



HAL
open science

Durabilité des matrices ciment Portland - laitier de haut-fourneau activées par des chlorures

Bernard Salesses

► **To cite this version:**

Bernard Salesses. Durabilité des matrices ciment Portland - laitier de haut-fourneau activées par des chlorures. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30297 . tel-03103648

HAL Id: tel-03103648

<https://theses.hal.science/tel-03103648>

Submitted on 8 Jan 2021

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Bernard SALESSES

Le 28 juin 2019

**Durabilité des matrices ciment Portland - laitier de haut-fourneau
activées par des chlorures**

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie civil**

Unité de recherche :

LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Thèse dirigée par
MARTIN CYR et Cedric PATAPY

Jury

Mme Valérie L'HOSTIS, Rapporteur
M. André LECOMTE, Rapporteur
M. Eric GARCIA-DIAZ, Examineur
M. Fabrice DEBY, Examineur
M. Martin CYR, Directeur de thèse
M. Cédric PATAPY, Co-directeur de thèse

Auteur : Bernard SALESSES

Titre : Durabilité des matrices ciment Portland - laitier de haut-fourneau activées par des chlorures

Directeurs de thèse : Martin CYR et Cédric PATAPY

Mots-clés : durabilité / laitier de haut-fourneau / chlorures / corrosion / carbonatation

Résumé :

Les laitiers de haut-fourneaux (LHF) sont utilisés dans les ciments notamment en raison de l'amélioration globale de la durabilité qu'ils confèrent aux matériaux de construction. Cependant, les liants à forte teneur en laitiers présentent une hydratation plus lente et donc un développement de résistances mécaniques moins rapide que les ciments portland (CP). Des solutions existent pour accélérer le durcissement des liants à base de LHF, notamment l'emploi d'activants chimiques à base de chlorures. Les effets de l'activation des systèmes CP/LHF sur les développements de résistances mécaniques sont abordés dans la littérature, mais leur durabilité est assez peu étudiée.

Cette thèse a donc pour but d'évaluer les conséquences de l'utilisation d'activants chlorés sur la durabilité des liants contenant 50% de LHF. D'abord, une analyse des indicateurs de durabilité permet de voir comment l'activant modifie les propriétés de transfert du matériau durci ainsi que sur la structuration du réseau poreux. Cela permet de vérifier que l'activation à jeune âge n'hypothèque pas la durabilité des bétons avec laitier à long terme. Ensuite, une étude de l'état de corrosion des aciers dans ces mélanges est entreprise afin d'évaluer l'impact des activants chlorés, reconnus pour créer de la corrosion dans le béton armé. Des essais électrochimiques couplés à de l'observation directe ainsi qu'une étude microstructurale sur le devenir des chlorures au sein de la matrice cimentaire est effectuée. La faculté des mélanges à base de laitier à fixer les chlorures dans les hydrates est notamment étudiée. Enfin, le comportement des chlorures fixés est analysé, dans le cas où la carbonatation viendrait déstabiliser les hydrates. L'impact d'un relargage éventuel de chlorures est évalué à l'aide d'un modèle couplé carbonatation/diffusion des chlorures.

Author: Bernard SALESSES

Title: Durability of blends Portland cement - ground granulated blast-furnace slag activated by chlorides

PhD Supervisors: Martin CYR et Cédric PATAPY

Keywords : durability / GGBS / chloride / corrosion / carbonation

Abstract:

Ground granulated blast-furnace slags (GGBS) are used in cements in particular because of the overall improvement in the durability of building materials. However, binders with a high content of GGBS have a slower hydration and thus a development of mechanical strength slower than Portland cements (PC). Solutions exist to accelerate the hardening of GGBS-based binders, including the use of chemical activators based on chlorides. The effects of activation on the mechanical strength developments of PC/GGBS blends are discussed in the literature, but the durability of these systems is not very developed.

