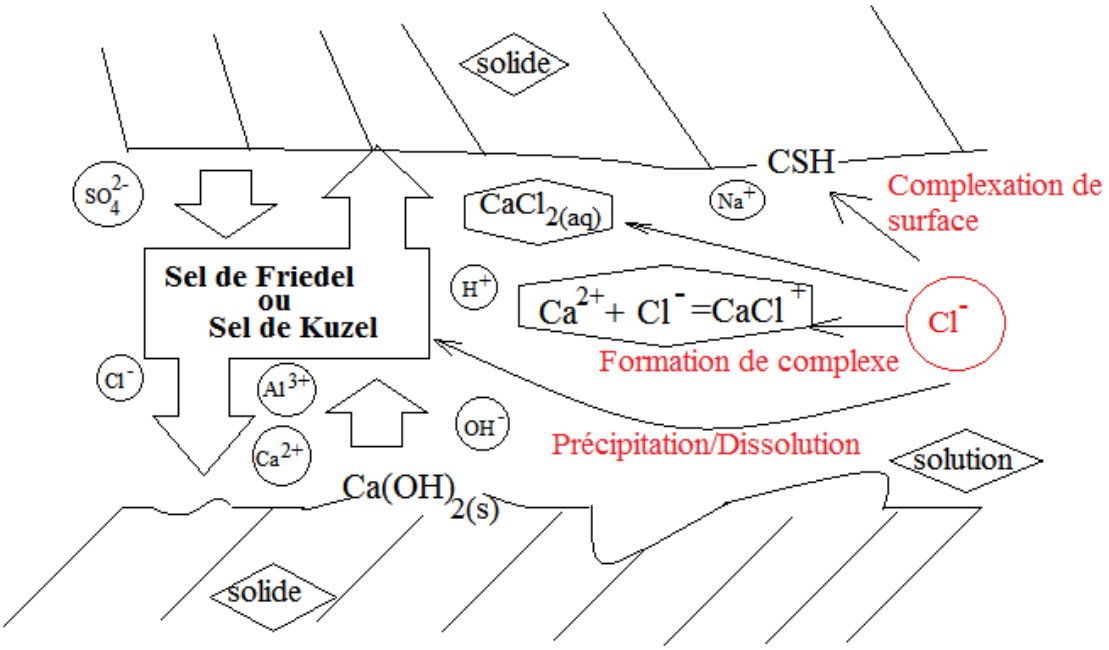

Figure 3.1 – Schéma d'interactions des Cl^- dans le milieu cimentaire.

Là encore, le modèle couplé chimie-transport est bien adapté pour ce genre de phénomène. Néanmoins, nous devrons mettre en place un modèle de transport-réactif incluant les constantes de solubilité des espèces minérales du ciment hydraté et les constantes d'équilibres des formations de complexes dans la solution à une température donnée T.

Le modèle numérique de transport-réactif est donc développé pour étudier la fixation des chlorures dans le matériau cimentaire avec prise en compte de la température. Afin de valider notre modèle, les résultats numériques seront comparés à des résultats expérimentaux de la littérature [1], [104]. On étudiera :

- la composition chimique et le pH d'une solution de $NaCl$ à 21°C (appelée solution synthétique dans la suite du document) : résultats numériques vs expérimentaux (cf. paragraphe 3.3.3)

- la composition chimique et le pH de la solution interstitielle à 21°C : résultats numériques vs expérimentaux (cf. paragraphe 3.3.4)

- la capacité de fixation des chlorures dans le mortier à 21°C et 35°C : résultats numériques vs expérimentaux (cf. paragraphes 3.4 à 3.6).

Les constantes de solubilité des espèces minérales et les constantes d'équilibre des formations de complexes ioniques seront calculées à partir des constantes A_0, A_1, A_2 définies dans le chapitre 2. Ces constantes permettront de poursuivre la construction de la base de données déjà engagée dans le chapitre précédent et de calculer les constantes de solubilité ou d'équilibre en fonction de la température. Le modèle de transport-réactif permettra ainsi de simuler le comportement des espèces minérales dans le béton en fonction de la propagation des agents agressifs. En particulier, il permettra d'identifier la quantité de sels de Friedel et de Kuzel susceptibles de précipiter. Les résultats seront comparés aux mesures expérimentales.

3.2 Poursuite de la construction de la base thermodynamique

Dans cette section, nous calculons les constantes de solubilité des minéraux et les constantes d'équilibre des espèces secondaires par la méthode présentée au chapitre 2 (cf. équations (2.35) à (2.38)). Le tableau (3.1), établi à partir de la bibliographie, donne les propriétés thermodynamiques des minéraux considérés dans notre étude (à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa).

La composition en espèces minérales du ciment hydraté est présentée au paragraphe 1.3.2.1. En ce qui concerne les monocarboaluminate $Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$, calcite $CaCO_3$ et gypse $CaSO_4.2H_2O$, ces espèces peuvent précipiter dans un béton en présence de CO_2 dissous [105]. Ce qui est notamment le cas dans l'eau de mer.

Tableau 3.1 – Propriétés thermodynamiques standards des minéraux à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

	$\triangle_f H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J/mol$	S_{T_0} $J/(mol.K)$	C_{p_0,T_0} $J/(mol.K)$	Volume molaire $\times 10^{-3} dm^3/mol$	Référence
Portlandite	-985.00	83.00	87.49	33.21	[106], [107], [108]
Ettringite	-17535.00	1900.00	2174.36	707	[109], [110]
Jennite-$C-S-H_{1.67}$	-2723.00	140.00	211.24	78	[109]
Monosulfoaluminate	-8750.00	821	942.42	311.26	[111], [110]
Monocarboaluminate	-8250.00	657.00	881.65	262	[111], [109]
Hydrogarnet	-5540.00	419.00	459.35	150	[111], [110]
Calcite	-1207.00	93.00	83.47	37	[106], [107], [112]
Gypsum	-2023.00	194.00	185.82	75	[106], [107]
Sel de Friedel	-7609.00	731.00	829.00	271.52*	[72]
Sel de Kuzel	-8472.00	820.00	929.00	289.52*	[72]

$*$: volume molaire=masse molaire/masse volumique. La masse volumique est égale et 2064 g/dm^3, 2114 g/dm^3 pour le sel de Friedel, sel de Kuzel, respectivement [113].

Les espèces primaires considérées dans notre étude sont les suivantes : H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $HSiO_3^-$. Les propriétés thermodynamiques standards à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa de ces espèces sont présentées dans le tableau (3.2) :

Tableau 3.2 – Propriétés thermodynamiques standards à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa des espèces primaires définies.

	$\triangle_f H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J/mol$	S_{T_0} $J/(mol.K)$	C_{p_0,T_0} $J/(mol.K)$	Référence
Espèce primaire				
Na^+	-240.28	58.41	38.12	[90]
K^+	-252.14	101.20	9.10	[89]
Ca^{2+}	-543.07	-56.48	-30.92	[90]
Mg^{2+}	-467.00	-137	-16.02	[89]
Al^{3+}	-530.63	-325.10	-128.70	[90]
CO_3^{2-}	-675.31	-50.00	-289.33	[90]
SO_4^{2-}	-909.70	18.83	-266.09	[90]
$HSiO_3^-$	-1144.68	20.92	-87.20	[114]

Les réactions d'équilibres des minéraux sont ensuite exprimées via les espèces primaires (cf. tableau (3.3), le détail du calcul des constantes A_0, A_1 et A_2 permettant le calcul de la constante de la solubilité des minéraux pour toutes les température donné dans le tableau (3.4).

Tableau 3.3 – Réactions d'équilibre des minéraux.

Minéral	Réaction
Portlandite	$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$
Jennite-$CSH_{1.67}$	$Ca_{1.67}(SiO2)(OH)_{3.33}(H_2O)_{0.43} + 2.33H^+ = 1.67Ca^{2+} + HSiO_3^- + 2.76H_2O$
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O + 12H^+ = 6Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 38H_2O$
Monosulfoaluminate	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + SO_4^{2-} + 18H_2O$
Monocarboaluminate	$Ca_4Al_2(CO3)OH_{12}.5H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + CO_3^{2-} + 17H_2O$
Hydrogarnet-C_3AH_6	$Ca_3Al_2(OH)_{12} + 12H^+ = 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12H_2O$
Calcite	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
Gypsum	$CaSO_4.2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$
Gibbsite	$Al(OH)_3(s) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$
Sel de Friedel	$Ca_4Al_2Cl_{1.95}(OH)_{12.05}.4H_2O + 12.05H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 1.95Cl^- + 16.05H_2O$
Sel de Kuzel	$Ca_4Al_2(SO_4)_{0.5}Cl(OH)_{12}.6H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + Cl^- + 0.5SO_4^{2-} + 18H_2O$

Tableau 3.4 – Détail du calcul de A_0, A_1 et A_2 et de la constante de solubilité des minéraux.

Substance	$\triangle_r H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J$	$\triangle_r S^0_{T_0}$ J/K	$\triangle_r C_{p_0,T_0}$ J/K	A_0	A_1	A_2	$\log K_{T_0}$	Calcul Ref
Portlandite	-129.73	-0.42	119.74	-41.87	8640.16	6.25	22.76	Calcul
Ettringite	-375.32	-174.49	1621.35	-576.29	44841.95	84.69	56.67	Calcul
Jennite-$CSH_{1.67}$	-117.50	-20.34	-142.170	48.67	3924.46	-7.43	19.53	Calcul
Monosulfoaluminate	-538.18	-419.19	-233.47	59.77	24477.17	-12.20	72.44	Calcul
Monocarboaluminate	-517.96	-393.97	-271.45	74.38	22829.80	-14.18	70.21	Calcul
Hydrogarnet-C_3AH_6	-580.43	-399.24	94.45	-53.89	31788.36	4.93	80.88	Calcul
Calcite	-11.38	-199.48	-425.25	138.34	-6024.90	-22.21	-8.42	Calcul
Gypsum	-1.43	-91.75	-332.55	-111.54	-5101.69	-17.37	-4.54	Calcul
Gibbsite	-1.43	-91.75	-332.55	-111.54	-5101.69	-17.37	7.70	Calcul
Sel de Friedel	-160.87	342.70	273.32	-77.71	12657.31	14.28	46.09	Calcul
Sel de Kuzel	-528.41	-371.01	-204.33	-52.10	24420.49	-10.67	73.24	Calcul

La modélisation de l'interaction des ions dans la solution pour former des ions complexes (ou espèces secondaires) est très importante. En effet, les espèces primaires ont la possibilité de réagir chimiquement avec d'autres ions pour former des précipités mais aussi pour former des

ions complexes. Or, ces réactions sont en compétition. Négliger la formation des ions complexes revient donc à surestimer la formation de précipités. Dans le cas des ions chlorures, la quantité de sels de Friedel ou Kuzel précipitée serait surestimée. A partir des travaux de Stumn et al. [44] et de Merkel et al. [115], les ions complexes principaux se trouvant en solution ont été identifiés. Leurs propriétés thermodynamiques standards sont présentées dans le tableau (3.5).

Tableau 3.5 – Propriétés thermodynamiques standards des espèces secondaires en solution à 25°C et $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa.

	$\triangle_f H^0_{T_0}$ / $\times 10^3 J/mol$	S_{T_0} / $J/(mol.K)$	C_{p_0,T_0} / $J/(mol.K)$	Référence
Espèce secondaire				
$HCl(aq)$	-179.38	1.76	149.54	[116]
HSO_4^-	-889.23	125.52	22.68	[90]
HCO_3^-	-690.01	98.45	-34.85	[90]
$Al(OH)^{2+}$	-767.27	-184.93	55.97	[90]
$Al(OH)_2^+$	-999.47	-43.02	-49.78	[90]
$Al(OH)_3(aq)$	-1232.96	90.87	-133.88	[90]
$Al(OH)_4^-$	-1497.23	109.69	101.62	[90]
$AlSO_4^+$	-1422.67	-172.38	-204.01	[114]
$Al(SO_4)_2^-$	-2338.40	-135.50	-268.37	[114]
$Ca(OH)^+$	-751.65	28.03	6.05	[90]
$CaSO_4(aq)$	-1448.43	-20.92	-104.60	[114]
$CaCO_3(aq)$	-1201.92	10.46	-123.86	[114]
$CaHCO_3^+$	-1231.94	66.94	233.70	[117]
$CaCl^+$	-702.93	18.83	75.09	[114]
$CaCl_2(aq)$	-883.017	25.10	128.07	[114]
$NaOH$	-470.14	44.77	-13.40	[90]
$NaSO_4^-$	-1146.66	101.76	-30.09	[107]
$NaCO_3^-$	-938.56	-44.31	-51.28	[107]
$NaHCO_3^-$	-929.50	154.72	200.33	[107]
$NaCl(aq)$	-407.27	115.5	-84.3	[118], [119]
KOH	-471.53	117.15	3.50	[120]
KSO_4^-	-1158.531	146.44	-41.10	[114]
$KCl(aq)$	-415.04	162.25	45.28	[121], [120]
$Mg(OH)_2(aq)$	-926.8	149.00	-	[44]

De manière analogue aux réactions avec les espèces minérales, les réactions d'équilibres de ces espèces sont exprimées via les espèces primaires tableau (3.6). Le détail du calcul des constantes A_0, A_1 et A_2 permettant le calcul de la constante d'équilibre pour toutes les températures est donné tableau (3.7).

Tableau 3.6 – Réactions d'équilibre des espèces secondaires.

Espèces secondaires	Réaction
HCO_3^-	$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$
HSO_4^-	$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$
HCl	$HCl = H^+ + Cl^-$
$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)^{2+} + H^+ = Al^{3+} + H_2O$
$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_2^+ + 2H^+ = Al^{3+} + 2H_2O$
$Al(OH)_3(aq)$	$Al(OH)_3(aq) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$
$Al(OH)_4^-$	$Al(OH)_4^- + 4H^+ = Al^{3+} + 4H_2O$
$AlSO_4^+$	$AlSO_4^+ = Al^{3+} + SO_4^{2-}$
$Al(SO_4)_2^-$	$Al(SO_4)_2^- = Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$
$Ca(OH)^+$	$Ca(OH)^+ + H^+ = Ca^{2+} + H_2O$
$CaSO_4(aq)$	$CaSO_4(aq) = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
$CaCO_3(aq)$	$CaCO_3(aq) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
$CaHCO_3^+$	$CaHCO_3^+ = Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$
$CaCl^+$	$CaCl^+ = Ca^{2+} + Cl^-$
$CaCl_2(aq)$	$CaCl_2(aq) = Ca^{2+} + 2Cl^-$
$NaOH$	$NaOH + H^+ = Na^+ + H_2O$
$NaSO_4^-$	$NaSO_4^- = Na^+ + SO_4^{2-}$
$NaCO_3^-$	$NaCO_3^- = Na^+ + CO_3^{2-} + H^+$
$NaHCO_3^-$	$NaHCO_3^- = Na^+ + CO_3^{2-} + H^+$
$NaCl(aq)$	$NaCl(aq) = Na^+ + Cl^-$
KOH	$KOH + H^+ = K^+ + H_2O$
KSO_4^-	$KSO_4^- = K^+ + SO_4^{2-}$
$KCl(aq)$	$KCl(aq) = K^+ + Cl^-$
$Mg(OH)_2(aq)$	$Mg(OH)_2(aq) + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$

Tableau 3.7 – Détail du calcul de A_0, A_1 et A_2 et de la constante d'équilibre des espèces secondaires.

Substance	$\triangle_r H^0_{T_0}$ $\times 10^3 J$	$\triangle_r S^0_{T_0}$ J/K	$\triangle_r C_{p_0,T_0}$ J/K	A_0	A_1	A_2	$\log K_{T_0}$	Calcul/Ref
HCO_3^-	-14.7	-148.45	-254.48	81.27	-4729.01	-13.29	-10.33	Calcul
HSO_4^-	-20.47	-106.69	-288.77	-95.44	-3425.69	-15.08	-1.98	Calcul
HCl	12.30	54.84	-266.68	96.15	-4793.39	-13.93	0.71	Calcul
$Al(OH)^{2+}$	-49.19	-70.22	-109.34	34.58	867.43	-5.71	4.95	Calcul
$Al(OH)_2^+$	-102.82	-142.18	-71.74	-32.52	6487.38	3.75	10.60	Calcul
$Al(OH)_3(aq)$	-155.16	-206.12	231.17	-91.63	11702.95	12.07	16.43	Calcul
$Al(OH)_4^-$	-176.72	-154.99	71.00	-32.93	10335.96	3.71	22.88	Calcul
$AlSO_4^+$	-17.66	-133.89	-190.78	59.74	-2047.18	-9.97	-3.90	Calcul
$Al(SO_4)_2^-$	-11.63	-151.94	-392.51	129.37	-5502.22	-20.50	-5.90	Calcul
$Ca(OH)^+$	-77.25	-14.56	-38.36	-14.18	4632.18	2.00	12.78	Calcul
$CaSO_4(aq)$	-4.34	-58.57	-192.41	64.25	-2768.31	-10.05	-2.30	Calcul
$CaCO_3(aq)$	-11.38	-199.48	-425.25	138.34	-6024.90	-22.21	-3.22	Calcul
$CaHCO_3^+$	13.56	-173.42	-553.95	184.72	-9330.93	-28.94	-11.44	Calcul
$CaCl^+$	-7.22	-18.71	-223.15	77.08	-3096.36	-11.66	0.29	Calcul
$CaCl_2(aq)$	5.79	31.62	-137.13	49.62	-2436.81	-7.16	0.64	Calcul
$NaOH$	-55.97	83.59	126.85	-40.01	4898.05	6.63	14.18	Calcul
$NaSO_4^-$	-3.32	-24.52	-197.88	67.94	-2096.73	-10.34	-0.70	Calcul
$NaCO_3^-$	22.97	52.72	-199.93	72.69	-4311.87	-10.44	-1.27	Calcul
$NaHCO_3^-$	13.91	-146.31	-405.93	134.36	-7045.17	-21.20	-10.08	Calcul
$NaCl(aq)$	-0.09	-0.49	5.28	-1.87	86.89	0.28	-0.01	Calcul
KOH	-55.60	79.55	80.93	-24.16	4163.94	4.23	13.9	Calcul
KSO_4^-	-3.31	-26.41	-898.09	312.79	-13806.58	-46.91	-0.80	Calcul
$KCl(aq)$	-4.18	-4.45	-153.32	53.40	-2168.20	-8.01	0.5	Calcul
$Mg(OH)_2(aq)$	-111.66	150.90	119.74	-34.00	7696.29	6.25	27.45	Calcul

3.3 Description du cas d'étude

Afin de valider notre modèle, nous comparerons nos résultats aux résultats expérimentaux de Nguyen et al. [1] obtenus sur un mortier, en tenant compte des interactions se produisant entre la solution interstitielle et le mortier. La cinétique de fixation n'est pas prise en compte dans cette étude. Seul le phénomène de transport des ions par diffusion sera considéré dans cette partie.

3.3.1 Caractérisation expérimentale du travail de Nguyen et al.[1]

Les résultats expérimentaux de Nguyen et al. [1] ont montré l'influence de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. Trois résultats principaux sont mis en évidence :

- l'influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le mortier

- l'influence de la température sur la fixation des chlorures obtenues par des essais de d'isotherme d'interaction

- l'influence de la température sur les profils en chlorures par des essais d'immersion

Pour les essais d'isotherme d'interaction et les essais d'immersion, le matériau est en contact avec une solution chlorée synthétique dont la quantité de Cl^- varie de 5 g/l à 190 g/l. Le ciment utilisé est de type CEM I et CEM V et la température est de 5°C, 21°C, 35°C.

Par contre, les compositions chimiques de la solution synthétique et de la solution interstitielle ne sont mesurées que dans le cas de la solution synthétique à 20g/l d'ions chlorures. De plus, cette concentration de $Cl^- = 20\ g/l$ est proche de celle de l'eau de mer. Pour ces deux raisons, nous choisissons donc la solution synthétique de 20 g/l. La composition chimique de cette solution est donnée au tableau (3.8). Comme présenté au paragraphe 1.3.2.1, nous ne modélisons que les résultats obtenus avec le mortier à base de CEM I. L'effet de température ne sera montré que pour les température de 21°C et 35°C.

Tableau 3.8 – Composition de la solution synthétique en contact avec le mortier[1].

	$NaCl$	$Ca(OH)_2$	H_2O
Quantité (g)	33	2	1000

La composition chimique en pourcentage du ciment CEM I est donnée dans le tableau (3.9). La composition du mortier et les caractéristiques du mortier sont données dans les tableaux (3.10) et (3.11), respectivement :

Tableau 3.9 – Composition chimique en pourcentage massique du ciment CEM I [1].

Composition chimique	Pourcentage(%)
SiO_2	21.2
Al_2O_3	3.50
Fe_2O_3	4.60
CaO	64.60
MgO	0.60
SO_3	2.65
K_2O	0.63
Na_2O	0.17
S^{2-}	< 0.01
Cl^-	0.04
Total	98.00

Tableau 3.10 – Formulation des mortiers [1].

Constituants	g/dm^3
Ciment	617.7
Sable	1365
Eau	265.6
Glénium 27	7.72
E/C	0.43

Tableau 3.11 – Caractéristiques du mortier et propriétés de transport [1].

Porosité à l'eau ϕ	0.192
Densité apparente (kg/dm^3)	2.135
Coefficient de diffusion effectif $D_e(m^2/s)$ à 21°C	1.86×10^{-12}
Coefficient de diffusion effectif $D_e(m^2/s)$ à 35°C	3.59×10^{-12}

3.3.2 Données d'entrée

La géométrie du modèle est représentée par deux éléments (cf. figure (3.2)). Le premier est un élément contenant le mortier. Son volume est $V_{mor} = 10^{-4}\ dm^3$. Le second est un élément contenant la solution synthétique. Son volume est $V_{sol} = 10\ dm^3$. Le choix du faible volume V_{mor} a pour objectif de réduire le temps de calcul. Le volume V_{sol} est choisi de façon à être très supérieur à V_{mor} pour que la concentration de la solution synthétique reste relativement constante au cours du temps de calcul. La température du milieu, est, quant à elle, considérée uniforme et égale à 21°C.