This thesis aims to evaluate the consequences of the use of chlorides activators on the durability of binders containing 50% of GGBS. Firstly, an analysis of the durability indicators shows how the activator modifies the transfer properties of the hardened material as well as the structuring of the porous network. This allows to verify that the activation at early age does not decrease the long-term durability of concretes with GGBS. Then, a study of the corrosion state of steels in these blends is realized to evaluate the impact of chlorides activators, known to initiate corrosion in reinforced concrete. Electrochemical tests coupled with direct observation as well as a microstructural study on how interact chlorides in the cement matrix are carried out. The ability of GGBS-based blends to bind chlorides in hydrates is studied in particular. Finally, the behavior of binded chlorides is analyzed, in the case where the carbonation would destabilize the hydrates. The impact of a possible release of chlorides is evaluated using a coupled model carbonation / chloride diffusion.

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier mes deux encadrants de thèse : Martin Cyr et Cédric Patapy. Leur duo a parfaitement fonctionné et ils ont su m'aider dans l'accomplissement de cette thèse. Leurs questions toujours pertinentes ont permis d'amener le sujet d'étude dans des perspectives poussées. Je les remercie très chaleureusement pour leur temps et le partage quotidiens de leurs connaissances tant scientifiques que méthodologiques.

Je souhaite également remercier la société ECOCEM, qui a financé mes travaux et tout particulièrement Laurent Frouin pour l'intérêt qu'il a porté au sujet de la durabilité. Je le remercie également de la confiance qu'il a su m'accorder tout au long de ces années du stage de fin d'étude en Master jusqu'à mon embauche en CDI au sein de l'entreprise.

Je tiens également à remercier les membres du jury : Valérie L'HOSTIS et André LECOMTE pour avoir accepté de rapporter cette thèse, Éric GARCIA-DIAZ en tant que président du Jury ainsi que Fabrice Deby pour son rôle d'examineur lors de ma soutenance et surtout pour ces heures d'échanges à discuter électrochimie.

Je souhaite aussi remercier le LMDC de m'avoir accueilli pour la réalisation de cette thèse et notamment son directeur Alain Sellier. Je remercie aussi les enseignants-chercheurs qui m'ont aidé durant ces années de thèse : Stéphane Laurens, pour son aide précieuse à m'expliquer l'électrochimie, Thomas de Larrard, pour me pousser à rejoindre le côté obscur (= apprécier la simulation numérique), Catherine Noiriél pour sa bienveillance et les heures passer sur Bridget à exploiter des images de microtomographie. Je souhaite aussi remercier la division transfert de technologie : toujours présente pour aider ! Un grand merci à Pierre, Marlène, Fred pour le temps que vous m'avez fait gagner. Merci aussi à Maud et Vanessa du service chimie, on ferait quoi sans vous, hein ! Merci aussi à Marc, Guillaume et David du service physique et René, Sylvain, Yann, Laurent et Fred du service méca. Vous avez à chaque fois que j'avais besoin d'aide répondu présent ! Merci à vous ! Je souhaite aussi remercier Ghislaine et Fabienne pour leur bienveillance et leur soutien dans les parties administratives et logistiques. Enfin, un merci tout particulier à Carole pour tout ce temps passé à faire des p'tits jus de béton et parfois pas de jus du tout !

Durant ces 3 ans de thèse, j'ai croisé beaucoup de doctorants. Je pense bien sûr à la team tarot upsidien avec qui j'ai débuté : Djinn et ces citations, Tito (il fait chaud comment ?), Cagnonite, les deux potos Gaël et Sylvain (les vrai Bros !) et Aurélie (merci pour ces bavoires du lièvre et la tortue : trop mignons ! [#MT180s](#)) : "Garde contre annoncée compte double, le roi de bâton et l'appel de roi dans le chien". Merci pour ces bons