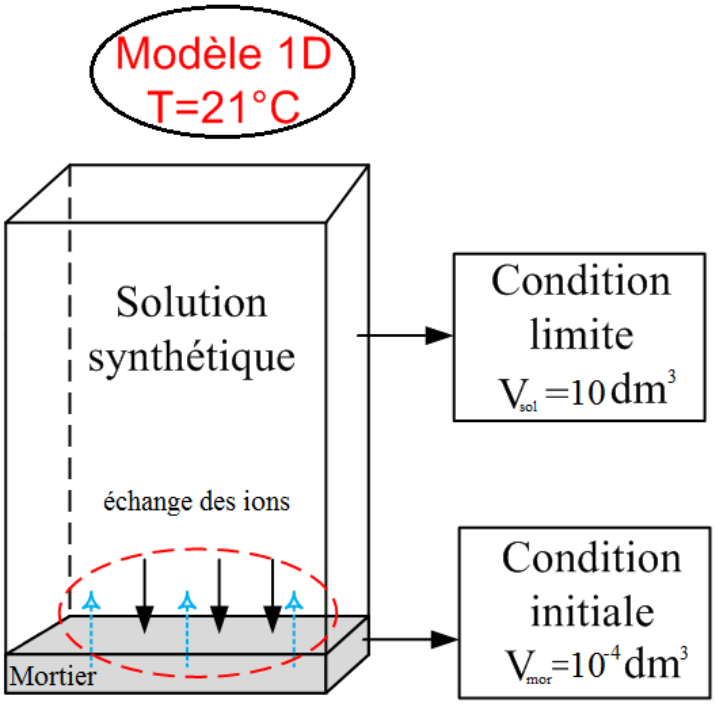

Figure 3.2 – Condition de géométrie du modèle numérique.

Le mortier est saturé en eau avant la mise en contact avec la solution synthétique. La diffusion est le seule mécanisme de transport pour les ions dans le mortier. Le coefficient de diffusion effectif $D_e = 1.86 \times 10^{-12}$ à 21°C (m^2/s) est pris à partir des travaux expérimentaux de Nguyen et al. [1].

Pour la modélisation de l'adsorption physique, le code de calcul ne nous permet pas de prendre une isotherme non linéaire. Une isotherme linéaire est donc adoptée. Elle exprime une relation de proportionnalité entre la concentration en chlorures liés par les C-S-H et la concentration en chlorures libres dans la solution :

$$C_{b,Cl} = \rho K_{d,Cl^-}[Cl^-] \tag{3.1}$$

$C_{b,Cl}$: concentration de chlorures liés par les C-S-H $(mol/dm^3$ de matériau)

ρ : densité apparente du matériau (kg/dm^3)

K_{d,Cl^-} : coefficient d'adsorption de Cl^- ou coefficient de distribution (litre de solution/kg) [78]

$[Cl^-]$: concentration de Cl^- dans la solution interstitielle en molarité (mol/l de solution) ou concentration en chlorures libres dans le matériau (mol/l de solution)

En ce qui concerne le coefficient d'adsorption K_{d,Cl^-}, nous le déterminons à partir des données expérimentales de travail de Yoon [122] (cf.figure (3.3)). Néanmoins, dans les travaux de Yoon, les C-S-H ont un ratio $Ca/Si = 1.5$ alors que le C-S-H de notre étude (Jennite) a un ratio $Ca/Si = 1.67$. Ne trouvant pas de travaux expérimentaux avec notre ratio, nous considérons donc la valeur du coefficient d'adsorption K_{d,Cl^-} identique à celui du travail de Yoon.

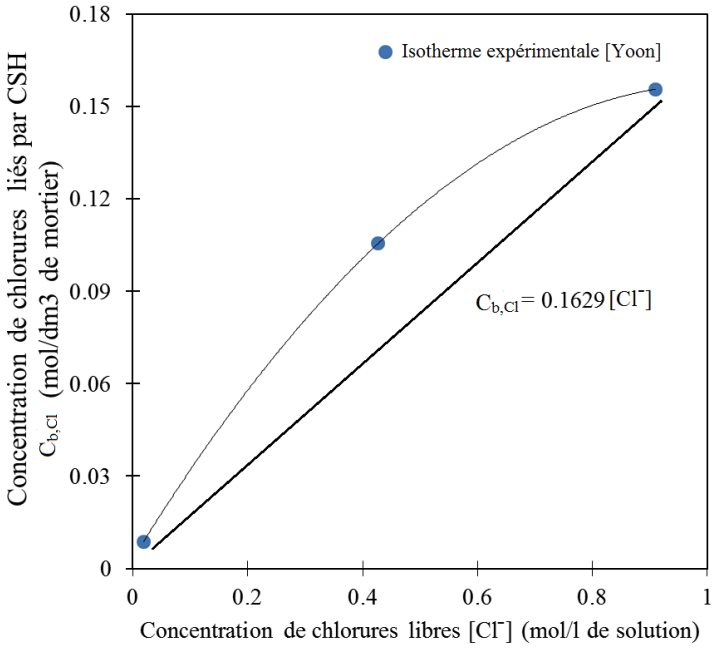

Figure 3.3 – Quantité de chlorures liés $C_{b,Cl}$ à la surface des C-S-H en fonction de la concentration en chlorures libres $[Cl^-]$ de la solution interstitielle du mortier.

A partir de l'équation (3.1), nous pouvons déduire le coefficient d'adsorption K_{d,Cl^-} en considérant l'isotherme de fixation linéaire $C_{b,Cl} = 0.1629[Cl^-]$ obtenu à partir de l'isotherme expérimental de Yoon [122] :

$$K_{d,Cl^-} = \frac{0.1629}{\rho} = \frac{0.1629}{2.135} = 0.0763 \qquad (l/kg) \tag{3.2}$$

3.3.3 Conditions aux limites

A partir de la composition initiale de la solution synthétique (cf.tableau (3.8)), il convient de calculer la composition chimique complète à l'équilibre thermodynamique de la solution,

en particulier pour estimer la concentration en ions hydroxydes et comparer les résultats aux mesures expérimentales.

Tout d'abord, nous calculons la concentration des $[Na^+]$, $[Cl^-]$ et $[Ca^{2+}]$ à partir du tableau (3.8). Nous considérons que les 33 g de $NaCl$ et les 2 g de $Ca(OH)_2$ sont complètement dissout dans 1000 g d'eau. Nous obtenons la concentration, en molalité, présentée au tableau 3.12 :

Tableau 3.12 – Constituant de la solution synthétique à l'équilibre.

	$[Na^+]$	$[Cl^-]$	$[Ca^{2+}]$
Concentration (mol/kg d'eau)	0.5647	0.5647	0.0270

Pour le calcul du pH de la solution synthétique, nous introduisons la définition de l'erreur de charge-balance (cf. équation (3.3)) afin de simuler la solution synthétique. Ceci nous permet de trouver le pH et la concentration en OH^- de la solution synthétique.

$$CBE = \frac{\sum_n^C z_n C_n - \mid \sum_m^A z_m C_m \mid}{\sum_n^C z_n C_n + \mid \sum_m^A z_m C_m \mid} \times 100 \tag{3.3}$$

CBE : erreur de charge-balance (%)

z_n, z_m : charge de cations n, anions m

C_n, C_m : concentration de cations n, anions m en molarité (mol/l de solution) (comportant les espèces primaires et secondaires)

C, A : nombre de cations, anions dans la solution

A partir de la condition d'électroneutralité de la solution (cf. équation (3.4)), nous considérons que $\mid CBE \mid$ est acceptable si elle est inférieure à 1% dans la simulation des solutions synthétique (condition limite) et interstitielle initiale (condition initiale).

$$\sum_n^C z_n C_n = \mid \sum_m^A z_m C_m \mid \tag{3.4}$$

La procédure de simulation du pH de la solution est la suivante :

- étape 1 : nous imposons un pH ;
- étape 2 : Calcul des constituants de la solution synthétique (cf. 3.12) en équilibre à partir du pH imposé ;
- étape 3 : Vérification de la CBE
  - si $CBE > 1$, on revient à l'étape 1 en imposant un pH initial supérieur ;
  - si $CBE < -1$, on revient à l'étape 1 en imposant un pH initial inférieur ;
  - si $-1 < CBE < 1$, on peut utiliser la composition trouvée pour la solution à l'équilibre.

La composition chimique de la solution synthétique simulée par les étapes ci-dessus est donnée au tableau (3.13) :

Tableau 3.13 – Concentration totale des espèces principales dans la solution synthétique à 21°C.

Composition chimique	Simulation		Mesure [104]
	(mol/kg d'eau)	(mol/l de solution)	(mol/l de solution)
Na^+	0.5647	0.5647	0.5640
Ca^{2+}	0.0270	0.0270	0.0270
Cl^-	0.5647	0.5647	0.5640
OH^-	0.0459	0.0459	0.0540*
Force ionique I	0.5316		-
pH	12.65		12.73
CBE (%)	0.19		-

-non disponible
* calculé à partir du pH

La simulation de la solution synthétique nous donne un pH proche du pH expérimental. Ce résultat valide en partie la procédure choisie pour simuler les réactions de formation des complexes ioniques dans la solution (cf. tableau (3.6)).

Concernant la concentration en OH^- les auteurs déduisent cette concentration OH^- à partir de la mesure du pH de la façon suivante :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.73}} = 0.054 \tag{3.5}$$

L'effet de l'activité chimique n'est pas pris en compte pour calculer la concentration en OH^- à partir de la mesure expérimentale du pH alors que le pH numérique est, quant à lui, calculé à partir de l'activité chimique $\{OH^-\}$.

En ce qui concerne la force ionique I, elle est calculée à partir de tous les ions existants dans la solution (espèces primaire et secondaire). La comparaison de sa valeur avec une force ionique déduite des concentrations mesurées n'est donc pas possible.

3.3.4 Conditions initiales

A partir des équations (3.6) à (3.9) et du tableau 3.9, nous pouvons calculer la composition en phases minérales du ciment (cf. tableau (3.14)) à partir du principe de Bogue :

$$C_3S = 4.071CaO - 7.600SiO_2 - 6.718Al_2O_3 - 1.43Fe_2O_3 - 2.852SO_3 \tag{3.6}$$

$$C_2S = 2.867SiO_2 - 0.7544C_3S \tag{3.7}$$

$$C_3A = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3 \tag{3.8}$$

$$C_4AF = 3.043Fe_2O_3 \tag{3.9}$$

Tableau 3.14 – Composition en phases minérales du ciment non hydraté.

Minéral	Pourcentage (%)
C_3S	56.00
C_2S	19.40
C_3A	9.67
C_4AF	8.82
Total	93.89

La quantité de gypse $CaSO_4.2H_2O$ n'étant pas connue, nous supposons qu'elle est de 3.0%, ce qui correspond à la valeur minimale à ajouter au ciment Portland [123].

En utilisant l'outil de calcul d'hydratation du ciment de l'équipe du Cerema [79], la composition minérale du mortier hydraté est donnée au tableau (3.15). Le calcul d'hydratation du mortier se fait en considérant un degré d'hydratation de 92% obtenu après 210 jours d'hydratation du mortier (7 mois) [104].

Tableau 3.15 – Calcul de la composition minérale du mortier hydraté (210 jours).

Minéral	q (mol/dm^3de mortier)	f_m
Portlandite	2.320	0.0952
Jennite	2.340	0.226
Monosulfoaluminate	0.066	0.0263
Ettringite	0	0
Hydrogarnet C_3AH_6	0.129	0.024
Total		0.3715

q nombre de mol
f_m fraction volumique définie ci-après

La fraction volumique $f_{m,i}$ du minéral i est définie comme étant le volume de minéral $V_{mineral,i}$ divisé par le volume de solide (cf. équation (3.10)) :

$$f_{m,i} = \frac{V_{mineral,i}}{V_{solide}} \tag{3.10}$$

Le volume du minéral i $V_{mineral,i}$ (dm^3) dans 1 dm^3 de mortier s'exprime :

$$V_{mineral,i} = q_{mineral,i} \times v_i \tag{3.11}$$

$q_{mineral,i}$: nombre de moles du minéral i dans un 1 dm^3 de mortier (mol/dm^3 de mortier)
v_i : volume molaire du minéral i (dm^3/mol)

Selon Xu et al [78], le volume de solide V_{solide} par volume de mortier s'exprime :

$$V_{solide} = 1 - \phi = 1 - 0.192 = 0.808 \tag{3.12}$$

Le volume de solide est aussi constitué par une partie réactive $V_{reactif}$ et une partie non réactive $V_{non-reactif}$. Dans 1 dm^3 de mortier, le volume de partie réactive s'exprime :

$$V_{reactif} = V_{solide} \sum_{i=1}^{nm} f_{m,i} \tag{3.13}$$

nm : nombre de phase minéral réactive dans le mortier,ici , $nm = 5$.

A partir du tableau (3.15), nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^{5} f_{m,i} = 0.3715 \tag{3.14}$$

Nous obtenons donc le $V_{reactif}$ pour 1 dm^3 de mortier :

$$V_{reactif} = 0.808 \times 0.3715 = 0.3002 \tag{3.15}$$

Le volume de la partie non réactive pour 1 dm^3 de mortier est égale à :

$$V_{non-reactif} = V_{solide} - V_{reactif} = 0.5078 \tag{3.16}$$

Le calcul d'hydratation du matériau cimentaire ne donne malheureusement pas la composition ionique de la solution interstitielle. Or, un calcul du matériau en contact avec de l'eau pure tendrait à dissoudre les espèces minérales. Il est donc nécessaire de passer par une solution tampon dont le pH est proche de la solution interstitielle. Afin d'y parvenir, il est nécessaire d'effectuer deux étapes intermédiaires :

— étape 1 : nous devons tout d'abord déterminer les concentrations en Na^+, K^+, et Cl^- dans la solution interstitielle à partir de la composition du ciment (cf. tableau (3.9) et de la composition du mortier (cf.tableau (3.10)). La composition chimique de la solution tampon est donnée tableau (3.16).

— étape 2 : calcul de la composition ionique à partir du résultat précédent (solution tampon), d'une valeur de pH imposé proche d'un béton classique et des espèces minérales du ciment hydraté (cf. tableau (3.15)). Les étapes de calcul des concentrations dans la solution interstitielle suivent celles définies dans le paragraphe 3.3.3.

A partir des tableaux (3.9) et (3.10), les quantités d'oxydes Na_2O et K_2O et la quantité de chlorure Cl présentes dans 1 dm^3 de mortier sont égale à :

pour Na_2O :

$$m_{Na_2O} = 0.0017 \times 617.7 = 1.05009 \qquad (g/dm^3 \; de \; mortier) \tag{3.17}$$

pour K_2O :

$$m_{K_2O} = 0.0063 \times 617.7 = 3.89151 \qquad (g/dm^3 \; de \; mortier) \tag{3.18}$$

pour Cl :

$$m_{Cl} = 0.0004 \times 617.7 = 0.24708 \qquad (g/dm^3 \; de \; mortier)) \tag{3.19}$$

Nous supposons que les oxydes Na_2O et K_2O et les ions chlorures Cl^- sont complètement dissouts dans 265.6 g d'eau, cette quantité d'eau correspondant à la quantité d'eau nécessaire à la fabrication de 1 dm^3 de mortier. Les concentrations de Na^+, K^+ et Cl^- sont donc égales à :

pour $[Na^+]$:

$$[Na^+] = 2[Na_2O] = 2 \times \frac{1.05009}{265.6 \times 61.98} \times 1000 = 0.1276 \qquad (mol/kg \; d'eau) \tag{3.20}$$

pour $[K^+]$:

$$[K^+] = 2[K_2O] = 2 \times \frac{3.89151}{265.6 \times 94.2} \times 1000 = 0.3111 \qquad (mol/kg \; d'eau) \tag{3.21}$$

pour $[Cl^-]$:

$$[Cl^-] = \frac{0.24708}{265.6 \times 35.45} \times 1000 = 0.02624 \qquad (mol/kg \; d'eau) \tag{3.22}$$

La composition chimique simulée de la solution interstitielle initiale est donnée au tableau (3.16) :

Tableau 3.16 – Composition chimique de la solution tampon.

Ion	Concentration (mol/kg d'eau)
Na^+	0.1276
K^+	0.3111
Ca^{2+}	0
Al^{3+}	0
$HSiO_3^-$	0
SO_4^{2-}	0
Cl^-	0.02624
pH imposé	13.5

A partir de la composition minérale du mortier hydraté (cf. tableau (3.15) et de la composition chimique initiale de la solution tampon (cf. tableau (3.16), nous simulons la composition

chimique de la solution interstitielle du mortier par la procédure présentée dans la section 3.3.3. Le tableau 3.17 présente les résultats de simulation ainsi que les mesures effectuées par Nguyen et al [104].

Tableau 3.17 – Concentration totale des espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle du mortier après hydratation (21°C).

Composition chimique	Simulation		Mesure [104]
	($\times 10^{-3}$mol/kg d'eau)	($\times 10^{-3}$mol/l de solution)	($\times 10^{-3}$mol/l de solution)
Na^+	127.6	126.5	100.0
K^+	311.1	308.4	272.0
Ca^{2+}	1.00	0.98	2.60
Al^{3+}	0.8158	0.8087	-
Cl^-	26.24	26.01	0.50
$HSiO_3^-$	0.01266	0.01257	-
SO_4^{2-}	0.1691	0.1678	-
OH^-	348.6	345.9	321.4
Force ionique I	374		-
pH	13.526		13.510
CBE (%)	0.06		-

-non disponible

Le pH et la concentration en ions $[OH^-]$ simulés sont proches des valeurs expérimentales. Ceci nous permet de valider le modèle proposé. Les différences entre le calcul numérique et les mesures expérimentales sur les concentrations en Na^+, K^+ et Cl^- proviennent des interactions entre ces ions et la surface de C-S-H (Jennite), la fixation des ions est donc non négligeable [124], d'où des valeurs mesurées inférieures aux valeurs numériques. En effet les interactions physiques solution/matrice cimentaire ne sont pas prise en compte dans le calcul de la solution interstitielle initiale

3.4 Précipitation des sels de Friedel

Afin de comparer avec les résultats expérimentaux de Nguyen et al. [1], nous utilisons les unités de son travail : les chlorures libres du mortier $[Cl^-]$ en g/l de solution et les chlorures liés avec la matrice cimentaire en g/kg de mortier. L'évolution des quantités de phases minérales du mortier et du pH de la solution interstitielle en fonction de la quantité de chlorures en solution est présentée figure (3.4) :

L'évolution des concentrations totales en $[Ca^{2+}]$, et $[Al^{3+}]$ dans la solution interstitielle est donnée figure (3.5).

Nous constatons que la fixation des chlorures par formation du sel de Friedel est dépendante de la germination du sel de Friedel qui est elle même dépendante du pH et de l'activité chimique de Ca^{2+}, Al^{3+}, Cl^-. La formation du sel de Friedel se déroule en quatre étapes :

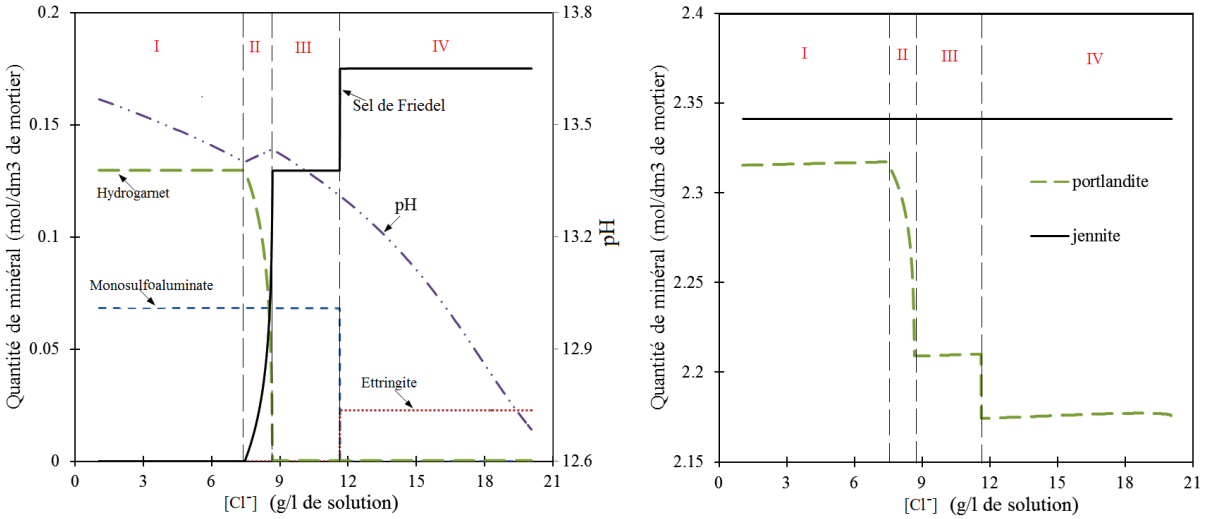

Figure 3.4 – Evolution des minéraux du mortier et du pH vs concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C.