souvenirs à l'Upsi ! Merci Sylvain pour avoir expliqué au néophyte que j'étais les bases de l'électrochimie. Merci aussi aux membres du bureau qui sont arrivés ensuite : Pierrot, avec toujours une histoire de piaf à raconter. Je sais maintenant reconnaître le vol caractéristique du pic vert et ma répartie a été multiplié par 100, mais je sais que tu pensais à 1000 ! Tu as été d'une aide immense quand il a fallu que j'attaque la partie modélisation : Merci à toi ! Merci aussi à Chantal, pour nos échanges sur l'électrochimie et aussi respect car même en dernière année ton bureau est resté rangé comme au premier jour ! Marie, merci beaucoup pour toujours avoir été à l'écoute, les discussions menées par-dessus nos écrans ont été d'un grand soutien (surtout durant la dernière année) et bravo pour avoir su caler un emoji poop sur un poster ! Long, je suis devenu cardiaque en regardant le foot, mais je retiens cette énergie et ta sympathie, Merci aussi à Clément et Romain en étant sûr qu'ils reprendront le flambeau de bonne humeur de ce bureau.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de la Team ECOCEM : Laurent, Ludovic, Xiaoxiao, Céline, Lola. Un merci tout particulier à Thomas pour son aide dans les études électrochimiques et de carbonatation menée au University College of Dublin et nos discussions autour du bassin à défendre nos sandwiches des goélands !

Merci aussi à tous les doctorants et post-doc que j'ai vus passé au labo et avec qui on a discutés dans le couloir ou au détour d'une manip. Plus ou moins dans l'ordre chronologique : Isabelle, Carolina, Raph', Elie, Sophie, Billy, Rudy, Khadim, Nuraziz, Célimène, Moustapha, Célestine, Julie, Kahina, Yvan, Babacar, Daniela, Thomas, Florent, Kouka, Amaury, Hognon, Mathilde, Florent, Arthur, et Jivko.

Un remerciement tout spécial à Agathe et Cédric pour leur soutien en dernière année (quand c'était le plus nécessaire) ! Agathe, Paris va te manquer mais Toulouse aussi : Team Chocolatine power !

Un grand merci aussi à Lucie pour tous nos échanges sur le modèle ! Tu m'as fait gagner tellement de temps, tu m'as expliqué son fonctionnement et m'as permis de me lancer dans son utilisation (j'y serait encore sinon ^^) !

Enfin, merci à mes amis et ma famille qui ont toujours été présents à mes côtés et m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse et ce manuscrit. Merci à mes parents (merci maman pour la relecture en un temps record !), à mes frères, à mes 2 enfants Gwendoline et Alistair pour m'avoir permis de déconnecter de la thèse (mais pas pour les réveils la nuit qui étaient souvent trop courtes ^^). Merci à mon papi pour toutes ces discussions sur le béton, sur les barrages et les histoires de chantier. Enfin, merci à mon épouse, qui l'est devenue pendant la thèse, pour son soutien quotidien après tant d'années ~~à me supporter~~ à mes côtés, et sans qui cette thèse ne serait pas arrivée à son terme.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
CHAPITRE 1 - ÉTAT DE L'ART	13
1. Durabilité des bétons formulés avec CEM III	18
2. Impact de la présence de chlorures dans les matrices cimentaires	25
3. Corrosion en présence de chlorures	31
4. Carbonatation des matrices contenant des laitiers	46
CHAPITRE 2 - MATÉRIAUX ET MÉTHODES	55
1. Matériaux	60
2. Méthodes expérimentales	71
CHAPITRE 3 - EFFETS DE L'ACTIVATION SUR LES PROPRIÉTÉS DE DURABILITÉ	107
1. Etude de la prise sur pâte et des résistances mécaniques et du retrait	112
2. Etude sur bétons	119
3. Durabilité des mélanges activés avec chlorures	126
CHAPITRE 4 – ÉVALUATION DE L'ÉTAT DE CORROSION ASSOCIÉ À L'AJOUT DE CHLORURES	147
1. Étude paramétrique du risque de corrosion par essais Tafel	153
2. Risque de corrosion associé à l'ajout de chlorures	182
CHAPITRE 5 – STABILITÉ DU PIÉGEAGE DES CHLORURES EN CAS DE CARBONATATION	205
1. Pérennité du piégeage des chlorures : résultats expérimentaux	211
2. Modélisation couplée carbonatation/diffusion des ions chlorures	214
3. Résultats des simulations numériques	227
CONCLUSION GÉNÉRALE	255
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	259
ANNEXES	269