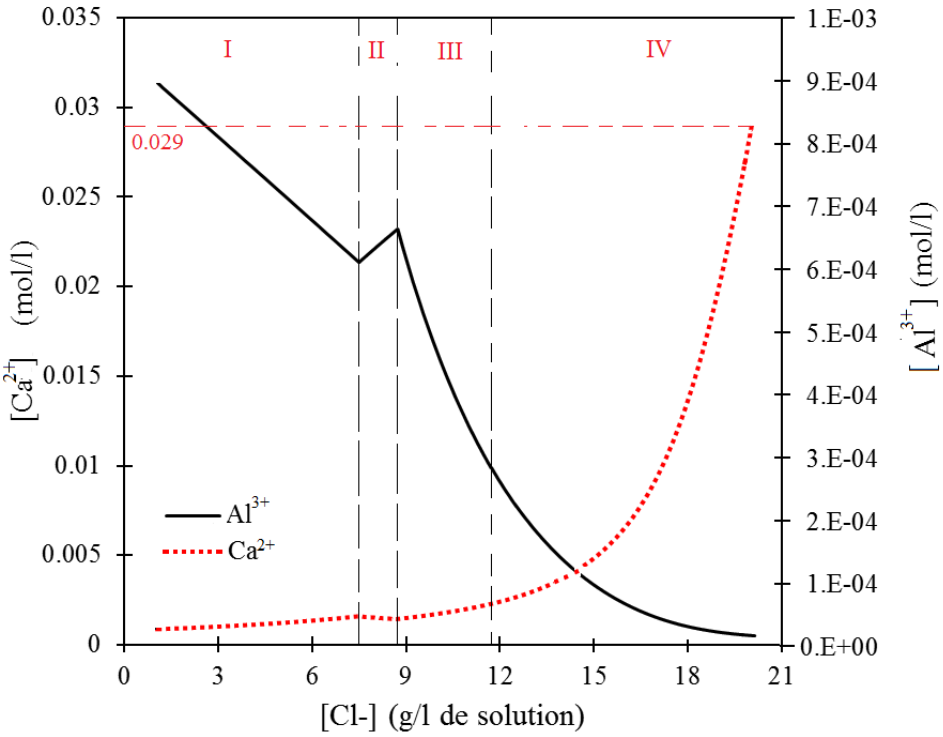

Figure 3.5 – Evolution de concentration en ions $[Ca^{2+}]$, $[Al^{3+}]$ dans la solution interstitielle à 21°C.

— étape I : Les ions de la solution synthétique pénètrent dans le mortier par diffusion induisant une augmentation de concentration en ions $[Cl^-]$ et en ions $[Ca^{2+}]$ et une diminution du pH et de la concentration en ions en $[Al^{3+}]$ dans la solution interstitielle. Dès que les conditions pH, $\{Ca^{2+}\}$, $\{Al^{3+}\}$, $\{Cl^-\}$ sont suffisantes, ici pour concentration en ions $[Cl^-] = 7.1$ g/l de solution, les chlorures réagissent fortement avec la matrice pour former le sel de Friedel.

— étape II : La précipitation du sel de Friedel entraine la dissolution de l'hydrogarnet C_3AH_6. En conséquence, la quantité du sel de Friedel augmente proportionnellement à la diminution de la quantité C_3AH_6, en effet, le nombre de mol de Al^{3+} est le même pour les 2. L'étape II finit par l'épuisement de C_3AH_6, le nombre de mole du sel de Friedel précipité est égal au nombre de mole de C_3AH_6 dissout.

— étape III : La quantité de sel de Friedel reste relativement stable. Néanmoins, la concentration en Al^{3+} diminue (par diffusion et par précipitation très légère de sel de Friedel). Cette stabilité ne dure que jusqu'à la fin de l'équilibre du monosulfoaluminate.

— étape IV : La quantité de Al^{3+} n'est plus suffisante pour assurer l'équilibre du monosulfoaluminate dans la solution. La dissolution du monosulfoaluminate entraine la précipation de sel de Friedel et d'ettringite. Le nombre de mole de monosulfoaluminate est donc divisé en deux parties. Une partie est transformée en ettringite, la seconde partie est précipitée en sel de Friedel.

Durant ces étapes, la jennite est très stable grâce au pH de la solution synthétique qui reste élevé. La portlandite est dissoute à cause de la consommation de Ca^{2+} pour précipiter le sel de Friedel. La concentration élevée de $[Ca^{2+}]$ et le pH élevé de la solution synthétique font que la portlandite est faiblement dissoute. Ceci sera montré clairement lorsque le mortier sera en contact avec l'eau de mer ayant une faible concentration en $[Ca^{2+}]$ et un pH plus bas (voir chapitre 4).

Les quantités de chlorures liés chimiquement (formation du sel de Friedel) et physiquement (adsorption à la surface des C-S-H) sont comparées à la quantité totale de chlorures fixés mesurée expérimentalement par Nguyen et al. [1] (cf. figure(3.6)) :

La figure (3.6) nous montre que la fixation des chlorures par adsorption chimique est plus grande que celle par adsorption physique : la quantité de chlorures liés est 5.67 (g/kg de mortier) par adsorption chimique contre 1.62 (g/kg de mortier) par adsorption physique pour concentration en ions $[Cl^-]_{max} = 20.01$ g/l de solution. En outre, la quantité de chlorures liés par la seule adsorption chimique est aussi beaucoup plus grande que la quantité obtenue par Nguyen et al [1] expérimentalement. La quantité modélisée de chlorures liés ne correspond pas aux valeurs expérimentales. La fixation considérée par formation du sel de Friedel et le modèle empirique

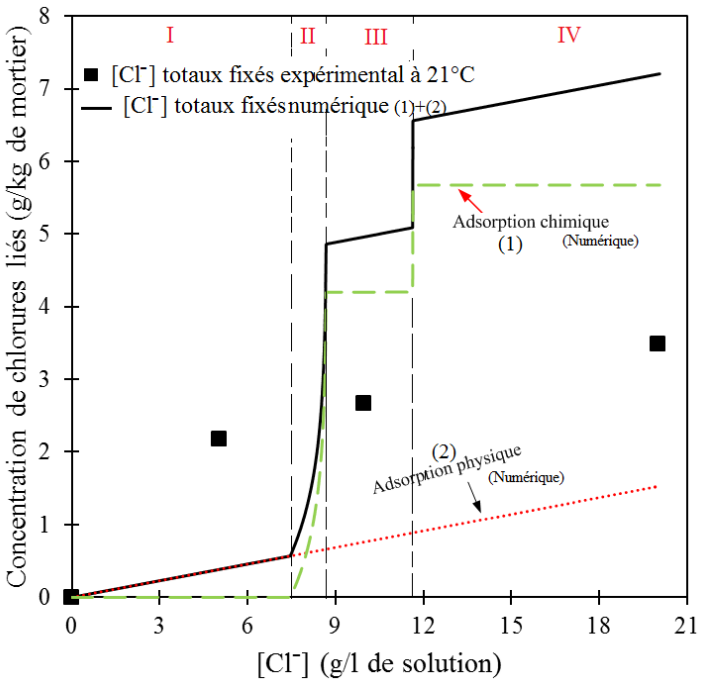

Figure 3.6 – Quantité de chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle. Comparaison avec les valeurs expérimentales de Nguyen et al. [1] à 21°C.

choisi pour l'adsorption physique ne semblent pas convenir pour décrire le comportement réel du mortier.

L'adsorption physique et l'adsorption chimique sont indépendantes, elles ne dépendent que de la concentration en ions $[Cl^-]$ présente en solution.Pour améliorer notre modèle numérique, le type d'adsorption chimique sera donc réexaminé.

Par contre pour l'adsorption physique nous utiliserons toujours le modèle empirique avec l'isotherme d'adsorption linéaire. La fixation des chlorures par la formation du sel de Friedel sera elle remplacée par la formation du sel de Kuzel.

3.5 Précipitation des sels de Kuzel

Les évolutions des phases minérales, du pH de la solution interstitielle du mortier, des concentrations en ions $[Ca^{2+}$, $[Al^{3+}]$, $[SO_4^{2-}]$ en fonction de la concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle sont données figures (3.7) et (3.8).

Nous remarquons trois étapes décrites ci-dessous dans le processus de fixation des chlorures par formation du sel de Kuzel. Le C-S-H de type Jennite est toujours stable quelque soit la concentration en ions $[Cl^-]$.

— étape I : Elle correspond à l'échange d'ions entre la solution et le mortier via la diffusion. Dans la solution interstitielle, nous obtenons une diminution de pH, concentration en ions

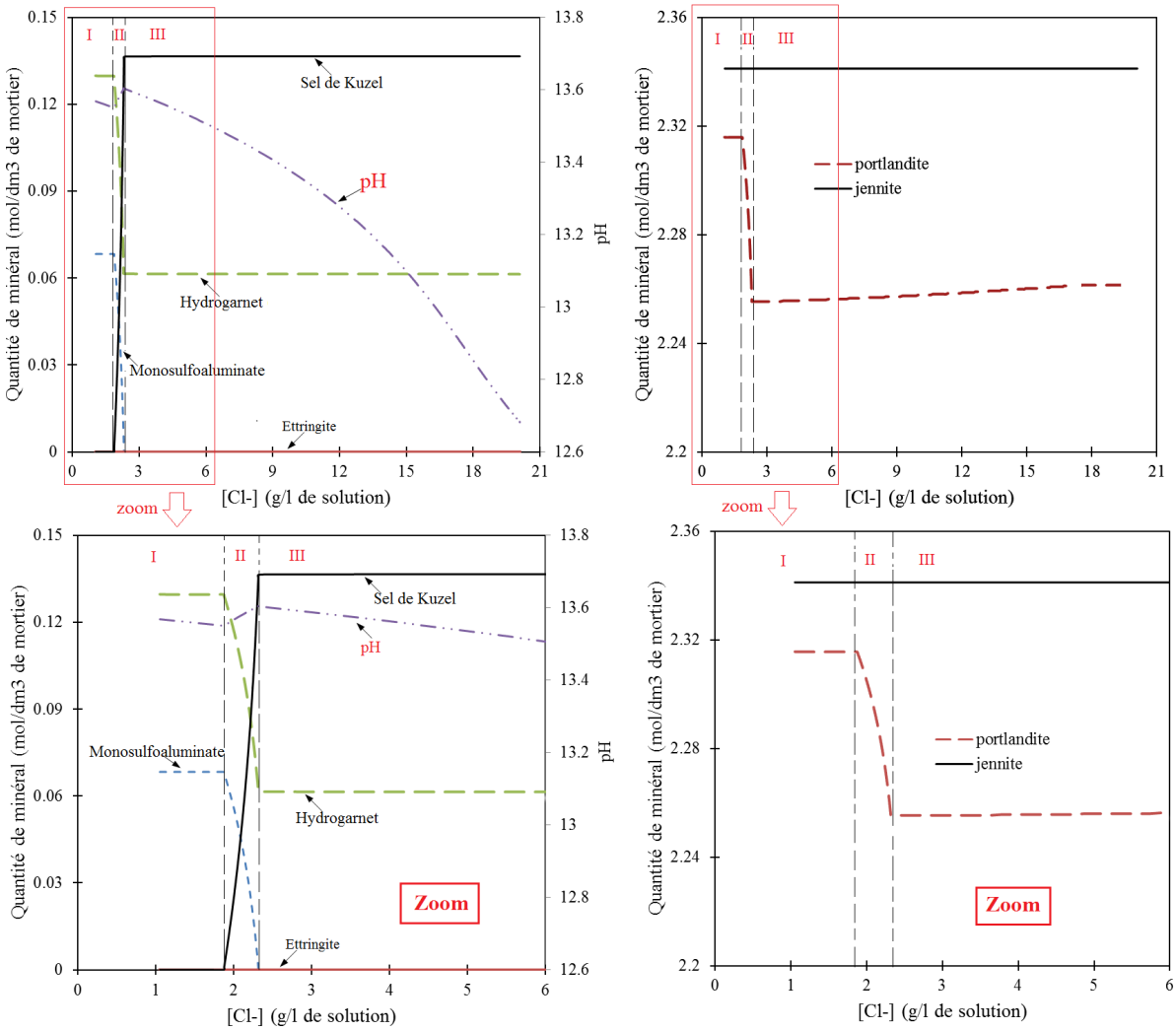

Figure 3.7 – Evolution des minéraux de mortier vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle à 21°C.

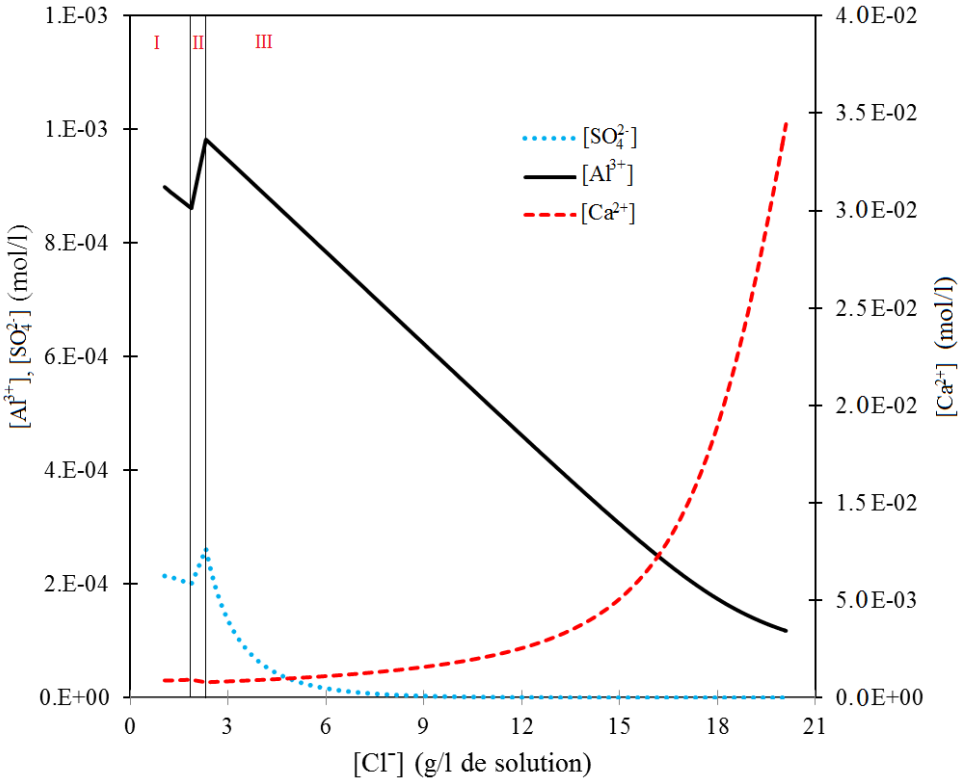

Figure 3.8 – Evolution de concentration en ions $[Ca^{2+}]$, $[Al^{3+}]$ et SO_4^{2-} dans la solution interstitielle 21°C.

$[Al^{3+}]$, $[SO_4^{2-}]$ et une légère augmentation de concentration en ions $[Ca^{2+}]$, elles sont dues à la différence de concentration entre la solution synthétique et la solution interstitielle. L'étape II débute lorsque concentration en ions $[Cl^-] = 1.88$ (g/l de solution), cette valeur est nettement inférieure à celle trouvée dans le cas de la formation du sel de Friedel ($[Cl^-] = 7.10$ (g/l)).

— étape II : A partir de concentration en ions $[Cl^-] = 1.88$ (g/l), la formation du sel de Kuzel perturbe l'équilibre de l'hydrogarnet et du monosulfoaluminate. L'augmentation de quantité du sel de Kuzel conduit à la diminution des quantités d'hydrogarnet C_3AH_6, de monosulfoaluminate et de portlandite $Ca(OH)_2$. Cela conduit à une augmentation du pH, de concentration en ions $[Al^{3+}]$, $[SO_4^{2-}]$ dans la solution interstitielle. La formation du sel de Kuzel (cf. tableau (3.3)) nous montre que la quantité de sel de Kuzel précipité est dépendante de la quantité de sulfate SO_4^{2-} trouvée dans le mortier. S'il n'y a pas de source extérieure de sulfate SO_4^{2-}, le monosulfoaluminate $Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$ est la source unique de sulfate dans le mortier. Pourtant, la quantité de Al^{3+}, Ca^{2+} d'une mole de monosulfoaluminate n'est pas suffisante pour précipiter une mole de sel de Kuzel $Ca_4Al_2(SO4)_{0.5}Cl(OH)_{12}.6H_2O$, le C_3AH_6 et la portlandite sont donc consommés pour libérer Al^{3+}, Ca^{2+}. Nous constatons donc que le nombre de moles du sel de Kuzel précipité est deux fois plus grand que le nombre de moles de monosulfoaluminate dissout à la fin

du l'étape II. L'étape II se termine lorsque la quantité de monosulfoaluminate est épuisée, elle correspondant à concentration en ions $[Cl^-] = 2.32$ (g/l) dans la solution interstitielle.

— étape III : Un nouvel équilibre des minéraux est établi. Les quantités du sel de Kuzel et du C_3AH_6 sont stables, la quantité de portlandite augmente légèrement lorsque l'échange des ions entre la solution synthétique et la solution interstitielle est en cours. Ceci s'exprime par l'augmentation progressive de concentration en ions $[Ca^{2+}]$ et la diminution de concentration en ions Al^{3+}, SO_4^{2-} dans la solution interstitielle. Nous trouvons donc une concentration maximale de concentration en ions $[Ca^{2+}] = 0.027$ (mol/l), concentration en ions $[Cl^-] = 20.08$ (g/l) (ou $[Cl^-] = 0.5663$ (mol/l)) dans la solution interstitielle valeur identique à celle de la solution synthétique. L'ettingite n'est jamais précipitée contrairement au cas de la formation du sel de Friedel.

La quantité totale de chlorures liés de notre modèle est comparée avec les valeurs expérimentales figure (3.9). La quantité de chlorures liés par adsorption physique est identique à celle calculée précédemment (cf. paragraphe 3.4) et la quantité de chlorures liés par adsorption chimique correspondant à la quantité de sel de Kuzel précipité.

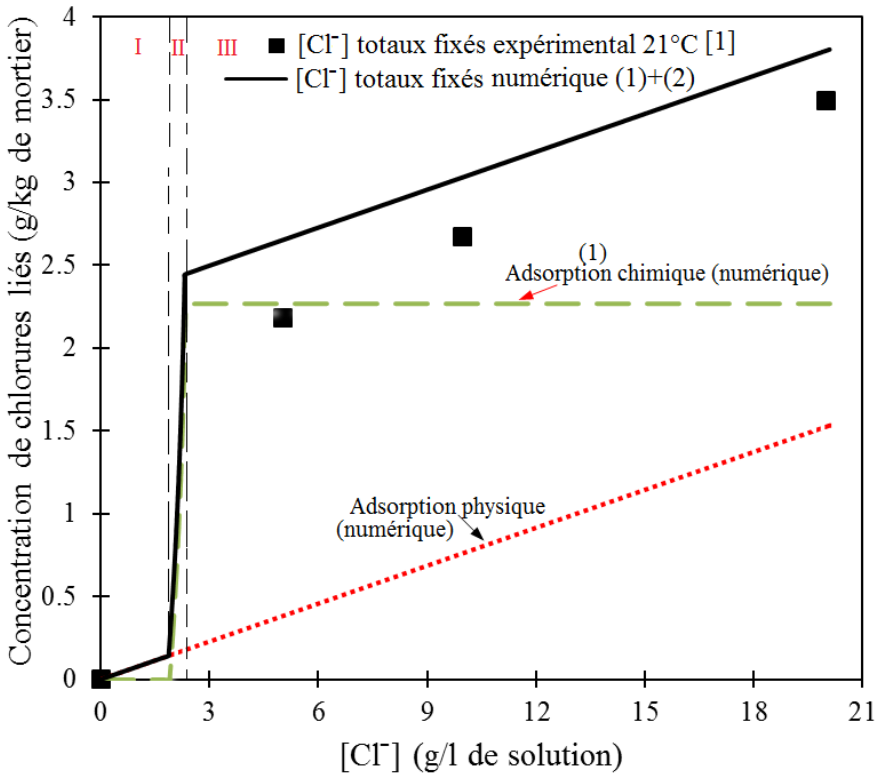

Figure 3.9 – Quantité de chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique vs concentration en ions $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle. Comparaison avec les valeurs expérimentales de Nguyen et al. [1] à 21°C.

— entre $[0 - 1.88]$ (g/l de solution), la quantité de chlorures liés chimiquement est nulle.

— entre [1.88 – 2.32] (g/l de solution), la quantité de chlorures liés chimiquement augmente de 0 à 2.27 (g/kg de mortier).

— entre [2.32 – 20.08] (g/l de solution), la fixation des chlorures par formation sel de Kuzel n'augmente plus, celle-ci est stable, la quantité de chlorures liés chimiquement est toujours de 2.27 (g/kg de mortier). Cette valeur est nettement inférieure à la quantité de chlorures liés chimiquement par la formation du sel de Friedel 5.67 (g/kg de mortier).

En outre, la quantité totale modélisée de chlorures liés est proche de l'isotherme expérimental. Pour le cas étudié, il semble que ce soit le sel de Kuzel qui précipite dans ce mortier et non pas le sel de Friedel. Ceci est cohérent avec la conclusion du travail de Mesbah et al. [125]. Ils ont montré que la formation du sel de Kuzel ou la formation du sel de Friedel dans le matériau cimentaire dépend du rapport, nombre de moles maximal de chlorures libres/nombre de moles initial de monosulfualuminate du mortier, rapport appelé R :

$$R = \frac{q_{Cl^-}}{q_{monosulfualuminate}} \tag{3.23}$$

q_{Cl^-} : nombre de moles maximal de chlorures libres susceptibles d'être présents dans 1 dm^3 de mortier (mol/dm^3 de mortier)

$q_{monosulfualuminate}$: nombre de mole initial de monosulfualuminate dans 1 dm^3 de mortier (mol/dm^3 de mortier)

Dans notre modèle, le nombre de moles maximal de chlorures libres présents dans 1 dm^3 de mortier est égale à :

$$q_{Cl^-} = [Cl^-] \times \phi = 0.5647 \times 0.192 = 0.1084224 \qquad (mol/dm^3 \ de \ mortier) \tag{3.24}$$

A partir du tableau (3.15), le nombre de mole initial de monosulfualuminate dans 1 dm^3 de mortier est égale à :

$$q_{monosulfualuminate} = 0.066 \qquad (mol/dm^3 \ de \ mortier) \tag{3.25}$$

Nous obtenons donc :

$$R = \frac{0.1084224}{0.066} = 1.64 \tag{3.26}$$

Mesbah et al. [125] concluent que si $0.2 \leq R < 1.65$, seul le sel de Kuzel précipite. Nous utiliserons donc dans le modèle numérique la formation du sel de Kuzel pour modéliser la fixation des chlorures avec la matrice cimentaire.

3.6 Effet de la température sur la fixation des chlorures

L'adsorption physique est modélisée par l'isotherme d'adsorption linéaire K_d qui ne dépend que de la concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle. Seul l'effet de la température sur l'adsorption chimique par la formation du sel de Kuzel sera donc étudié dans ce paragraphe.

On simulera la fixation pour deux températures 21°C et 35°C qui correspondent aux conditions expérimentales de Nguyen et al. [1]. Nous considérons que la température reste constante, le transfert de chaleur n'est donc pas pris en compte dans notre étude. Le coefficient de diffusion effectif à 35°C a été déterminé par Nguyen et al.[1] : $D_e = 3.59 \times 10^{-12}\ m^2/s$.

Après avoir simulé la solution synthétique à 35°C par le protocole présenté au paragraphe 3.3.3, nous obtenons un $pH = 12.19$ et concentration en ions $[OH^-] = 0.0450$ (mol/kg d'eau), ($pH = 12.65$ et concentration en ions $[OH^-] = 0.0459$ à 21°C), alors que les autres concentrations restent identiques à celles obtenues à 21°C.

Le protocole de simulation de la solution interstitielle initiale est le même que celui de la section 3.3.4 et la composition des minéraux est la même que celle présentée au tableau (3.15). La composition chimique de la solution interstitielle est donnée au tableau (3.18) pour les deux températures

Tableau 3.18 – Composition chimique de la solution interstitielle initiale dans le mortier.

	Concentration totale	($\times 10^{-3}$ mol/kg d'eau)
Composition chimique	21°C	35°C
Na^+	127.6	127.6
K^+	311.1	311.1
Ca^{2+}	1.0	0.9
Al^{3+}	0.82	1.31
Cl^-	26.24	26.24
$HSiO_3^-$	0.01266	0.02764
SO_4^{2-}	0.1691	0.5558
OH^-	348.6	347.4
Force ionique I	374.0	374.2
pH	13.53	13.08

La température influence les constantes d'équilibres, les concentrations des ions sont donc différentes entre les deux températures, sauf pour les ions qui se dissolvent directement dans la solution : Na^+, K^+ et Cl^-.

L'évolution des phases minérales et du pH de la solution interstitielle du mortier en fonction de la concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle est donnée pour 21°C et 35°C figure (3.10), (3.11).

Nous observons que le pH est plus bas à température plus élevée. Ces figures nous montrent que le processus de fixation des chlorures à 35°C est aussi divisé en trois étapes, la quantité de

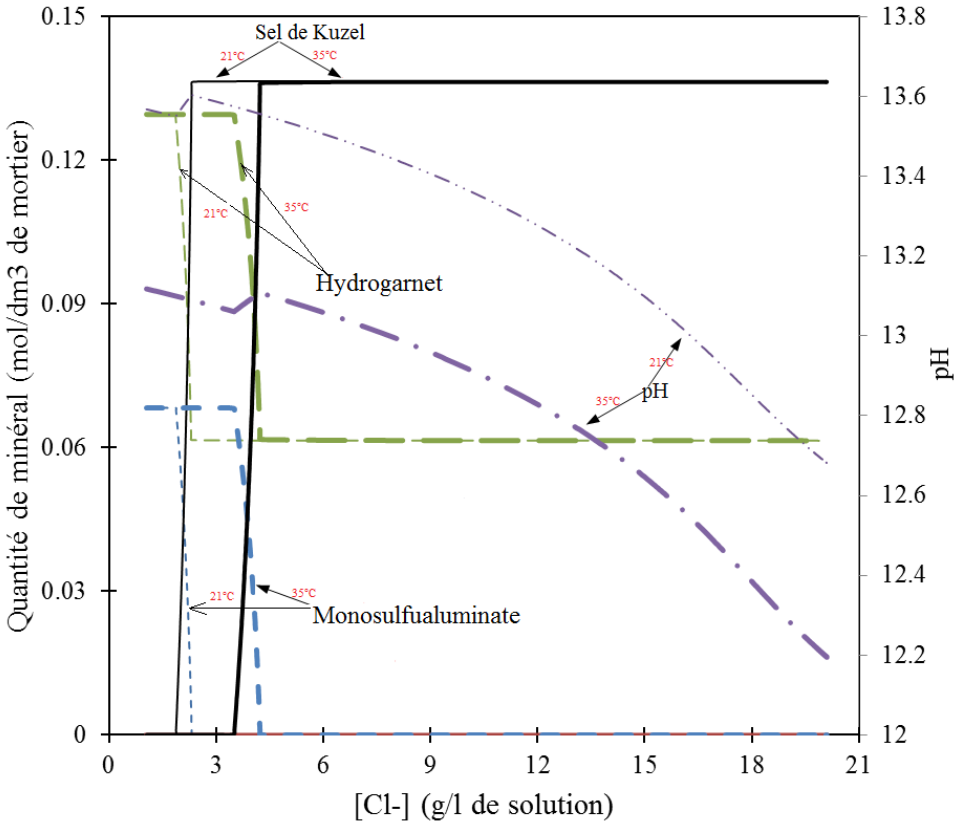

Figure 3.10 – Evolution de la quantité des minéraux et du pH en fonction de concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C et 35°C.

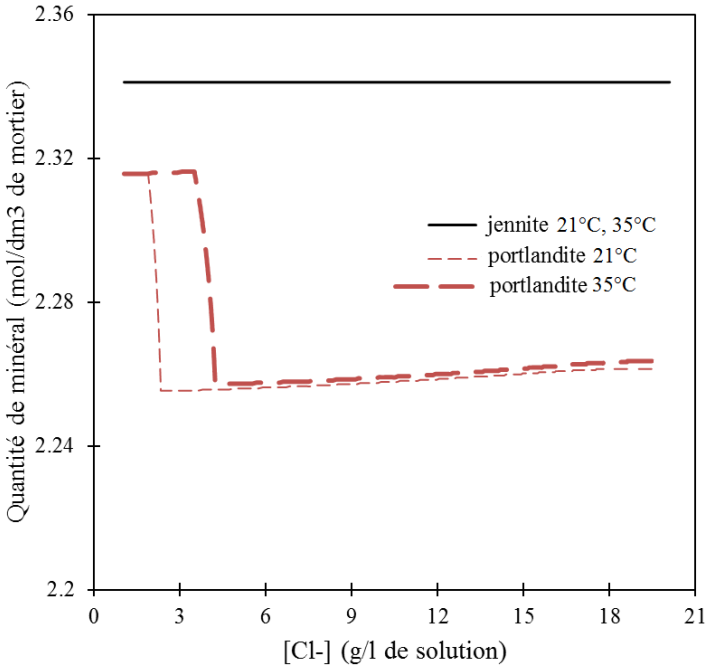

Figure 3.11 – Quantité de portlandite $Ca(OH)_2$ et jennite en fonction de concentration en ions $[Cl^-]$ de la solution interstitielle à 21°C et 35°C.

minéraux précipités ou dissous est la même à ces deux températures pour des concentrations en chlorures supérieures à 3.5 (g/l). En conséquence, la quantité maximale de chlorure liés par la formation du sel de Kuzel est identique pour les deux températures. Par contre, la concentration en ions $[Cl^-]$ nécessaire pour commencer la précipitation du sel de Kuzel est plus grande à 35°C : concentration en ions $[Cl^-] = 3.50$ (g/l) contre $[Cl^-] = 1.88$ (g/l) à 21°C. Les différences de pH et concentration en ions $[Cl^-]$ proviennent des constantes d'équilibre qui ne sont pas les mêmes pour les deux températures.

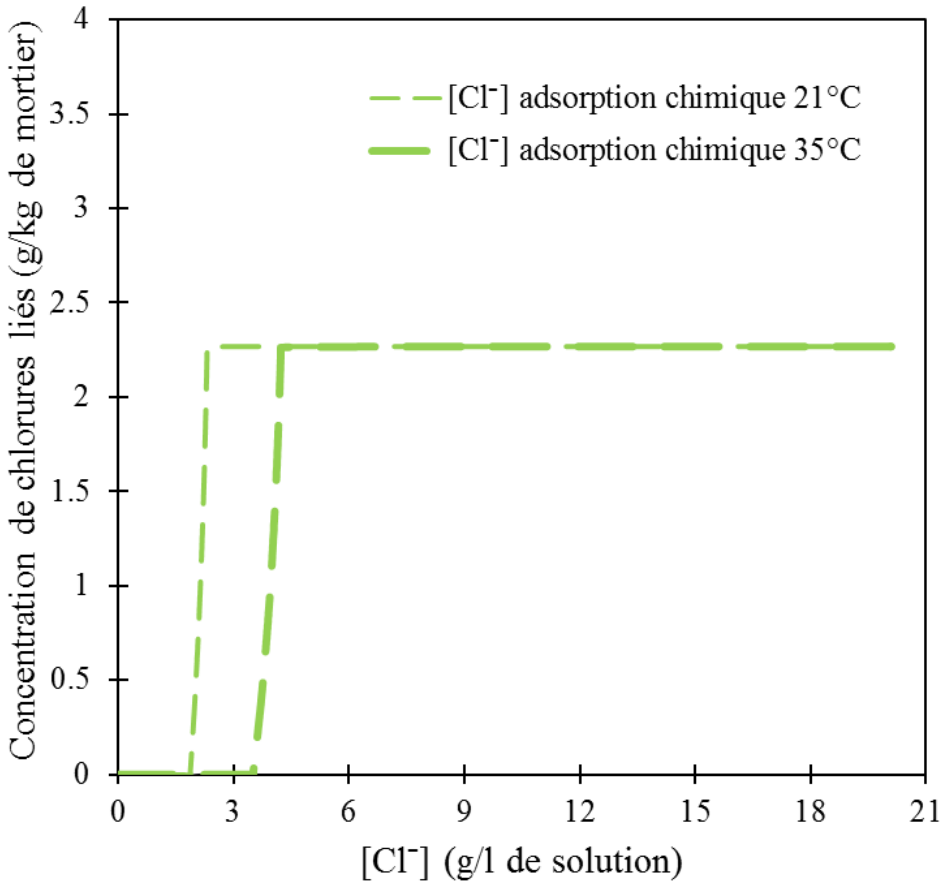

Figure 3.12 – Comparaison de la capacité d'adsorption chimique des chlorures sur la matrice cimentaire à 21°C et 35°C.

La comparaison de capacité de la fixation chimique des chlorures à la 21°C, 35°C est donnée en figure (3.12). Elle est complétée par l'adsorption physique (isotherme d'adsorption linéaire) pour obtenir la quantité totale de chlorures fixés. Le résultat numérique de la capacité de fixation totale des chlorures est comparé avec les résultats expérimentaux de Nguyen et al. [1] en figure (3.13). Le résultat numérique montre qu'il n'y a pas d'influence de la température d'exposition 21°C et 35°C sur la quantité de chlorures liés. En outre, les résultats de Nguyen et al. [1] montrent que la différence de quantité de chlorures liés entre 21°C, 35°C est très faible, ceci est cohérent avec la conclusion de Larsen et al. [126]. Nous avons donc montré que la quantité de chlorures liés par formation du sel Kuzel n'est pas influencée par l'augmentation de température

de 21°C à 35°C.

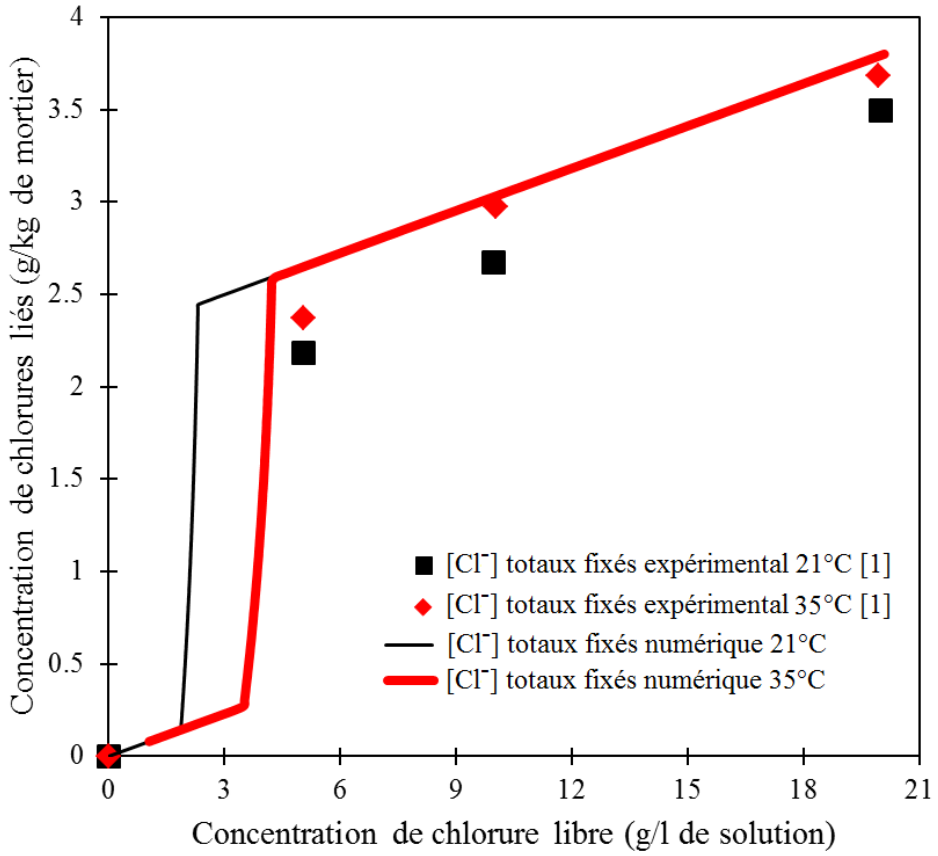

Figure 3.13 – Comparaison de la capacité de fixation totale des chlorures à 21°C et 35°C.

La modélisation de l'adsorption physique se fait par l'utilisation du modèle empirique : isotherme d'adsorption linéaire K_{d,Cl^-}. Par manque de données expérimentales (cf. figure (3.3), nous n'avons pas estimé précisément K_{d,Cl^-}. Surtout, ll semble que l'isotherme d'adsorption linéaire K_{d,Cl^-} est sous-estimée pour des concentrations inférieures à celle nécessaire pour la germination, et est surestimée après cette valeur (cf. figure (3.13)). Il semblerait donc que l'isotherme d'adsorption non linéaire soit nécessaire pour modéliser l'adsorption physique.

Pourtant, comme la concentration en ions $[Cl^-]$ nécessaire pour commencer la précipitation du sel de Kuzel est dépendante de la température, la quantité de chlorures liés par adsorption physique est donc dépendante de la température. L'adsorption physique doit donc être modélisée par la complexation de surface qui est intégrée dans le processus réactif, la complexation de surface prend en compte tous les phénomènes physiques et chimiques de l'adsorption physique comme : le modèle de double couche de Stern, les constantes d'équilibres à la surface de C-S-H, etc...

3.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, un modèle numérique de transport-réactif dans le matériau cimentaire a été développé et a été associé à un modèle d'hydratation. Les précipitations / dissolutions des différentes espèces minérales, la formation de complexes ioniques dans la solution sont exprimées par des réactions chimiques, dont nous avons calculé les constantes d'équilibres.

La validation du modèle a été réalisée par la simulation d'une solution synthétique et d'une solution interstitielle de la littérature. Les concentrations des solutions simulées sont en effet très proches des mesures expérimentales.

L'adsorption chimique est modélisée par la formation du sel de Friedel et de Kuzel. La modélisation utilisant la formation du sel de Friedel induit une surestimation de la capacité de fixation des chlorures. Tandis qu'en utilisant la formation du sel de Kuzel, la capacité de fixation des chlorures est proche de celle trouvée dans la bibliographie.

La fixation chimique des chlorures s'initie lorsque la concentration en $[Cl^-]$ dans la solution interstitielle atteint le seuil de précipitation des sels de Friedel ou Kuzel. Cette valeur est dépendante de la température. Plus la température est élevée, plus cette valeur est grande. Néanmoins, la quantité maximale de chlorures liés n'est pas influencée par la température. Ce résultat numérique a également été trouvé expérimentalement.

Le modèle numérique de transport-réactif peut être amélioré par la modélisation de l'interaction des ions à la surface des C-S-H via la complexatation de surface. Cette étude ne sera pas abordée dans le cadre de cette thèse mais pourrait l'être dans le futur.

4

Estimation du temps de première dégradation de la couche passive

4.1 Introduction

Le chapitre 2 a permis de définir un seuil de première dégradation de la couche passive correspondant à la dissolution de la lépidocrocite et la précipitation d'akaganéite. Ce seuil est directement relié au pH (ou à la concentration en OH^-). Le chapitre 3 s'est intéressé à l'interaction entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. La fixation chimique des chlorures semble beaucoup mieux décrite en modélisation cette fixation par précipitation du sel de Kuzel pour le mortier à base de ciment Portland. Ce chapitre a également montré l'intérêt de prendre en compte les dissolutions et précipitations des phases minérales notamment pour déterminer

précisément le pH de la solution interstitielle. Il reste maintenant à estimer le temps de première dégradation de la couche passive, que ce soit avec une solution synthétique ou de l'eau de mer.

Pour réaliser ces objectifs, le modèle de transport réactif utilisé dans le chapitre 3 est repris. Une comparaison entre les résultats numériques et des données expérimentales sur des profils en ions chlorures est effectuée. Une analyse est ensuite faite sur les conditions dans lesquelles le seuil de dissolution de la lépidocrocite est dépassé et le temps d'amorçage atteint. Deux cas d'étude sont effectués sur un béton exposé à une solution synthétique de NaCl et à de l'eau de mer. Les différences entre les résultats obtenus dans ces deux cas sont analysées à la fin de ce chapitre.

4.2 Description de la modélisation

4.2.1 Hypothèses

Les résultats du chapitre 3 sur les espèces minérales formées lors de la propagation des ions chlorures dans le béton suggèrent que seuls les sels de Kuzel sont susceptibles de précipiter. Cette hypothèse a été adoptée pour réaliser les simulations présentées dans la suite de ce document. En outre, bien que contestable, l'hypothèse de la capacité de fixation physique linéaire à la surface des C-S-H est donnée tableau (4.1).

En ce qui concerne les cinétiques des réactions chimiques entre espèces ioniques et minérales, elles sont supposées très rapides devant les temps caractéristiques de diffusion des ions pour les phases hydratées du béton [111]. Elles sont donc considérées comme instantannées. Il n'est pas établi qu'il en soit de même pour les les réactions de formation d'oxydes / hydroxydes. Or, le chapitre 2 a montré que la lépidocrocite $\gamma - FeOOH$ était la première à se dissoudre par précipitation d'akaganéite. Il existe ainsi deux temps caractéristiques : le temps de première dégradation et le temps de dégradation complète de la couche de lépidocrocite. Dans le cadre de ce travail, notre intérêt porte sur l'initiation de la dissolution. Les cinétiques des réactions de précipitation / dissolution oxydes et hydroxydes ne sont donc pas importantes. Cependant pour la modélisation, nous avons besoin de définir une quantité initiale de lépidocrocite qui sera choisie arbitrairement comme nous l'avons déjà fait au paragraphe 2.3.2.1.

Enfin, le mortier est supposé saturé. Le transport ne se fait que par diffusion avec des coefficients de diffusions effectifs identiques à ceux du chapitre 3 (cf. tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Coefficients de diffusions effectifs D_e (m^2/s) et isotherme d'adsorption physique linéaire K_{d,Cl^-} à 21°C et 35°C.