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'utilisation de laitiers broyés de haut-fourneau (GGBS en anglais pour Ground Granulated Blastfurnace Slag) en remplacement du ciment Portland est une des réponses possibles à la nécessité de développer des liants cimentaires à faible empreinte carbone. La norme EN 197-1 (2012) définit les ciments contenant de forts taux de laitier de haut fourneau sous les dénominations CEM III A, B et C, fonction du taux de substitution (36%-65%, 66%-80%, 81%-95% respectivement). Les bétons et mortiers contenant des liants cimentaires riches en laitier sont également reconnus comme généralement plus durables. La maîtrise de la durabilité des produits constitue un enjeu majeur afin de garantir la pérennité des structures et la sécurité des usagers. Elle permet également de limiter les réparations et le renouvellement des structures à moyen et long terme en augmentant leur durée de vie de service. La norme EN 206 et son complément national (2014) définissent différentes classes d'exposition en fonction de l'environnement dans lequel se trouve l'ouvrage (risque de corrosion en présence de chlorures ou par carbonatation, gel/dégel, environnements chimiques agressifs,...). Les formulations contenant de forts taux de substitution de laitier de haut-fourneau sont reconnues pour leur résistance à la pénétration des chlorures externes pouvant conduire à la corrosion en raison de leurs propriétés de transfert mais aussi d'une plus grande capacité de fixation des chlorures au sein de la matrice cimentaire.

Toutefois, les formulations contenant des taux élevés de substitution en laitier de haut-fourneau développent des résistances mécaniques plus faibles à court terme, ce qui peut être problématique dans certaines applications notamment structurelles. Afin de corriger cette limite, différents produits dits activateurs ou accélérateurs peuvent être ajoutés en quantité limitée. Les activateurs à base de chlorures font partie des solutions les plus courantes et les plus efficaces pour répondre à cet objectif. Cette technologie est ainsi employée couramment dans de nombreuses formulations commerciales de CEM III. La norme EN 206/CN limite l'ajout de chlorures à 0,65% par rapport à la masse de liant pour les formulations de type CEM III destinées au béton armé. Cependant, peu d'informations existent sur les mécanismes associés au développement de résistance mécanique à jeune âge et notamment la dépendance aux différents paramètres associés au mélange (caractéristiques physico-chimiques des matières premières, E/L, nature des granulats, ...). Il est toutefois connu que l'ajout d'accélérateurs de type chlorures induit des modifications de la microstructure des systèmes (en particulier un assemblage différent des phases minéralogiques avec la présence d'AFm de type chlorés souvent appelés sels de Friedel) pouvant conduire potentiellement à une évolution des propriétés macroscopiques et notamment des propriétés liées à la durabilité (propriétés de transfert, capacité de fixation des espèces chimiques et notamment des chlorures).