	Température	
	21°C	35°C
D_e (m^2/s)	1.86×10^{-12}	3.59×10^{-12}
K_{d,Cl^-} (l/kg)	0.0763	0.0763

4.2.2 Géométrie

La figure (4.1) présente le schéma de modélisation. L'éprouvette de mortier est représentée par un parallélépipède rectangle ($50 \times 10 \times 10$ mm^3) en contact avec une solution synthétique ou de l'eau de mer. Le transport est unidirectionnel car l'éprouvette est étanchée latéralement. Le modèle est constitué de 101 éléments. Le premier élément, représentant la solution synthétique (cf. chapitre 3), a un volume très grand afin de considérer les concentrations ioniques de cette solution constantes. Les 100 éléments suivants représentent le mortier. Seul le dernier élément contient de la lépidocrocite. La quantité initiale volumique de lépidocrocite est notée V_{lepi_0}. La fraction volumique de lépidocrocite est donc $f_{m,lepi} = f_{lepi_0}$

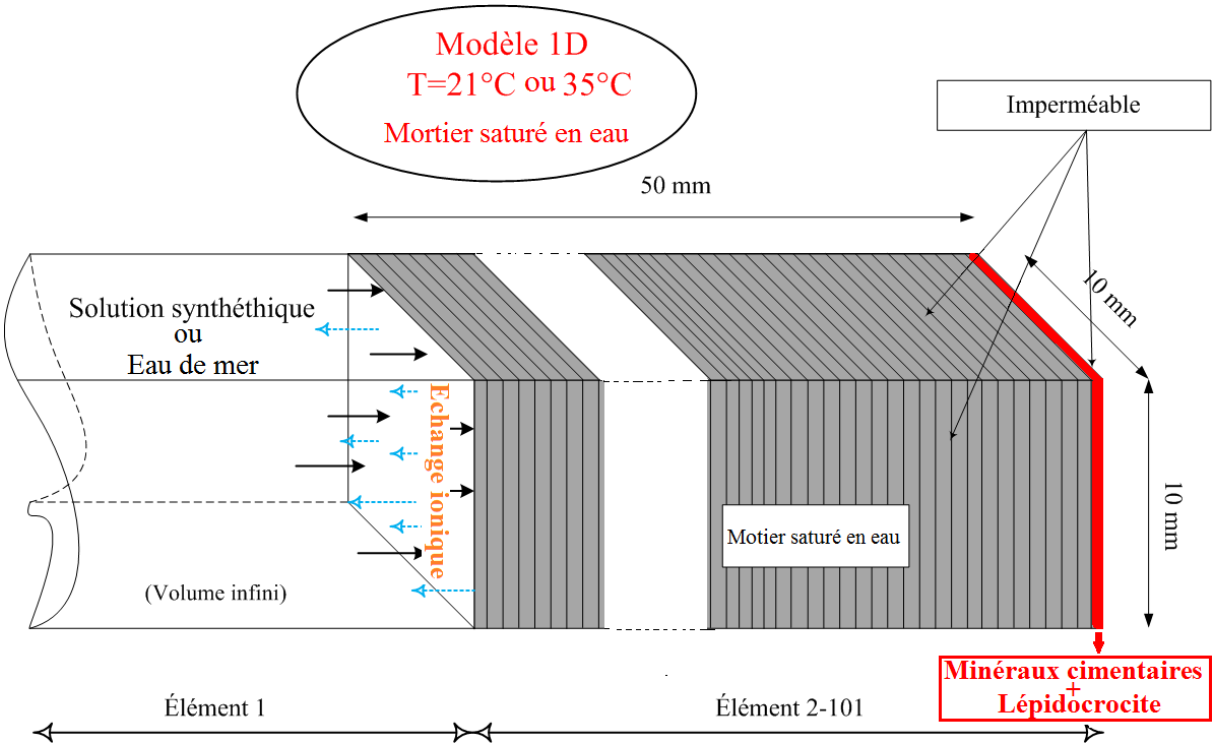

Figure 4.1 – Schéma de modélisation.

4.2.3 Conditions aux limites

L'estimation du temps de première dégradation est réalisée dans le cas d'une éprouvette de mortier en contact avec la solution synthétique ou avec l'eau de mer. Les compositions chimiques

de la solution synthétique à 21°C et 35°C sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent. Elles sont résumées dans le tableau (4.2).

Tableau 4.2 – Compositition chimique de la solution synthétique à 21°C et 35°C.

	Concentration totale	($\times 10^{-3}$mol/kg d'eau)
Composition chimique	21°C	35°C
Na^+	564.70	564.70
Ca^{2+}	27.00	27.00
Cl^-	564.70	564.70
OH^-	45.90	45.00
Force ionique I	531.60	528.90
pH	12.65	12.19

La composition chimique de l'eau de mer à 21°C et 35°C est simulée à partir de celle à 20°C. L'eau de mer à 20°C est équilibrée à 21°C et 35°C pour obtenir la composition chimique présentée dans le tableau (4.3). En effet, il est nécessaire d'effectuer ce calcul pour chaque température car lorsque la température change, les constantes d'équilibre des espèces en solution changent. Comme dans le cas de la solution synthétique seule la concentration en ions $[OH^-]$ change entre 21°C et 35°C et donc le pH.

Tableau 4.3 – Compositition chimique de l'eau de mer à 21°C et 35°C.

	Concentration totale	($\times 10^{-3}$mol/kg d'eau)
Composition chimique	21°C	35°C
Na^+	469.00	469.00
K^+	10.21	10.21
Ca^{2+}	10.27	10.27
CO_3^{2-}	2.03	2.03
SO_4^{2-}	27.60	27.60
Cl^-	546.00	546.00
OH^-	0.001277	0.002807
Force ionique I	570.60	570.00
pH	8.09	7.99

4.2.4 Conditions initiales

L'élément 101 est considéré comme un mélange de mortier et de lépidocrocite. Étant données la faible épaisseur de la couche passive et donc la relativement grande quantité de mortier dans cet élément, les fractions volumiques des phases minérales du mortier restent identiques à celles du chapitre 3 (cf. tableau (3.15)). La quantité de lépidocrocite dans l'élément étant très faible, les fraction volumiques des minéraux ne sont pas influencées par la lépidocrocite. Les conditions initiales sont donc les suivantes (cf. tableau (4.4)) :

Tableau 4.4 – Composition minérale considérée dans le mortier à 21°C et 35°C.

Minéral	f_m
Portlandite	0.0952
Jennite	0.226
Monosulfoaluminate	0.0263
Ettringite	0
Hydrogarnet	0.024
Gypsum	0
Calcite	0
Monocarboaluminate	0
Sel de Kuzel	0
Lépidocrocite	f_{lepi_0}
Akaganéite	0

Pour les éléments [2-100], la composition minérale est la même que celle du tableau (4.4), sauf pour la lépidocrocite qui n'est pas présente $f_{lepi} = 0$. Tous les minéraux présentés au tableau (4.4) participent aux système d'équilibre des réactions.

La condition initiale de la solution interstitielle est donnée tableau (3.18). Initialement, la concentration en ions $[Fe^{3+}]$ est considérée égale à 0 dans la solution interstitielle. Le premier pas de temps sert à assurer l'équilibre thermochimique entre les espèces en solution et les espèces minérales. La quantité initiale de Fe^{3+} est ainsi déduite en prenant une valeur nulle initialement.

4.3 Validation du modèle numérique cas de la solution synthétique

Les profils modélisés en ions chlorures libres et ions chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique sont présentés sur la figure (4.2). La diffusion à 35°C est plus grande qu'à 21°C et nous avons montré que la concentration en ions $[Cl^-]$ nécessaire pour commencer la précipitation du sel de Kuzel était aussi plus grande à cette température (cf. chapitre 3) mais que la quantité de chlorures fixés était la même pour les deux températures. Nous avons donc une compétition entre la diffusion et l'équilibre thermodynamique. En effet, l'augmentation du coefficient de diffusion a tendance à accélérer la propagation des ions en solution. Le produit de solubilité, quant à lui, augmente avec la température, rendant les précipitation et dissolution plus difficiles. Par ailleurs, les quantités en ions chlorures liés par la formation des sels de Kuzel sont très peu différentes aux deux températures. Néanmoins, ces résultats n'ont pu être validés expérimentalement puisque les profils en ions chlorures libres n'ont pas été mesurés expérimentalement par Nguyen et al [1].

Les profils en ions chlorures totaux ont, quant à eux, fait l'objet d'une étude expérimen-

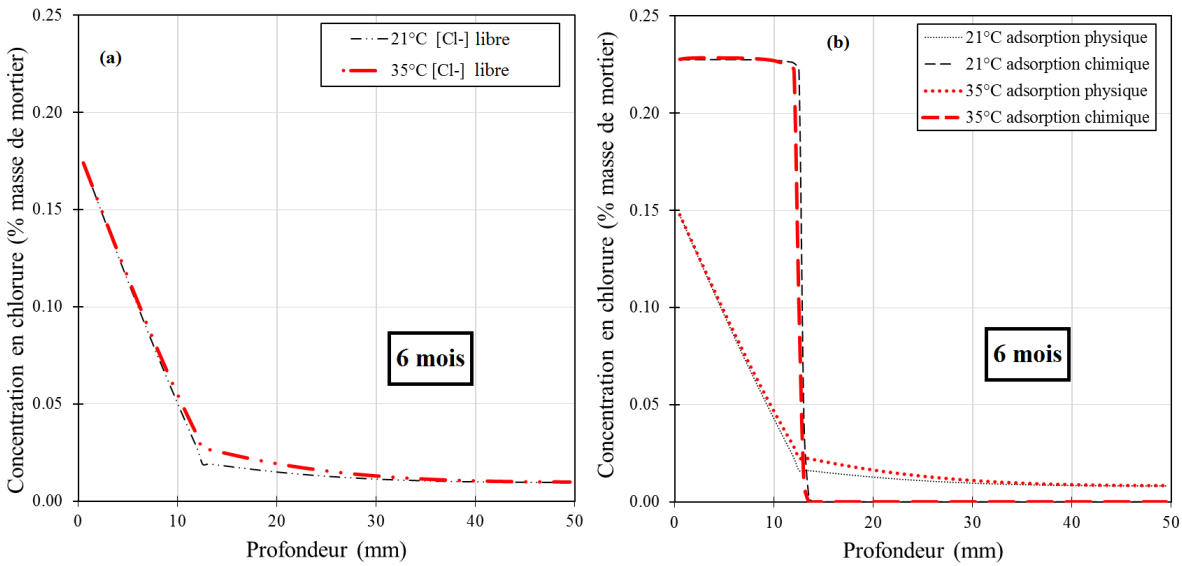

Figure 4.2 – Profil en chlorures libres (4.2a) et en chlorures liés par adsorption physique et adsorption chimique (4.2b) à 6 mois.

tale. Ils ont été mesurés pour une échéance de 6 mois. Les figures (4.3a) pour 21°C et (4.3b) pour 35°C montrent la comparaison entre résultats numériques et mesures expérimentales [1]. Ces résultats montrent que le modèle couplé chimie-transport permet d'estimer précisément la concentration en ions chlorures totaux pour les concentrations les plus fortes (là où l'adsorption chimique est présente) entre environ 0 et 12 mm. Néanmoins, après 12 mm de profondeur, la sous estimation de la concentration est manifeste. Elle semble d'autant plus marquée que la température augmente : l'écart est plus important à 35°C qu'à 21°C.

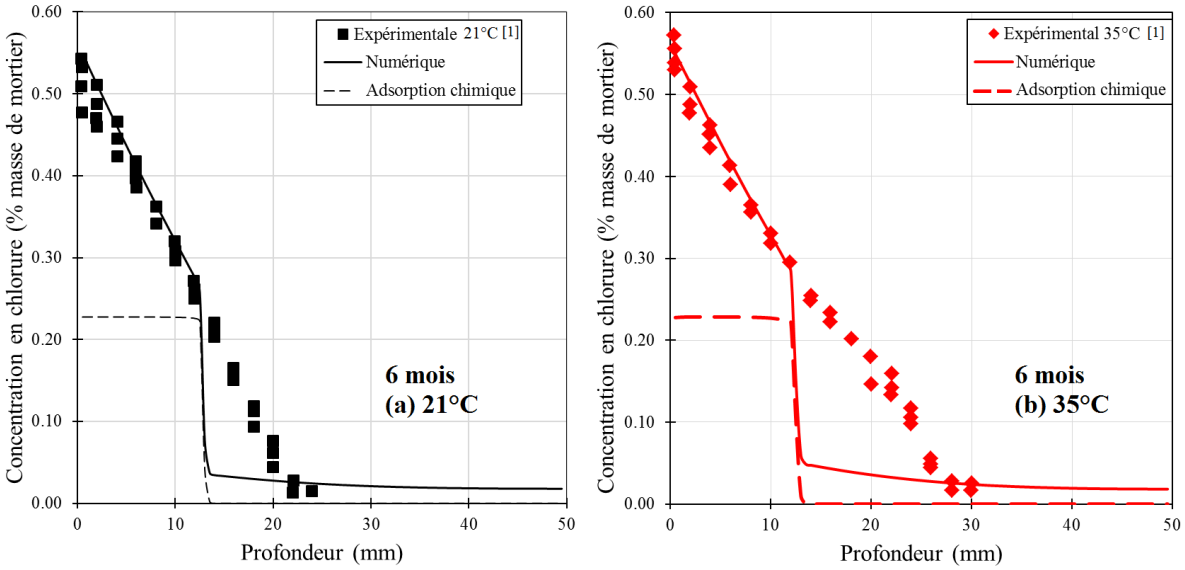

Figure 4.3 – Comparaison entre profils en ions chlorures totaux mesurés et simulés après 6 mois de diffusion à a) 21°C et b) 35°C.

La précision du modèle est dépendante de la concentration en chlorures libres, de la concen-

tration en chlorures liés par adsorption chimique (formation du sel de Kuzel), et de la concentration en chlorures liés par adsorption physique. Ces concentrations sont aussi dépendantes des paramètres du modèle numérique : (1) coefficient de diffusion effectif, (2) quantité initiale de phases minérales hydratées, (3) constantes de solubilité des minéraux, (4) adsorption physique (linéaire).

En ce qui concerne le coefficient de diffusion effectif, il est déterminé à partir des résultats expérimentaux de Nguyen et al. [1]. Ces valeurs semblent donc raisonnables. En outre, comme la quantité maximale calculée d'ions chlorures liés chimiquement et physiquement est très proche des résultats expérimentaux (cf.paragraphe 3.6), la quantité de chlorures liés chimiquement est seulement dépendante de la quantité initiale de monosulfualuminate et d'hydrogarnet. La précision du profil aux concentrations les plus fortes nous permet de valider les quantités initiales des phases minirales qui ont été déterminées à l'aide du logiciel du Cerema et l'isotherme d'adsorption linéaire pour des concentrations en chlorures libres élevée.

En ce qui concerne les faibles valeurs de concentration en ions chlorures, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, nous sous-estimons la quantité de chlorures liés par adsorption physique lorsque la formation du sel de Kuzel n'est pas encore commencée (cf. figure (4.2)). En effet, l'utilisation de l'isotherme linéaire induit une sous estimation de la concentration en chlorures totaux à 21°C et 35°C pour de faibles concentration en chlorures libres. Cependant, il semble que l'effet de la température sur l'adsorption physique (3.6) n'est pas la raison unique de cette sous estimation. D'autres phénomènes encore non identifiés clairement semblent jouer. La valeur des constantes de solubilité est un paramètre qui peut influer sur la propagation des ions chlorures.

Pour rappel, le calcul de la constante d'équilibre est décrit au chapitre 2 (cf. paragraphe 2.2.1). Nous avons considéré la variation de capacité thermique $\triangle_r C_{p_0}$ (cf. équation (2.30) de la façon suivante :

$\triangle_r C_{p_0} = \triangle_r C_{p_0,T_0} = constante$

Cette constante correspond à la capacité thermique C_{p_0,T_0} à $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa et à 25°C. Il semble donc que la précision du modèle est meilleure à 21°C qu'à 35°C. Le calcul de la constante d'équilibre sera plus précis si $\triangle_r C_{p_0}$ s'exprime en fonction de la température T [86]. Les modèles de Maier et al. [127] ou de Herman et al. [128] donnent respectivement :

$\triangle_r C_{p_0} = \triangle a + \triangle bT - \triangle cT^{-2}$

$\triangle_r C_{p_0} = \triangle a + \triangle bT^{-0.5} - \triangle cT^{-2} + \triangle dT^{-3}$

avec $\triangle a$, $\triangle b$, $\triangle c$ et $\triangle d$ des constantes déterminées à partir d'essais expérimentaux. Ces constantes ne sont pas connues pour toutes nos réactions.

Par ailleurs, l'effet de la température sur l'isotherme linéaire d'adsorption physique n'a pas été modélisé. La nécessité de mettre en place un modèle plus sophistiqué comme la complexation

de surface pour modéliser l'adsorption physique doit être envisagée dans le futur. En outre, le calcul de la constante de solubilité en considérant la variation de la capacité thermique en fonction de la température est aussi à envisager.

Bien qu'encore imparfait, notre modèle de transport réactif semble néanmoins être suffisamment éprouvé pour l'utiliser dans le cadre de la modélisation de l'amorçage de la dissolution de la lépidocrocite. (Voir paragraphe qui suit)

4.4 Étude de la dissolution de la lépidocrocite

La modélisation de la dissolution de la lépidocrocite en fonction du temps dans le cas d'un mortier exposé à une solution synthétique ou à l'eau de mer, nous permet d'étudier l'influence de la composition chimique de la solution de contact sur :

— la précipitation/dissolution des minéraux cimentaires ;

— le temps d'amorçage de la dissolution de la lépidocrocite.

Seuls les résultats concernant l'élément 101 (présence de lépidocrocite) seront présentés dans le paragraphe 4.4.1, 4.4.2.

4.4.1 Solution synthétique à 21°C et 35°C

Tout d'abord, nous étudions l'évolution des concentrations des phases minérales en fonction du temps à deux températures (21°C et 35°C, cf. figure (4.4)). La quantité de lépidocrocite normalisée a déjà été définie au chapitre 2. La quantité d'akaganéite normalisée est le rapport entre le volume d'akaganéite, $V_{aka}(t)$, précipité au temps t et le volume maximal d'akaganéite obtenu à 7.40 ans à 21°C et 7.31 ans à 35°C.

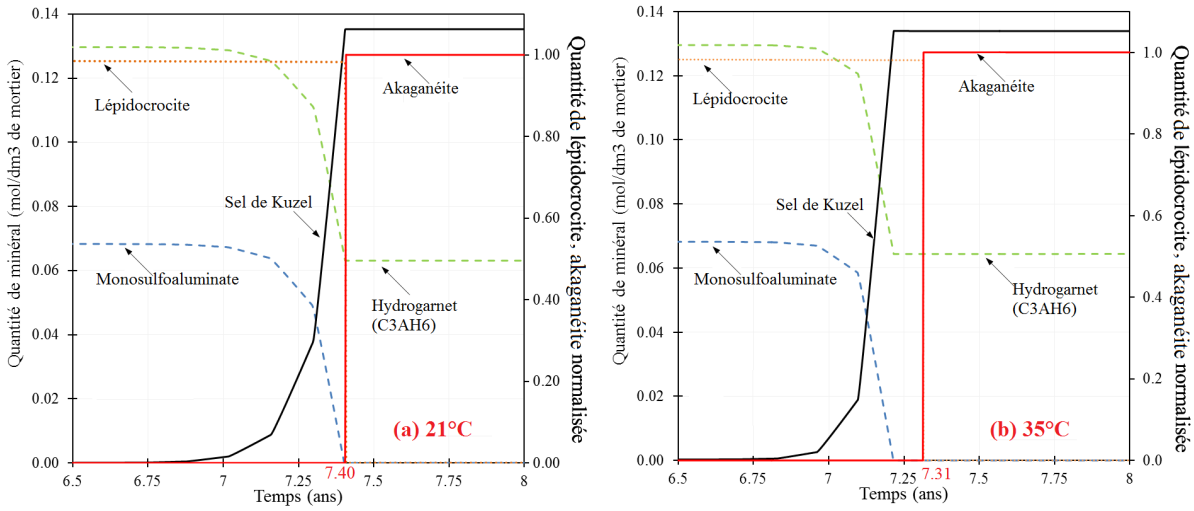

Figure 4.4 – Evolution des phases minérales de l'élément 101 à 21°C (4.4a) et 35°C (4.4b).

Pour un temps d'exposition inférieur à 6.5 ans, les minéraux sont stables. Au regard des résultats, la dissolution de lépidocrocite et la précipitation d'akaganéite débute à 7.40 et 7.31 ans à 21°C et 35°C, respectivement. A ces échéances, la quantité de sels de Kuzel formés est déjà maximale.

La figure (4.5) donne l'évolution de la quantité de lépidocrocite normalisée en fonction de différents critères de seuil utilisés chapitre 2 : ratio $[Cl^-]/[OH^-]$, concentration en chlorures libres (cf. figure (4.5)). Les valeurs des seuils sont données au tableau (4.5).

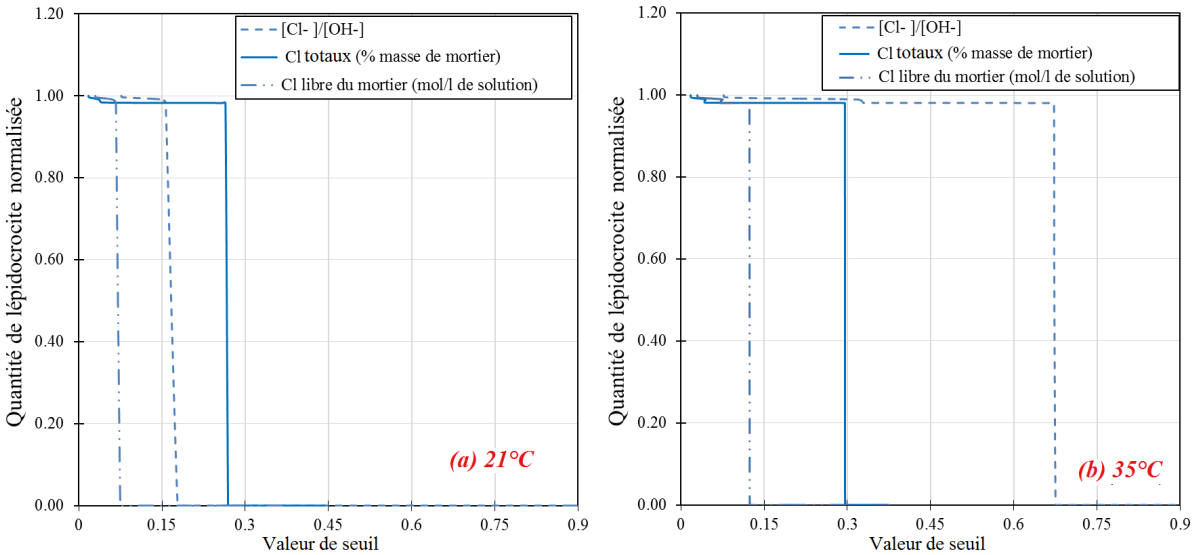

Figure 4.5 – Quantité normalisée de lépidocrocite en fonction du $[Cl^-]/[OH^-]$, de la concentration en chlorures totaux et de la concentration en chlorures libres à 21°C (4.5a) et 35°C (4.5b) dans la solution interstitielle.

Les valeurs du seuil exprimé en chlorures totaux sont égales à 0.266 et 0.294 (% masse de mortier) à 21°C et 35°C, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à la valeur correspondant à l'adsorption chimique maximale : figure (4.3), on trouve 0.23%. D'autre part, le seuil de concentration en chlorures totaux est plus élevé à 35°C qu'à 21°C. Ceci est du aux valeurs du seuil exprimé en concentration de chlorures libres qui dépend de la température (cf. figures (4.5a) et (4.5b)). Cette dépendance à la température est liée à celle du seuil théorique $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$: valeur plus importante à 35°C qu'à 21°C (cf. tableau (4.5)). Tout de même, nous notons que l'influence de la température est bien plus faible dans le cas du seuil exprimé en chlorures totaux ou en chlorures libres en comparant les ratios donnés tableau (4.5) :

Néanmoins, le chapitre 2 a montré que l'équilibre de la lépidocrocite dépend uniquement du rapport $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$. En ce qui concerne le seuil $[Cl^-]/ANC$, dans la solution synthétique, il n'existe pas d'ions carbonates :

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 0$$

Tableau 4.5 – Seuil de dissolution de lépidocrocite en précipitation d'akaganéite à 21°C et 35°C.

Température	$\frac{\{Cl^-\}}{\{OH^-\}}$ Théorique	$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ Chapitre 3	$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ Chapitre 5	Cl totaux^I Chapitre 5	Cl libre^{II} Chapitre 5
21°C	0.144	0.144*	0.157	0.266	0.0748
35°C	0.528	0.582	0.673	0.294	0.1240
Ratio$\left(\frac{35°C}{21°C}\right)$	3.667	4.042	4.287	1.105	1.658

*Cette valeur est déduite la figure (2.6)-solution interstitielle 1

^{I} %masse de mortier

^{II} mol/l de solution

et à partir de la valeur du pH, nous pouvons dire que la concentration en ions $[H^+]$ est très faible $[H^+] \leq 10^{-12.19}$. Selon la définition de l'ANC (cf. équation 2.81), nous obtenons, pour une solution fortement basique ne contenant pas de carbonates :

$$[ANC] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \approx [OH^-]$$

L'évolution de $[Cl^-]/[OH^-]$ et de $[Cl^-]/ANC$ sont donc similaires à 21°C comme à 35°C. Dans la suite du document, nous utilisons uniquement le seuil $[Cl^-]/[OH^-]$.

Nous avons ainsi montré que le processus de dissolution de lépidocrocite et de précipitation d'akaganéite consommait des ions Cl^-, ce qui est le cas également lors du processus de formation des sels de Kuzel. En outre, la consommation en ions chlorures par la formation des sels de Kuzel se termine plus tôt que celle liée à la formation d'akaganéite pour les deux températures 21°C et 35°C. La quantité de chlorures liés par formation du sel de Kuzel influence beaucoup la concentration en chlorures totaux, ce seuil est donc très dépendant de la fixation chimique donc de la quantité initiale de monosulfualuminate et de C_3AH_6 présents dans le ciment.

Nous observons, en outre, qu'une quantité minime de lépidocrocite est dissoute avant le début de la formation d'akaganéite (voir figures (4.4) et (4.5)). Ceci est dû à l'équilibre de la lépidocrocite dans la solution interstitielle (cf. réaction V- tableau (2.3)). Nous avons considéré que la concentration en ions $[Fe^{3+}]$ était initialement nulle dans la solution interstitielle, l'équilibre doit être établi entre la lépidocrocite et cette solution. Après équilibre, la quantité de lépidocrocite est stable. Le phénomène est identique dans le cas de l'eau de mer étudié paragraphe suivant.

4.4.2 Eau de mer à 21°C et 35°C

Après avoir décrit les processus de dissolution et précipitation des espèces minérales du matériau cimentaire exposé à une solution synthétique de $NaCl$, il semble intéressant de s'attarder désormais sur le même matériau exposé à l'eau de mer. Les figures (4.6) et (4.7) présentent l'évolution des quantités de phases minérales en fonction du temps. Les tendances sont identiques à

celles trouvées dans le cas de la solution synthétique. Seules les durées d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite sont différentes : la comparaison entre les deux cas est donnée tableau (4.6).

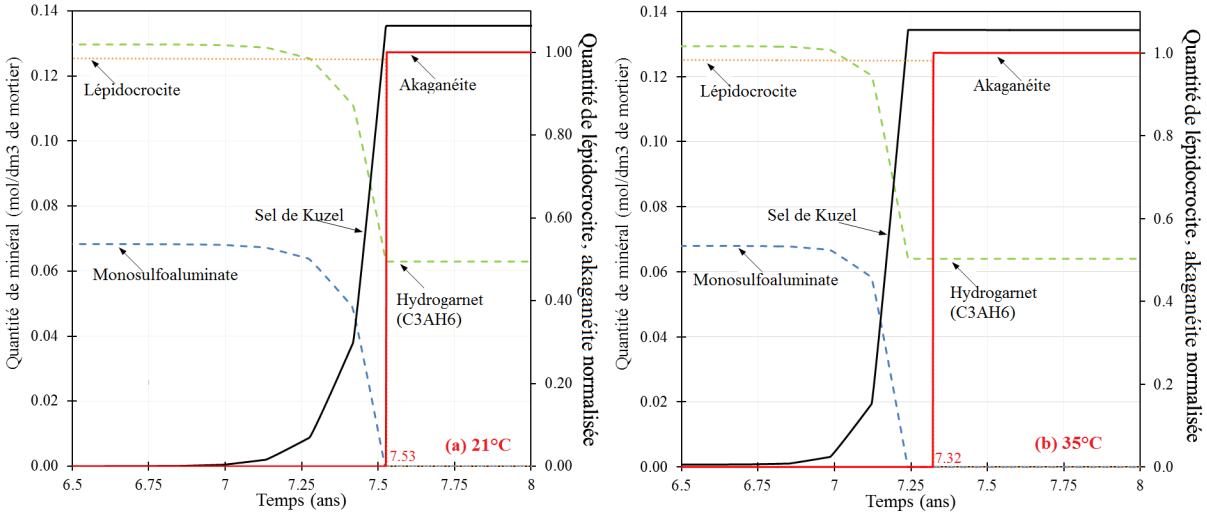

Figure 4.6 – Evolution des phases minérales de l'élément 101 à 21°C (4.6a) et 35°C (4.6b).

Tableau 4.6 – Comparaison du temps d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite pour les 2 cas : solution synthétique et eau de mer.

Température	Solution synthétique		Eau de mer	
	Ans	Mois	Ans	Mois
21°C	7.40	89	7.53	90
35°C	7.31	88	7.32	88

Cette différence est due à la concentration en chlorures dans la solution synthétique $[Cl^-] = 0.564$ (mol/l) contre $[Cl^-] = 0.546$ (mol/l) dans l'eau de mer.

Les valeurs des seuils en $[Cl^-]/[OH^-]$, concentration en chlorures totaux et concentration en chlorures libres (cf. figure (4.7)) sont aussi identiques à ceux du cas de la solution synthétique (cf. tableau 4.7) :

Tableau 4.7 – Valeur du seuil critique.

Température	$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$	Cl totaux^I	Cl libre^{II}
21°C	0.157	0.0266	0.0748
35°C	0.673	0.294	0.1240

^{I} %masse de mortier
^{II} mol/l de solution

En ce qui concerne le seuil $[Cl^-]/ANC$, la concentration en carbonate étant nulle au niveau de la couche de lépidocrocite où le pH est très élevé au moment de l'amorçage de la dissolution de la lépidocrocite (cf.section suivante figure (4.11)), l'évolution des valeurs des seuils $[Cl^-]/[OH^-]$ et $[Cl^-]/ANC$ sont donc très similaires.

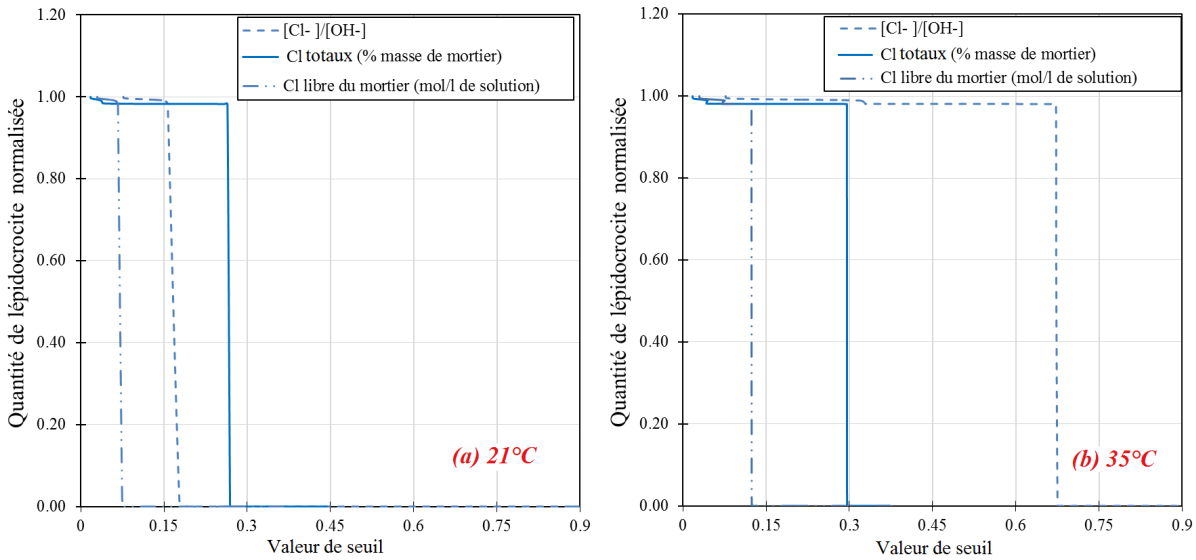

Figure 4.7 – Quantité normalisée de lépidocrocite en fonction du $[Cl^-]/[OH^-]$, de la concentration en chlorures totaux et de la concentration en chlorures libres à 21°C (4.7a) et à 35°C (4.7b).

4.4.3 Influence du changement de porosité sur les résultats

Dans les résultats précédents, nous avons supposé que la porosité était inchangée lorsque les processus de précipitation / dissolution des minéraux étaient en cours. L'influence du changement de porosité sur le temps d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite est étudiée dans les deux cas d'exposition : solution synthétique et eau de mer à 21°C.

Selon, Xu et al. [78], ce processus induit un changement de porosité du matériau. La porosité au moment t s'exprime par l'équation (4.1) :

$$\phi_t = 1 - (V_{reactif})_t - (V_{non-reactif})_t \tag{4.1}$$

$V_{reactif}$ et $V_{non-reactif}$ étant définis dans le chapitre 3.

La figure (4.8) montre que le changement de porosité influence le temps d'amorçage : ce temps est de 7.40 et 7.53 ans sans prise en compte du changement de porosité, contre 7.69 et 8.21 avec cet effet, pour la solution synthétique et l'eau de mer, respectivement.

Le changement de porosité est du aux précipitation / dissolution des minéraux du mortier au moment de la dissolution de la lépidocrocite avec précipitation d'akaganéite. La figure (4.9) nous donne l'évolution des quantités de phases minérales et de la porosité au sein du mortier pour des temps d'exposition de 7.69 et 8.21 ans pour la solution synthétique et l'eau de mer, respectivement.

Pour la solution synthétique (cf. figure (4.9a)), la dissolution complète des monosulfualuminate et de l'hydrogarnet $C3AH_6$ pour former des sels de Kuzel diminue la porosité en particulier

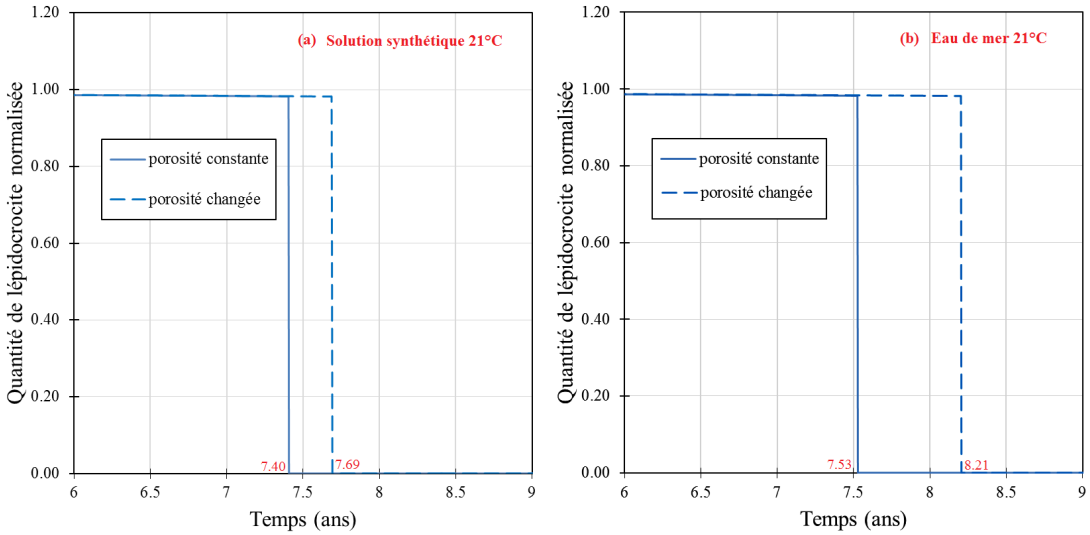

Figure 4.8 – Effet de la porosité sur l'évolution de la quantité de lépidocrocite à 21°C pour un matériau exposé à a) la solution synthétique et b) l'eau de mer.

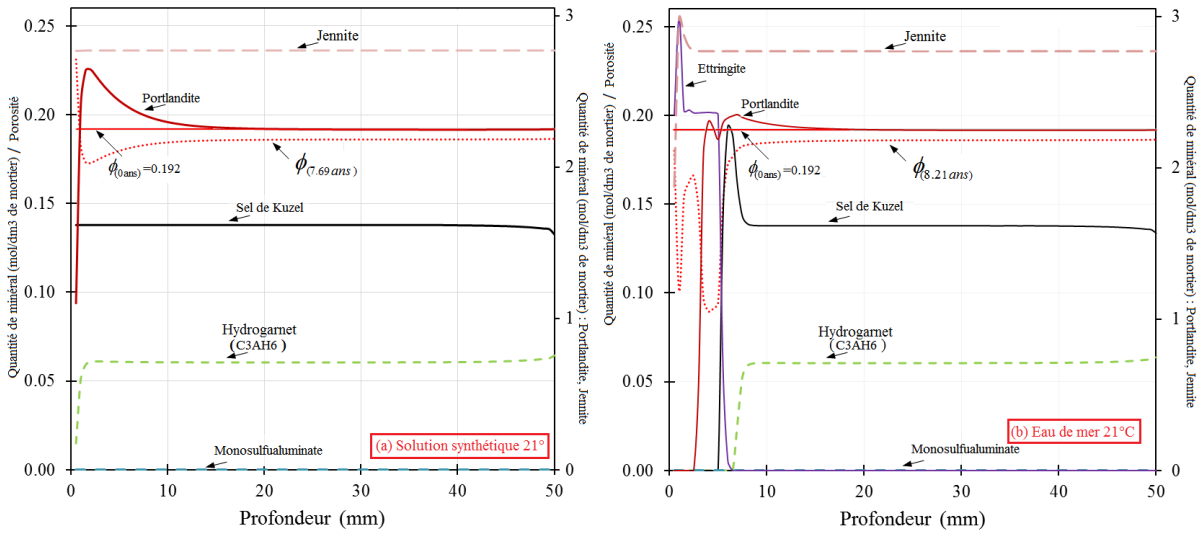

Figure 4.9 – Evolution de la quantité de minéral et de la porosité du mortier à 7.69 ans pour un matériau exposé à a) la solution synthétique et b) l'eau de mer.

dans le premier centimètre. En outre, le coefficient de diffusion effectif dépend de la porosité ϕ, de la tortuosité τ et du coefficient de diffusion des chlorures dans l'eau pure $D_{Cl^-,w}$ (cf. équation (1.18)), les deux derniers termes étant constants. Le coefficient de diffusion effectif diminue donc avec la diminution de la porosité.

Pour l'eau de mer (Figure (4.9b)), l'effet des précipitation / dissolution des minéraux induit une diminution de la porosité. Cela entraine aussi une diminution du coefficient de diffusion. Par contre, le processus de précipitation / dissolution des minéraux du mortier est plus complexe que dans le cas de la solution synthétique. Les quantités des phases minérales après 10 mm sont les mêmes que dans le cas de la solution synthétique. L'évolution de la quantité des phases minérales et de la porosité à 8.21 ans pour les premiers mm est donnée figure (4.10). Par rapport au cas de la solution synthétique, nous observons que la dissolution des sels de Kuzel est accompagnée de la précipitation d'ettringite dans les 5 premiers millimètres.

En outre, de 5 à 6.5 mm, on observe une dissolution de C_3AH_6 et une précipitation des sels de Kuzel : la quantité maximale des sels est de 0.192 (mol/dm^3 de mortier) contre 0.138 (mol/dm^3 de mortier) pour la solution synthétique. Ceci signifie que la quantité de chlorures liés par adsorption chimique dans le cas de l'eau de mer est plus importante que dans le cas de la solution synthétique alors que la concentration maximale d'ions chlorures dans l'eau de mer est de 0.546 (mole/l), valeur inférieure à 0.564 (mole/l) pour la solution synthétique.

La précipitation d'ettringite et la quantité importante de sels de Kuzel formés peuvent se produire car une grande quantité de sulfate SO_4^{2-} est présente dans l'eau de mer (cf. tableau (3.3)). Le profil de concentration en ions sulfates dans la solution interstitielle est présenté figure (4.11) pour un temps d'exposition à l'eau de mer de 8.21 ans à l'eau de mer.

La présence de carbonate $[CO_3^{2-}]$ et d'un pH assez bas dans l'eau de mer (cf. figure (4.11)) créé un déséquilibre facilitant la dissolution de la portlandite et la précipitation de calcite. L'épaisseur de dissolution de la portlandite est donc de 2.5 mm (cf. figure (4.10a)). Une certaine quantité de monocarboaluminate est précipité à la profondeur de 6 mm (cf. figure (4.10b)). Ces consommations d'ions CO_3^{2-} (précipitation de calcite et de monocarboaluminate) influencent la diffusion du CO_3^{2-}. La concentration en ions $[CO_3^{2-}]$ est nulle au niveau de la couche de lépidocrocite (profondeur 50 mm) : le seuil $[Cl^-]/ANC$ est donc identique au seuil $[Cl^-]/[OH^-]$. Le pH assez bas de l'eau de mer détruit aussi une faible quantité de jennite, l'épaisseur dégradée est de 0.5 mm ((cf. figure (4.10a)). Cette dégradation n'a pas été constatée dans le cas de la solution synthétique.

La diminution de la porosité influence le temps d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite mais pas les valeurs des seuils d'amorçage (cf. figure (4.12)) : les seuils sont identiques pour l'eau de mer et la solution synthétique et sont constants même en considérant la modification de la

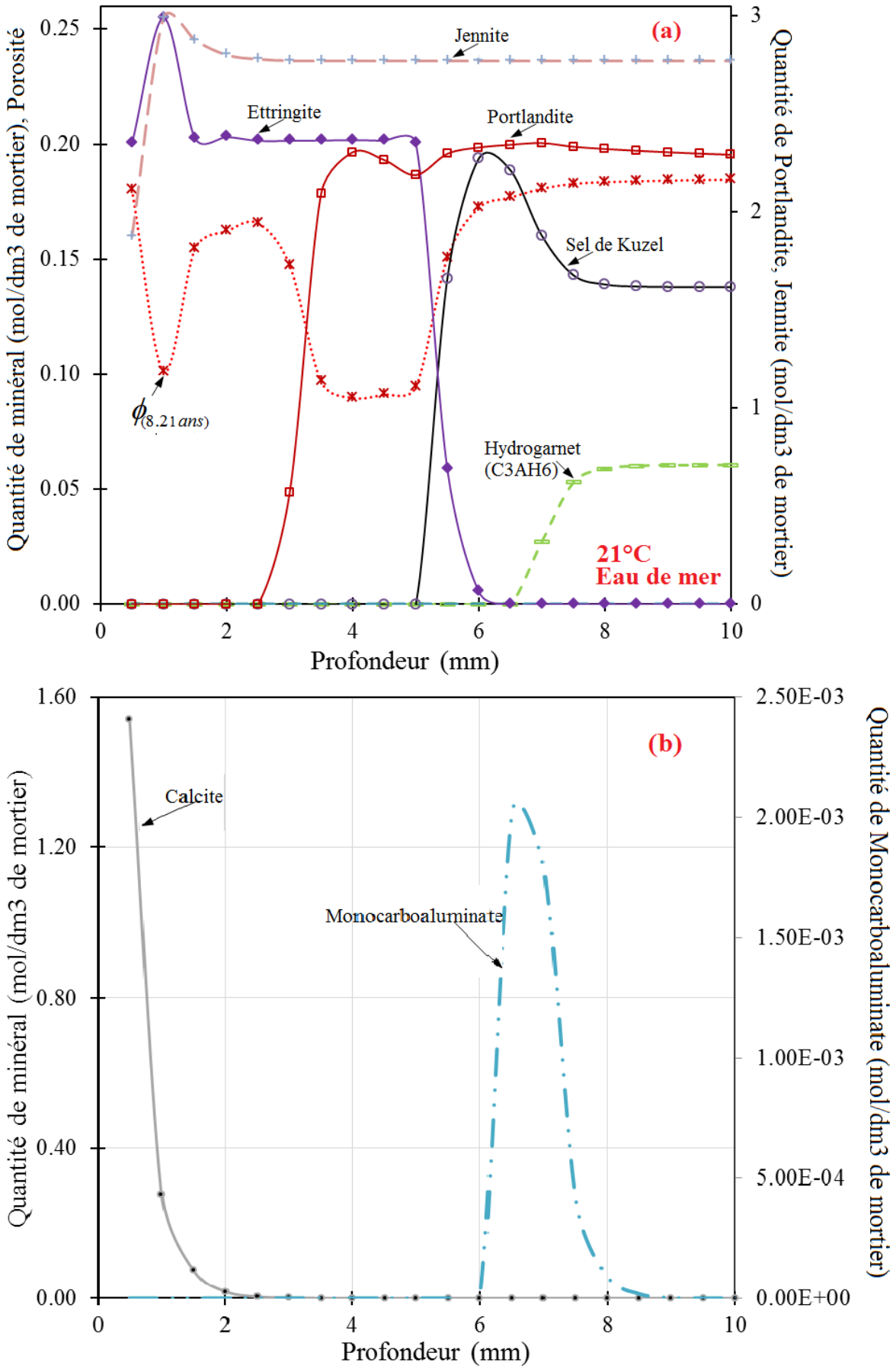

Figure 4.10 – (4.10a) Evolution de la quantité de minéral et de la porosité du mortier à 8.21 ans. (4.10b) Evolution de la quantité de calcite et monocarboaluminate à 8.21 ans.