Ces travaux de thèse, financés dans le cadre d'un fond CIFRE par l'entreprise Ecocem Materials, se sont déroulés majoritairement au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC - Toulouse) avec une campagne expérimentale menée au University College Dublin (UCD). Les études réalisées se focalisent sur l'évaluation de la durabilité de systèmes contenant 50% de laitier de haut-fourneau avec différentes teneurs d'accélérateurs sous forme de chlorures (principalement NaCl). Elles visent à obtenir des informations sur l'évolution des principaux indicateurs de durabilité de ces systèmes avec l'ajout de chlorures. Ces travaux mettent notamment l'accent sur l'évaluation de l'état de corrosion en présence de chlorures à l'aide de paramètres électrochimiques et d'observations directes de zones potentiellement corrodées sur des armatures. Les chlorures libres (et fixés) sont quantifiés et comparés aux paramètres électrochimiques. Un modèle numérique de transport réactif développé initialement dans le cadre des travaux de thèse de Jonathan Mai Nhu (2013) pour le CERIB, est également utilisé afin de quantifier l'effet de l'avancée du front de carbonatation sur la présence et la quantité de chlorures au voisinage de l'armature dans le cas d'un béton armé. En effet, les liants contenant de forts taux de remplacement du ciment Portland par du laitier de haut fourneau présentent souvent une plus faible capacité à résister dans le temps à la carbonatation. Il est donc intéressant d'évaluer le potentiel couplage des deux agressions sur la résistance à la corrosion.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les principaux indicateurs généraux de durabilité des bétons formulés à base de CEM III. Il résume les principaux effets de l'addition de laitiers de haut fourneau sur le réseau poreux et sur les propriétés de transfert au sein de la matrice cimentaire. Il dresse également un état des lieux des modifications physico-chimiques et microstructurales associées à la présence de chlorures dans ces systèmes. Il détaille les mécanismes généraux de corrosion en présence de chlorure et la méthode électrochimique dite de l'essai Tafel permettant l'évaluation de l'état actif/passif du système et d'une éventuelle cinétique de corrosion. Ce chapitre donne également des informations sur la sensibilité à la carbonatation des systèmes contenant de forts taux de substitution par du laitier de haut-fourneau et les mécanismes associés pouvant conduire à un risque accru de corrosion au niveau des armatures.

Le deuxième chapitre présente une description des caractéristiques physico-chimiques des matières premières et les conditions de fabrication des principaux systèmes (pâtes, mortiers et bétons) étudiés. Les différents essais permettant de mesurer les indicateurs généraux de durabilité sont détaillés. Puis les conditions expérimentales de l'essai de mesure des paramètres électrochimiques (dit essai Tafel) ainsi que les mesures d'observation directe de la corrosion sont détaillées.

Le troisième chapitre se focalise plus particulièrement sur les indicateurs de durabilité. Il constate dans un premier temps l'intérêt de l'activation pour améliorer les

résistances mécaniques au jeune âge, en fonction de l'ajout de chlorures, dans des bétons et mortiers contenant 50% de laitier de haut-fourneau en remplacement du ciment Portland. Des mesures de retrait sont également réalisées pour vérifier l'applicabilité de ces systèmes. Puis, dans un second temps, les principaux critères généraux de durabilité sont détaillés en prenant comme référence le système avec laitier de haut fourneau sans activateur. En effet, il serait préjudiciable qu'une activation à jeune âge impacte négativement la durabilité à plus long terme, faisant perdre l'un des principaux avantages liés à l'utilisation de laitier. Des caractérisations de la porosité (porosité à l'eau et porosimétrie mercure) ainsi que les propriétés de transfert (perméabilité à l'air, diffusion des ions chlorures) sont évaluées et comparées. La profondeur de carbonatation est enfin mesurée suite à l'exposition à un essai accéléré de carbonatation mais aussi en carbonatation naturelle afin de montrer un impact potentiel de l'activation sur la résistance à cette pathologie.

Le quatrième chapitre est consacré, plus particulièrement, à la problématique de corrosion potentielle en présence de chlorures, ajoutés comme activateur dans le mélange. Dans une première partie, les paramètres électrochimiques de l'essai Tafel sont évalués pour différents paramètres de formulations en présence de chlorures : deux ciments CEM I, deux ciments CEM II, quatre activateurs à base de chlorures dont deux activateurs commerciaux, différents taux de substitution par du laitier de haut-fourneau (0%, 50% et 60%) ainsi que différents teneurs totales en chlorures. Cette première partie vise à identifier d'éventuels systèmes critiques concernant le développement de corrosion à l'aide de l'essai Tafel. Pour cela les différents paramètres mesurés sont analysés ensemble puis comparés aux observations directes des armatures métalliques utilisées. Une deuxième partie s'intéresse plus spécifiquement à l'influence de la teneur en chlorures sur un mélange CEM I substitué par 50% de laitier. Les conditions opératoires de l'essai Tafel sont optimisées afin de limiter la dispersion. Les différents paramètres électrochimiques sont corrélés aux mesures de chlorures libres et de chlorures liés au sein des matrices. Cette partie permet d'évaluer la distribution chlorures libres et fixés en fonction des chlorures totaux initialement ajoutés (isotherme de fixation) mais également la dépendance entre la concentration en chlorures libres et la cinétique de corrosion. Ces études sont confrontées à des observations directes (micrographie et tomographie par rayons X des armatures) afin de suivre le développement de la corrosion dans le temps.