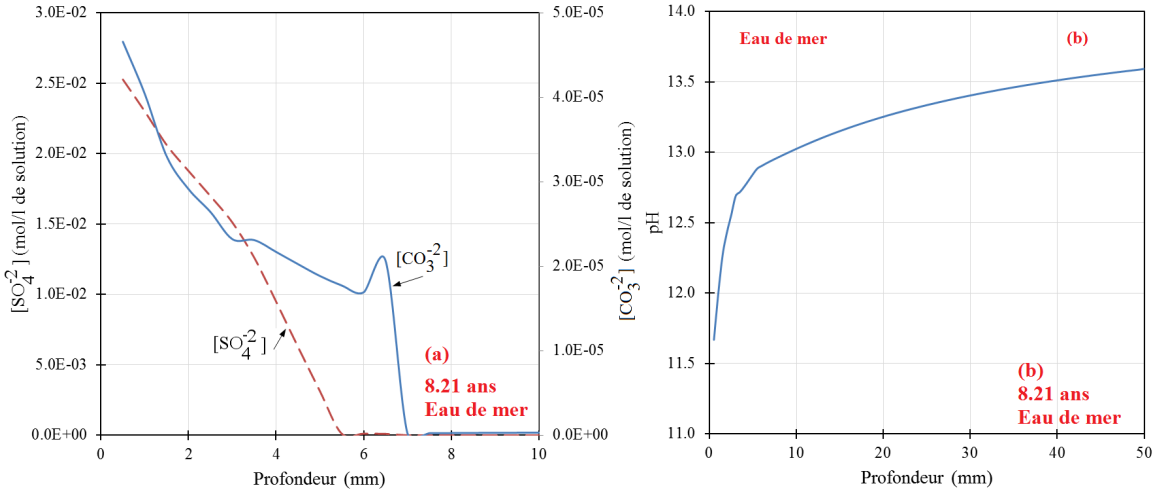

Figure 4.11 – a) Profil de concentration en ions $[SO_4^{2-}]$ et $[CO_3^{2-}]$ dans la solution interstitielle à 8.21 ans. b) Evolution du pH dans la solution interstitielle à 8.21 ans.

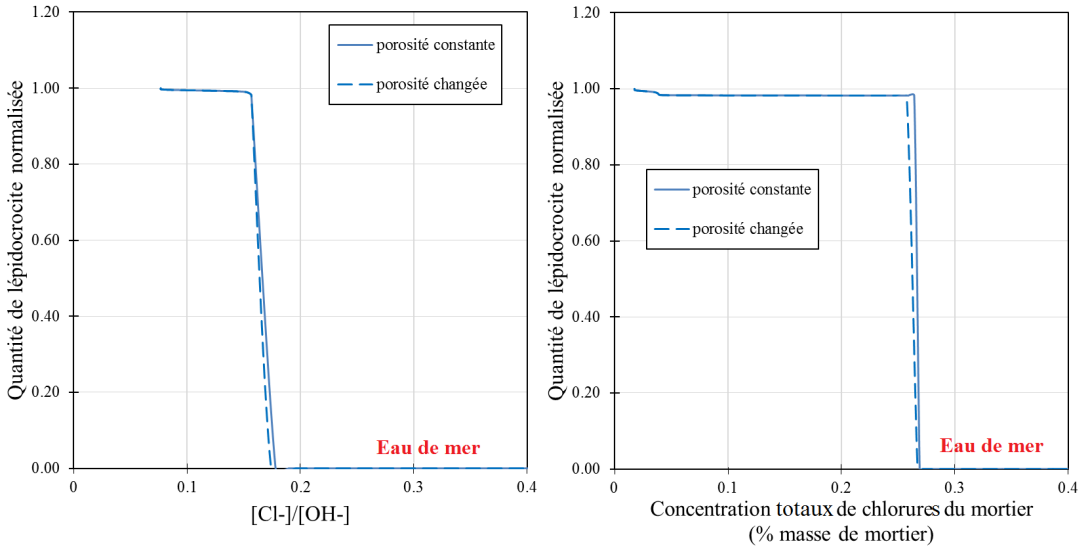

Figure 4.12 – Effet du changement de porosité sur les seuils d'amorçage de la dissolution de lépidocrocite pour a) $[Cl^-]/[OH^-]$ et b) chlorures totaux .

porosité.

4.5 Synthèse et discussion

Nous avons considéré que le temps de dissolution de la lépidocrocite et de la précipitation d'akaganéite est le temps de première dégradation de la couche passive. Les valeurs obtenues pour ces temps sont données dans le tableau (4.8) pour les différents cas d'études. A partir du tableau (4.8), nous traçons l'histogramme montrant le temps d'amorçage en fonction des différents cas d'étude (cf. figure (4.13)).

Tableau 4.8 – Temps (*ans*) d'amorçage de dissolution de lépidocrocite pour les différents cas d'étude.

Solution	21°C		35°C	
	ϕ constante	ϕ variable	ϕ constante	ϕ variable
Eau de mer	7.53	8.21	7.32	8.57
Solution synthétique	7.40	7.69	7.31	7.67

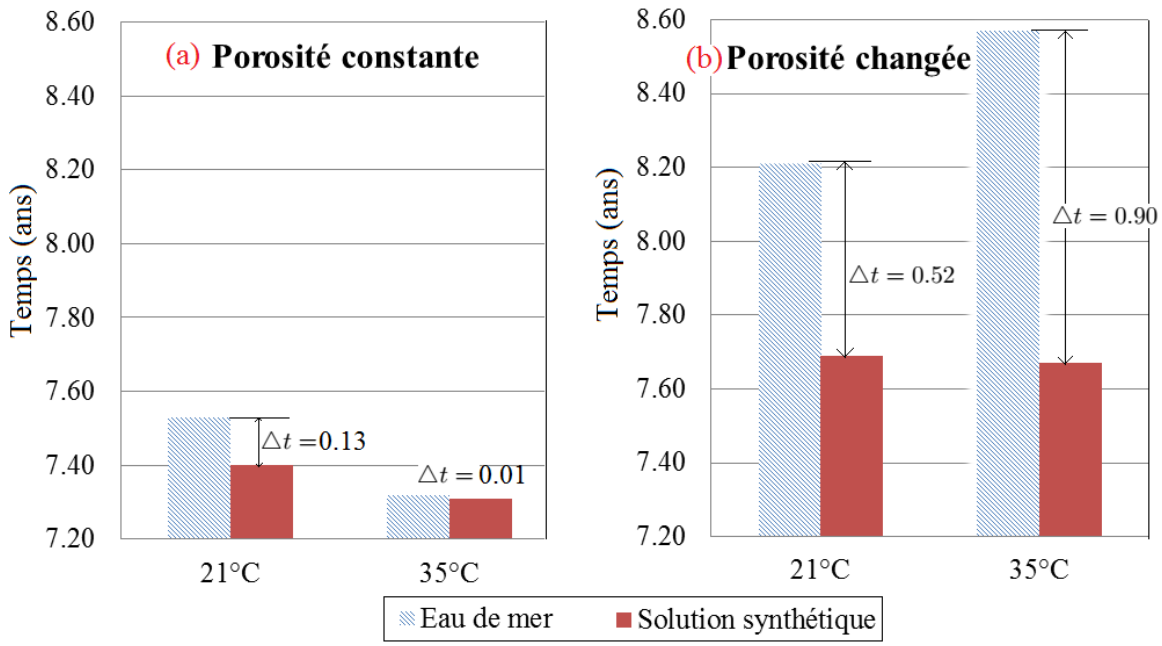

Figure 4.13 – Temps (*ans*) d'amorçage de dissolution de lépidocrocite avec a) une porosité constante et b) une porosité qui évolue.

Ces histogrammes nous montrent que le temps d'amorçage de dissolution de la lépidocrocite dépend de la solution en contact avec le mortier. Le temps d'amorçage dans le cas de l'eau de mer est plus important que dans le cas de la solution synthétique quelque soit la température et l'effet du changement de porosité. L'influence de la solution est très nette lorsque l'effet du changement de porosité est pris en compte. On peut donc conclure que l'utilisation d'une

solution synthétique en remplacement de l'eau de mer induit une erreur d'estimation du temps d'amorçage de la dissolution de lépidocrocite.

En outre, la température influence le temps d'amorçage via deux paramètres : le coefficient de diffusion effectif et les constantes d'équilibre des réactions intervenant dans les différents processus (propriétés thermodynamiques). La diffusion augmente si la température augmente. Les études des paragraphes 2.3.2.3 et 3.6 ont montré que le seuil théorique $\{Cl^-\}/\{OH^-\}$ et la concentration en ion $[Cl^-]$ nécessaire pour commencer la précipitation des sels de Kuzel, augmentaient lorsque la température augmentait. Il existe donc une compétition entre la diffusion et la capacité des espèces minérales à précipiter ou à se dissoudre. Les temps d'amorçage avec ou sans prise en compte du changement de porosité sont très proches dans le cas de la solution synthétique. Il semble donc que l'effet de la diffusion contrôle le temps d'amorçage. Par contre, ceci n'est plus valable dans le cas de l'eau de mer. En effet, le temps d'amorçage à 21°C est plus faible que celui à 35°C.

Par ordre décroissant, nous pouvons classer les différents paramètres influençant le temps d'amorçage de la dissolution de lépidocrocite : l'effet du changement de porosité > l'effet de la solution > l'effet de la température. Il faut donc prendre en compte l'effet du changement de porosité dans le modèle de transport réactif.

4.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, le calcul d'amorçage de dissolution de lépidocrocite a été réalisé par le modèle de transport-réactif mis en place dans les chapitres précédents. Le modèle numérique a été en partie validé par comparaison avec des résultats expérimentaux de la littérature. Quelques améliorations sont à prévoir notamment sur la prédiction de la quantité d'ions chlorures liés physiquement et chimiquement pour les concentrations les plus faibles. Le modèle a ensuite permis de comparer le comportement physico-chimique d'un matériau cimentaire exposé à une solution synthétique et à de l'eau de mer.

Les résultats montrent que la nature de la solution en contact avec le matériau n'influence pas les valeurs des seuils, mais les valeurs du temps de première dégradation. L'effet est d'autant plus marqué lorsque l'effet du changement de porosité est pris en compte. Il semble alors nécessaire de prendre en compte cet effet pour le calcul du temps d'amorçage de la dissolution de lépidocrocite. Les résultats ont aussi confirmé que le seuil en $[Cl^-]/[OH^-]$ est un critère intéressant pour l'évaluation du temps d'amorçage. Ils ont enfin permis de donner un ordre décroissant d'influence des différents effets sur le temps d'amorçage de la dissolution de la lépidocrocite : l'effet du changement de porosité > l'effet de la solution > l'effet de la température.

Conclusions et perspectives

Dans un contexte économique contraint, les enjeux de durabilité des ouvrages prennent une ampleur considérable. Le matériau de construction le plus utilisé étant le béton armé, l'évolution en fonction du temps de ce matériau fait l'objet d'une attention particulière. La corrosion étant la pathologie la plus importante pour ce type de matériaux, et notamment ceux exposés à l'eau de mer, les connaissances sur les mécanismes conduisant à la dégradation de ceux-ci revêtent une importance particulière. Néanmoins, les processus physiques mis en jeu sont complexes et encore peu maitrisés même si de nombreuses études ont tenté de traiter le sujet.

Une armature de béton est constituée d'une couche dite passive. Cette couche a tendance à protéger le fer de l'armature lorsqu'il est immergé dans le béton. Cependant, en présence d'agents agressifs provenant de l'extérieur, cette couche peut se dégrader. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au transport des agents agressifs et à la dégradation de la couche passive provoquée par ces agents.

Plusieurs mécanismes conduisent à la dégradation de la couche passive. Les réactions chimiques entre les constituants de cette couche et les agents agressifs provenant de l'extérieur sont en font partie. Elles entrainent la dissolution des constituants de la couche passive. C'est sur ce sujet que le travail s'est focalisé, même si les autres mécanismes comme la diffusion des agents agressifs à travers la couche passive ou les phénomènes de migration d'ions ferreux à travers la couche semblent tout aussi intéressants.

La thèse a été organisée de façon à découpler les différents processus conduisant à la dégradation de la couche passive. Le chapitre 2 s'est intéressé aux conditions dans lesquelles la dégradation, au niveau de l'armature, pouvait avoir lieu. Le chapitre 3 a décrit les mécanismes de transport et les réactions matrice cimentaire / solution interstitielle à prendre en compte afin de décrire correctement l'évolution du pH et donc des conditions de dégradation. Le chapitre 4 a exposé les temps au delà desquels une première dégradation de la couche passive était engagée.

Plus précisément, le chapitre 2 a montré qu'il était possible d'exprimer des seuils de dissolution des différents constituants de la couche passive en fonction des activités chimiques de certains ions à partir de leurs propriétés thermodynamiques standards. La construction d'une

base de données thermochimique a été initiée. Cela a permis de mettre en évidence que peu de constituants de la couche passive peuvent se dissoudre en présence d'ions chlorures. Seule la lépidocrocite en est capable. Les autres restent stables quelque soit la quantité d'ions chlorures. Cela prouve d'une part que le seul phénomène de dissolution des constituants de la couche passive ne peut pas expliquer à lui seul la dépassivation. Néanmoins, un premier mécanisme de dégradation a été identifié et permet de définir un seuil de première dégradation. Une expression théorique est proposée et révèle qu'elle peut s'écrire comme le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$, seuil que l'on trouve assez régulièrement dans la littérature. Cette expression théorique permet, en outre, d'exprimer ce seuil en fonction de la température. Sa valeur est égale à $0,2$ à $25°C$. A température plus élevée, il est nécessaire d'exprimer ce seuil en fonction des activités chimiques et non plus en fonction des concentrations.

Le chapitre 3 a décrit un modèle de transport adapté à la description nécessaire des conditions dans lesquelles pouvait se dégrader la couche passive. En particulier, il s'est focalisé sur le calcul de la concentration en ions OH^- (ou du pH) en fonction de la concentration en ions chlorures pour une solution de NaCl en contact avec le matériau. Or, ce calcul nécessite de prendre en compte les dissolutions et précipitations des espèces minérales présentes dans le matériau cimentaire. Les résultats montrent qu'il semble plus pertinent de prendre en compte la précipitation des sels de Kuzel que ceux de Friedel en ce qui concerne la fixation chimique de chlorures avec la matrice cimentaire.

Le chapitre 4 termine ce travail en exposant les temps au delà desquels la couche passive commence à se dégrader. Le modèle couplé chimie-transport a été utilisé pour y parvenir. Il devait ainsi intégrer le retour d'expérience des précédents chapitres afin de prendre en compte les seuils de dissolution précédemment calculés ainsi que les phénomènes entrant en jeu dans le transport des ions comme la complexation ionique, les réactions de dissolution et précipitations et l'adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H. Les résultats numériques ont donné des résultats très satisfaisants au regard des données expérimentales auxquelles ils étaient comparées à deux températures différentes. Il reste néanmoins à approfondir le modèle pour les concentrations les plus faibles : les résultats montrent, en effet, une sous estimation des valeurs de concentration en ions chlorures.. L'effet de la température a été mise en valeur numériquement et montre qu'il y a une compétition entre une propagation des ions plus rapide à température élevée et une dissolution d'autant plus difficile que la température augmente.

Il reste néanmoins encore beaucoup de travail à réaliser afin de décrire le processus entier de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer. Ce travail de thèse a d'ailleurs montré que la seule prise en compte des dissolutions et précipitations des constituants de la couche passive ne suffisait pas à comprendre le mécanisme conduisant à la corrosion des

armatures.

Il convient donc, dans l'avenir, de s'intéresser aux autres mécanismes pouvant conduire à la dégradation des armatures. Le premier mécanisme à étudier semble être la diffusion des agents agressifs dans la couche passive. Cependant, la tâche semble difficile d'une part parce que l'épaisseur de la couche passive est extrêmement difficile à mesurer expérimentalement et d'autre part parce que les propriétés de transport des constituants de la couche passive sont peu connues. En outre, d'autres processus entrent en jeu comme les phénomènes d'oxydo-réduction.

Il est, en outre, nécessaire de poursuivre les efforts engagés sur la modélisation du transport des ions dans le matériau. En particulier, il semble indispensable de s'intéresser aux phénomènes de complexation de surface qui sont aujourd'hui décrits comme des phénomènes d'adsorption "physique" sur la matrice cimentaire et en particulier sur les C-S-H.

Enfin, les infrastructures portuaires et maritimes sont aujourd'hui construites avec des ciments dont les compositions sont assez différentes de celle d'un ciment CEMI. L'étude du comportement des matériaux qui en résultent offre encore de belles années d'études.

Références bibliographiques

[1] T.S. Nguyen, S. Lorente, and M. Carcasses. Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through cem-i and cem-v mortars : An experimental study. *Construction and Building Materials*, 23 :795–803, 2009. (Cité pages vii, x, xii, xiii, 55, 60, 61, 62, 69, 71, 72, 75, 77, 79, 86, 87, 88).

[2] K. Tuutti. Corrosion of steel in concrete. Technical report, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982. (Cité pages ix, 8, 9, 13).

[3] L.S. Mcneill and M.Edwards. The importance of temperature in assessing iron pipe pipe corrosion in water distribution systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 77 :229–242, 2002. (Cité pages ix, 11, 12).

[4] H.H. Strehblow. Nucleation and repassivation of corrosion pits for pitting on iron and nickel. *Materials and Corrosion*, 27 :792–799, 1976. (Cité pages ix, 11, 24).

[5] R.M Cornell and U Schwertmann. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. (Cité pages ix, 5, 6, 7, 12, 24).

[6] E. Samson and J. Marchand. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 37 :455–468, 2007. (Cité pages xii, 14).

[7] Thai Quang Nguyen. *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2007. (Cité pages xii, 14).

[8] C.I. Steefel, C.A.J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P.C. Lichtner, K.U. Mayer, J.C.L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S.B. Yabusaki, and G.T. Yeh. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3) :445–478, 2015. (Cité pages xii, 25, 26).

[9] Michael E. Q. Pilson. *An Introduction to the Chemistry of the Sea*. cambridge university press, 1998. (Cité pages xii, 45).

[10] Karen L. Scrivener. Durability - MdC lecture 5. (Cité page 1).

[11] S.L Matthews, Sarkkinen M., and J.R. Morlidge. *CONREPNET Project : Achieving durable repaired concrete structures : Adopting a performance-based intervention strategy*. Watford, UK, 2007. (Cité page 1).

[12] P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Carpenter, J. Li, G.A. McRae, and G.P. Gu. Nano-scale study of passive films and chloride-induced depassivation of carbon steel rebar in simulated concrete pore solutions using fib/tem. *Cement and Concrete Research*, 47(0) :55 – 68, 2013. (Cité page 5).

[13] M. Stratmann and H. Streckel. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—ii. experimental results. *Corrosion Science*, 30 :697 – 714, 1990. (Cité page 6).

[14] Y. Roh, S. Y. Lee, and M. P. Elless. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers. *Environmental Geology*, 40(1-2) :184–194, 2000. (Cité page 6).

[15] U. Schwertmann and R.Taylor. The influence of silicate on the transformation of lepidocrocite to goethite. *Clays and Clay Minerals*, 20 :159–164, 1972. (Cité page 6).

[16] Yutaka Tamaura, Kazuo Ito, and Takashi Katsura. Transformation of γ-feooh to fe_3o_4 by adsorption of iron(ii) ion on γ-feooh. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2 :189–194, 1983. (Cité page 6).

[17] A. L. Mackay. β-ferric oxyhydroxide-akaganéite. *Mineralogical Magazine*, 33 :270–280, 1962. (Cité page 7).

[18] Kenny Ståhl, Kurt Nielsen, Jianzhong Jiang, Bente Lebech, Jonathan C. Hanson, Poul Norby, and Jettie van Lanschot. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. *Corrosion Science*, 45(11) :2563 – 2575, 2003. (Cité page 7).

[19] Hiromitu Naono, Joji Sonoda, Kiyohide Oka, and Masako Hakuman. Evaluation of microporous texture of undecomposed and decomposed /*beta*-feooh fine particles by means of adsorption isotherms of nitrogen gas and water vapor. In Motoyuki Suzuki, editor, *Fundamentals of AdsorptionProceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption*, volume 80 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pages 467 – 474. Elsevier, 1993. (Cité page 7).

[20] George Biedermann and James T Chow. The basicity constant of p-benzoquinone. comparison of the quinhydrone half-cell with the hydrogen half-cell in hclo4-naclo4 ionic medium. *Acta Chemica Scandinavica*, 20 :1376–1388, 1966. (Cité pages 7, 37, 38).

[21] K. Asami and M. Kikuchi. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal industrial atmosphere for 17 years. *Corrosion Science*, 45(11) :2671 – 2688, 2003. (Cité pages 7, 38).

[22] Manuel Morcillo, Jenifer Alcantara, Ivan Diaz, Belen Chico, Joaquin Simancas, and Daniel de la Fuent. Marine atmospheric corrosion of carbon steels. *Revista de Metalurgia*, 51(2), 2015. (Cité pages 7, 38).

[23] PH. Refait, M. Abdelmoula, and J.M. Génin. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science*, 40(9) :1547 – 1560, 1998. (Cité page 7).

[24] G. Bourrié, F.Trolard, J.M.R. Génin, A. Jaffrezic, V. Maitre, and M. Abdelmoula. Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 :3417 – 3427, 1999. (Cité page 7).

[25] Philippe Blanc, Arnault Lassin, and Patrice Piantone. Thermoddem a database devoted to waste minerals. Technical report, BRGM (Orléans, France), 2007. (Cité pages 7, 28).

[26] Philippe Refait, Mustapha Abdelmoula, Jean-Marie R. Génin, and René Sabot. Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel. *Geoscience*, 338 :476–487, 2006. (Cité page 7).

[27] Yoshio Waseda and Shigeru Suzuki. *Characterization of Corrosion Products on Steel Surface*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. (Cité page 8).

[28] Renato Altobelli Antunes, Rodrigo Uchida Ichikawa, Luis Gallego Martinez, and Isolda Costa. Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests. *International Journal of Corrosion*, 2014 :9, 2014. (Cité page 8).

[29] Kumiko Suda, Sudhir Misra, and Kenichi Motohashi. Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete. *Corrosion Science*, 35 :1543–1549, 1993. (Cité page 8).

[30] A. Poursaee and C. M. Hansson. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. *Cement and Concrete Research*, 37(August 2006) :1127–1133, 2007. (Cité page 8).

[31] Raja Rizwan Hussain and Tetsuya Ishida. Enhanced electro-chemical corrosion model for reinforced concrete under severe coupled action of chloride and temperature. *Construction and Building Materials*, 25 :1305 –1315, 2011. (Cité page 8).

[32] Chin-Yong Kim and Jin-Keun Kim. Numerical analysis of localized steel corrosion in concrete. *Construction and Building Materials*, 22 :1129–1136, 2008. (Cité page 8).

[33] Tsuyoshi Maruya, Hitoshi Takeda, Kenichi Horiguchi, Satoru Koyama, and Kai-Lin Hsu. Simulation of steel corrosion in concrete based on the model of macro-cell corrosion circuit. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 5 :343–362, 2007. (Cité page 8).

[34] J.A.M. Kolotyrkin. Pitting corrosion of metals. *Corrosion*, 19 :261–268, 1963. (Cité page 9).

[35] F. Dabosi and B. Baroux. *Corrosion localisée*. Editions de Physique, 1994. (Cité pages 9, 22).

[36] T.P. Hoar, D.C. Mears, and G.P. Rothwell. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. *Corrosion Science*, 5(4) :279 – 289, 1965. (Cité page 10).

[37] K.J. Vetter and H.H. Strehblow. Entstehung und gestalt von korrosionslochern bei lochfraβ an eisen und theoretische folgerungen zur lochfraβkorrosion. *Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie*, pages 1024–1035, 1970. (Cité page 11).

[38] American Society for Testing and Material. *ASTM C-1152. Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete*. (Cité page 13).

[39] C. Andrade and M. Castellote. Testing and modelling chloride penetration in concrete : analysis of total chloride content in concrete. *Materials and Structures*, 35 :583–585, 2002. (Cité page 13).

[40] C Alonso, C Andrade, M Castellote, and P Castro. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized {OPC} mortar. *Cement and Concrete Research*, 30(7) :1047 – 1055, 2000. (Cité page 13).

[41] D.A. Hausmann. Steel corrosion in concrete. how does it occur ? *Materials Protection*, 6 :19–23, 1967. (Cité page 13).

[42] V.K. Gouda. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel. i. immersed in alkaline solutions. *British Corrosion Journal*, 5 :198–203, 1970. (Cité page 13).

[43] G.K. Glass and N.R. Buenfeld. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 39(5) :1001 – 1013, 1997. (Cité page 13).

[44] W. Stumm and J.J. Morgan. *Aquatic chemistry*. New York-Wiley-Interscience, 1981. (Cité pages 13, 51, 58).

[45] Ueli Angst, Bernhard Elsener, Claus K. Larsen, and Ø ystein Vennesland. Critical chloride content in reinforced concrete - A review. *Cement and Concrete Research*, 39(12) :1122–1138, 2009. (Cité pages 13, 51).

[46] Ki Yong Ann and Ha-Won Song. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 49(11) :4113 – 4133, 2007. (Cité page 13).

[47] S. Diamond. Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures. *Cement concrete and aggregates*, 8 :97–102, 1986. (Cité page 13).

[48] L. Li and A. A. Sagüés. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-open-circuit immersion tests. *Corrosion*, 57(1) :19–28, 2001. (Cité page 13).

[49] M. Moreno, W. Morris, M.G. Alvarez, and G.S. Duffó. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions : Effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science*, 46(11) :2681 – 2699, 2004. (Cité page 13).

[50] S.E. Hussain, Rasheeduzzafar, A. Al-Musallam, and A.S. Al-Gahtani. Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25(7) :1543 – 1555, 1995. (Cité page 13).

[51] Beatriz Martin-Pérez. *Service life modeling of R.C. highway structures exposed to chlorides.* PhD thesis, University of Toronto, 1999. (Cité page 13).

[52] Hubert Friedmann. *Modélisation multi-especes de l'électrodiffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment - Intégration de la double couche électrique.* PhD thesis, Université de La Rochelle, 2003. (Cité page 13).

[53] Hassan Sleiman. *Etude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés : Validation expérimentale sur bétons en situation de marnage.* PhD thesis, Université de La Rochelle, 2008. (Cité page 13).

[54] Phu Tho Nguyen. *Etude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers.* PhD thesis, Université de La Rochelle, 2014. (Cité page 13).

[55] L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, and X. Bourbon. Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32 :259–274, 2007. (Cité page 14).

[56] Nicolas C.M. Marty, Christophe Tournassat, André Burnol, Eric Giffaut, and Eric C. Gaucher. Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *Journal of Hydrology*, 364(1–2) :58 – 72, 2009. (Cité pages 14, 44).

[57] Tim J. Tambach, Mariëlle Koenen, Laura J. Wasch, and Frank van Bergen. Geochemical evaluation of {CO2} injection and containment in a depleted gas field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32 :61 – 80, 2015. (Cité page 15).

[58] Svenja Waldmann and Heike Rütters. Geochemical effects of {SO2} during {CO2} storage in deep saline reservoir sandstones of permian age (rotliegend) – a modeling approach. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 46 :116 – 135, 2016. (Cité page 15).

[59] Guilhem Bourrié, Fabienne Trolard, Jean Marie Robert Génin Jaffrezic, Véronique Maître, and Mustapha Abdelmoula. Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19) :3417–3427, 1999. (Cité page 15).

[60] Liyuan Liang, Annett B Sullivan, Olivia R West, Gerilynn R Moline, Wiwat Kamolpornwijit, and Cardiff Cf. Predicting the Precipitation of Mineral Phases in Permeable Reactive Barriers. *Environmental Engineering Science*, 20(6) :635–53, 2003. (Cité page 15).

[61] Barbara Lothenbach and Frank Winnefeld. Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36 :209–226, 2006. (Cité page 15).

[62] Y. Elakneswaran, T. Nawa, and K. Kurumisawa. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides. *Cement and Concrete Research*, 39(4) :340 – 344, 2009. (Cité pages 15, 22).

[63] John O'M. Bockris and Amulya K. N. Reddy. Modern electrochemistry. *Plenum Press*, 1970. (Cité page 16).

[64] P. Debye and E. Huckel. The theory of electrolytes. i. lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift*, 24 :185–206, 1923. (Cité pages 17, 18).

[65] H. C Helgeson, D. H Kirkham, and G. C Flowers. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes by High Pressures and Temperatures, IV ; Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard Relative Partial Molal Properties to 600 Degree, 1981. (Cité pages 17, 18).

[66] Jinxia Xu, Linhua Jiang, Weilun Wang, and Yu Jiang. Influence of cacl2 and nacl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete. *Construction and Building Materials*, 25(2) :663 – 669, 2011. Composite Materials and Adhesive Bonding Technology. (Cité page 17).

[67] Ph. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin, and E.C. Gaucher. Chemical model for cement-based materials : Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline c-s-h phases. *Cement and Concrete Research*, 40 :851–866, 2010. (Cité page 21).

[68] Barbara Lothenbach. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Materials and Structures*, 43 :1413–1433, 2010. (Cité pages 21, 33).

[69] H.J. Kuzel. Rontgenuntersuchung in system 3cao.al2o3.caso4.nh2o-3cao.al2o3.cacl2.nh2o-h2o. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, pages 193–200, 1966. (Cité page 22).

[70] F.P Glasser, A Kindness, and S.A Stronach. Stability and solubility relationships in afm phases part i. chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 29 :861–866, 1999. (Cité page 22).

[71] E Nielsen, D Herfort, M Geiker, and D Hooton. Effect of solid solution of afm phases on chloride binding. South Africa, 2003. Congress on the Chemistry of Cement. (Cité page 22).

[72] Magdalena Balonis. *The Influence of Inorganic Chemical Accelerators and Corrosion Inhibitors on the Mineralogy of Hydrated Portland Cement Systems*. PhD thesis, University of Aberdeen, 2010. (Cité pages 22, 56).

[73] D. Damidot, Birnin-Yauri U.A., and F.P. Glasser. Thermodynamic investigation of the cao-al2o3-cacl2-h2o system at 25° c and the influence of na2o. *IL Cemento*, 91 :243–254, 1994. (Cité page 22).

[74] M Hobbs. *Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO3 end members of the monocalcium aluminate hydrates*. PhD thesis, University of Waterloo, Canada, 2001. (Cité page 22).

[75] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, and R.F. Feldman. Interaction of chloride and csh. *Cement and Concrete Research*, 20(6) :875–883, 1990. (Cité page 22).

[76] Helene Viallis-Terrisse. *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés-principaux constituants du ciment-avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.* PhD thesis, Université de Bourgogne, France, 2000. (Cité page 22).

[77] Pierre Henocq. *Moélisation des interactions ioniques a la surface des Silicates de Calcium Hydratés.* PhD thesis, Université Laval-Quebec et Université de Cergy-Pontoise, 2005. (Cité page 22).

[78] Tianfu Xu, Nf Spycher, and Eric Sonnenthal. TOUGHREACT User's Guide : A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, version 2.0. Technical Report October, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2012. (Cité pages 25, 26, 39, 63, 67, 93).

[79] M. Thiery, G. Platret, E. Massieu, G. Villain, and V. Baroghel-Bouny. Un modele d´hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires comme donnée d´entrée des modeles de carbonatation. Technical report, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Lyon, 2005. (Cité pages 25, 66).

[80] D.J. Parkhurst and C.A.J. Appelo. User's guide to phreeqc (version 2) : A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Technical report, Water-Resources Investigation Report, 1999. (Cité page 25).

[81] J Simunek, D Jacques, M Sejna, and M.T van Genuchten. *The HP2 Program for HYDRUS (2D/3D) : A coupled code for simulating two-dimensional variably-saturated water flow-heat transport, and biogeochemistry in porous media, Version 1.0*, 2012. (Cité page 25).

[82] H. Prommer and V.E.A. Post. *PHT3D, A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media. User's Manual*, 2010. (Cité page 26).

[83] O Kolditz, S. Bauer, L Bilke, and B. Zehner. Opengeosys : An open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (thm/c) processes in porous media. *Environ Earth Sci*, 67 :589–599, 2012. (Cité page 26).

[84] Jan van der Lee, Laurent De Windt, Vincent Lagneau, and Patrick Goblet. Module-oriented modeling of reactive transport with hytec. *Comput. Geosci.*, 29(3) :265–275, 2003. (Cité page 26).

[85] Barbara Lothenbach, Thomas Matschei, Göril Möschner, and Fred P. Glasser. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1) :1–18, 2008. (Cité page 28).

[86] Greg M. Anderson and David A. Crerar. *Thermodynamics in Geochemistry : The Equilibrium Model : The Equilibrium Model.* Oxford University Press, New York, 1993. (Cité pages 32, 88).

[87] J. W. Cobble, R. C. Murray, P. J. Turner, and K. Chen. High temperature thermodynamic data for species in aqueous solution, 1982. (Cité page 33).

[88] Igor Diakonov. *Etude expérimentale de la complexation de l'aluminium avec l'ion sodium et de la spéciation du gallium et du fer (III) dans les solutions naturelles.* PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 1995. (Cité page 35).

[89] J.D. Cox, D.D Wagman, and V.A. Medvedev. *CODATA Key Values for Thermodynamics.* Hemisphere Publishing Corp, New York, 1989. (Cité pages 35, 57).

[90] E.L. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, and D.A. Sverjensky. Inorganic species in geologic fluids : Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5) :907–950, 1997. (Cité pages 35, 57, 58).

[91] B. S. Hemingway. Thermodynamic properties for bunsenite, nio, magnetite, fe 3 o 4 , and hematite, fe 2 o 3 , with comments on selected oxygen buffer reactions. *American Mineralogist*, 75(7-8) :781–790, 1990. (Cité page 35).

[92] R.A. Berner. Goethite stability and origin of red beds. *Geochimica Cosmomochimica Acta*, 35 :267–273, 1969. (Cité page 35).

[93] Igor Diakonov, Igor Khodakovsky, Jacques Schott, and Elvira Sergeeva. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides . I . Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α-FeOOH) up to 500 K. *European Journal of Mineralogy*, 6 :967–983, 1994. (Cité page 35).

[94] Christel Laberty and Alexandra Navrotsky. Energetics of stable and metastable low-temperature iron oxides and oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17) :2905 – 2913, 1998. (Cité page 35).

[95] Igor Diakonov. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides ; iii, surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite (gamma -feooh) to 500 k. *European Journal of Mineralogy*, 10(1) :31–41, 1998. (Cité page 35).

[96] Claine L. Snow, Stacey J. Smith, Brian E. Lang, Quan Shi, Juliana Boerio-Goates, Brian F. Woodfield, and Alexandra Navrotsky. Heat capacity studies of the iron oxyhydroxides akaganéite (β-feooh) and lepidocrocite (γ-feooh). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(2) :190–199, 2011. (Cité page 35).

[97] Jacques Chivot. Thermodynamique des produits de corrosion. In *Collection Sciences et Techniques*. ANDRA, 2004. (Cité page 36).

[98] Darrell D Ebbing. *General Chemistry*. Houghton Mifflin Company, 1990. (Cité page 36).

[99] Robert Anthony Robinson and Robert Harold Stokes. *Electrolyte solutions*. Courier Corporation, 2002. (Cité page 39).

[100] Laurent Trotignon, Hugues Peycelon, and Xavier Bourbon. Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31 :610–617, 2006. (Cité page 44).

[101] S.P. Bi, S.Q. An, and F. Liu. A practical application of driscoll's equation for predicting the acid-neutralizing capacity in acidic natural waters equilibria with the mineral phase gibbsite. *Environment International*, 26 :327–333, 2001. (Cité page 51).

[102] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. (Cité pages 51, 52).

[103] Jean-Marie R. Génin, Christian Ruby, Antoine Géhin, and Philippe Refait. Synthesis of green rusts by oxidation of fe(oh)2, their products of oxidation and reduction of ferric

oxyhydroxides ; –ph pourbaix diagrams. *Comptes Rendus Geoscience*, 338 :433 – 446, 2006. (Cité pages 52, 53).

[104] Thanh Son Nguyen. *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006. (Cité pages 55, 65, 66, 69).

[105] Diederik Jacques, Lian Wang, Evelien Martens, and Dirk Mallants. Benchmarking the cemdata07database to model chemical degradation of concrete using gems and phreeqc. In *Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste : role, evolution and interaction*, pages 285–288, Paris, France, 2012. (Cité page 56).

[106] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, and T. Thoenen. *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers,*. Universal Publishers, 2002. (Cité page 56).

[107] T. Thoenen and D. Kulik. Nagra/psi chemical thermodynamic data base 01/01 for the gem-selektor (v.2-psi) geochemical modeling code. Release 28-02-03.PSI Technical Report TM-44-03-04, 2003. (Cité pages 56, 58).

[108] N Akinfiev and A Zotov. Thermodynamic description of equilibria in mixed fluids (h2o-non-polar gas) over a wide range of temperature (25-700 c) and pressure (1-5000 bars). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 :2025–2041, 1999. (Cité page 56).

[109] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Moschner, and F.P. Glasser. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38 :1–18, 2007. (Cité page 56).

[110] J Ederova and V. Satava. Heat capacities of c3ah6, c4ash12 and c6as3h32. *Thermochimica Acta*, 31 :126–128, 1979. (Cité page 56).

[111] Thomas Matschei, Barbara Lothenbach, and Fredrik P. Glasser. Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system cao–al2o3–sio2–caso4–caco3–h2o. *Cement and Concrete Research*, 37(10) :1379 – 1410, 2007. (Cité pages 56, 83).

[112] R.A. Robie and B.S. Hemingway. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 k and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geological survey*, 2131 :461, 1995. (Cité page 56).

[113] M. Balonis and F.P. Glasser. The density of cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39 :733–739, 2009. (Cité page 56).

[114] D. Sverjensky, E.L. Shock, and H.C. Helgeson. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000° c and 5 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 :1359–1412, 1997. (Cité pages 57, 58).

[115] Broder J. Merkel and Britta Planer-Friedrich. *Groundwater Geochemistry : A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. (Cité page 58).

[116] P. Blanc, P. Piantone, A. Lassin, and A. Bumol. Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium. Technical report, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs -ANDRA, 2006. (Cité page 58).

[117] J.W. Johnson, E.H. Oelkers, and H.C. Helgeson. Supcrt92 : a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000° c. *Computers & Geosciences*, 18 :899–947, 1992. (Cité page 58).

[118] John Moore, Conrad Stanitsk, and Peter Jurs. *Chemistry : The Molecular Science*. Cengage Learning, 2011. (Cité page 58).

[119] Inger V. Olofsson. Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous nacl, kcl, and kno3 at 298.15 k. comparison of picker flow calorimeter with other calorimeters. *The journal of chemical thermodynamics*, 11 :1005–1014, 1979. (Cité page 58).

[120] V.A. Pokrovskii and H.C. Helgeson. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures : the system al2o3 h2o koh. *Chemical Geology*, 137 :221–242, 1997. (Cité page 58).

[121] R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis. Critically selected stability constants of metal complexes database, version 4.0., 1997. (Cité page 58).

[122] In-Seok Yoon. Reaction experimental study on chloride binding behavior in cement composition. In *2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure*, Delft-The Netherlands, October 2010. (Cité page 63).

[123] Collection technique. In *Guide de prescription des ciments pour des constructions durables-Cas des bétons coulés en place*. CIM Béton-Centre d'information sur le ciment et ses applications, 2009. (Cité page 66).

[124] Y. Elakneswaran, A. Iwasa, T. Nawa, T. Sato, and K. Kurumisawa. Ion-cement hydrate interactions govern multi-ionic transport model for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 40(12) :1756 – 1765, 2010. (Cité page 69).

[125] Adel Mesbah, Céline Cau dit Coumes, Guillaume Renaudin, Fabien Frizon, and Fabrice Leroux. Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 42 :1157–1165, 2012. (Cité page 76).

[126] C.K. Larsen. *Effect ofsurrounding environment and concrete composition*. PhD thesis, The Norwegian University of Science and Technology, Norway, 1998. (Cité page 79).

[127] Chas. G. Maier and K. K. Kelley. An equation for the representation of high-temperature heat content data1. *Journal of the American Chemical Society*, 54(8) :3243–3246, 1932. (Cité page 88).

[128] R.G Herman, T.H Brown, and H.J Greenwood. *An internally consistent thermodynamic data base for minerals in the system : Atomic Energy of Canada*. Whiteshell Nuclear Res. Establishment, Pinawa, Canada,, 1985. (Cité page 88).

l'université nantes angers le mans
COMMUNAUTÉ D'UNIVERSITÉS ET ÉTABLISSEMENTS

Centrale Nantes

Thèse de Doctorat

Van Quan TRAN

Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique

The contribution toward understanding of mechanisms of depassivation of steel in concrete exposed to sea water: theory and thermochemical modeling

Résumé
Cette étude s'intéresse à la compréhension du processus de dépassivation des armatures d'un béton saturé exposé à l'eau de mer. En particulier, elle tente de décrire la dégradation de la couche passive des armatures par théorie et modélisation thermochimique. Afin d'y parvenir, un modèle transport-réactif est mis en place. Le modèle prend en compte des interaction des solution/solide, des formations des complexes dans le béton. Il permet d'étudier l'équilibre thermodynamique de l'oxyde de fer dans un béton pollué par l'eau de mer et de quantifier la durée au-delà de laquelle la première dégradation de la couche passive commencer. La valeur de seuil critique est déterminée au moment de la première dégradation

Mots clés
Modélisation thermochimique, Transport-réactif, Béton armé, Dépassivation, Seuil corrosion.

Abstract
This study focuses on understanding the depassivation process of steel of in concrete exposed to seawater. In particular, it describes the degradation of the passive layer of reinforcement by theory and thermochemical modeling. To achieve this, a transport-reactive modeling is established. The model takes account of the interaction of solution/solid, the complex formations. It allows to study the thermodynamic equilibrium of the iron oxide in a concrete polluted by seawater and quantify the times of first breakdown of passive layer. The threshold value is determined at the moment.

Keywords
Thermochemical modeling, Reactive transport, Reinforcement, Depassivation, Corrosion threshold.

L'UNIVERSITÉ NANTES ANGERS LE MANS