Le cinquième chapitre propose d'évaluer l'impact de la carbonatation sur la disponibilité et la diffusion des chlorures au voisinage des armatures à l'aide d'un modèle couplé de transport réactif développé initialement dans le cadre d'attaques par des chlorures externes et adapté aux spécificités de l'étude. En effet, les systèmes à fort taux de substitution de laitier présentent une sensibilité à la carbonatation. Cette dernière peut déstabiliser les produits d'hydratation piégeant les chlorures et ainsi entraîner une libération des chlorures susceptibles de migrer vers les armatures. Pour répondre à cette problématique, le modèle utilisé prend en compte l'assemblage initial d'hydrates mais aussi les nouveaux produits formés après dégradation en adaptant la capacité de fixation respective de chacun des produits d'hydratation grâce à des données expérimentales de la littérature (plus particulièrement les sels de Friedel et les C-S-H). Le modèle évalue également l'impact des paramètres pouvant affecter le transfert des espèces (le CO_2 , les ions carbonates et chlorures) au sein de la matrice tels que le degré de saturation du béton ou encore la porosité. Le modèle permet d'évaluer une probabilité de corrosion en fonction du temps, dépendante de la teneur en chlorures au voisinage des armatures.

CHAPITRE 1

-

ÉTAT DE L'ART SUR LA DURABILITÉ DES MÉLANGES A BASE DE CEM III ET L'IMPACT DE LA PRÉSENCE DE CHLORURES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES

Table des matières

Introduction.....	17
1. Durabilité des bétons formulés avec CEM III.....	18
1.1. Porosité.....	18
1.2. Propriétés de transferts.....	20
1.2.1. Perméabilité.....	20
1.2.2. Diffusion des ions chlorures.....	21
1.2. Synthèse sur les indicateurs de durabilité.....	22
2. Impact de la présence de chlorures dans les matrices cimentaires.....	25
2.1. Aspects normatifs liés à la présence de chlorures.....	25
2.2. Réactions avec les hydrates présents : fixation des chlorures.....	26
2.3. Isothermes d’adsorption.....	28
3. Corrosion en présence de chlorures.....	31
3.1. Notions de base sur la corrosion.....	31
3.2. Notion de thermodynamique de la corrosion électrochimique.....	32
3.2.1. Réactions d’oxydo-réductions appliquées au fer.....	32
3.2.2. Mécanismes de la corrosion en présence de chlorures.....	34
3.2.3. Equation de Nernst.....	34
3.2.4. Diagramme de Pourbaix.....	36
3.3. Cinétique de corrosion.....	37
3.3.1. Equation de Butler-Volmer.....	37
3.3.2. Considérations relatives à l’essai de polarisation (essai de Tafel).....	39
3.4. Critères d’amorçage de la corrosion par les chlorures / notion de seuil..	40
3.4.1. Concentration seuil en chlorures.....	40
3.4.2. Seuil électrochimique.....	43
3.4.3. Etat physique de l’interface acier/béton.....	45
4. Carbonatation des matrices contenant des laitiers.....	46
4.1. Généralités sur le CO ₂ et aspects normatifs.....	46
4.2. Mécanismes généraux.....	47
4.3. Effet de la présence de laitier sur la carbonatation.....	49
4.4. Stabilité des hydrates piégeant des chlorures lors de la carbonatation.....	51
Conclusion.....	53

Liste des figures

Figure 1 - Structure poreuse de mortiers 100% OPC et 70%GGBS/30%OPC à 28 et 60 jours d'hydratation [Luo, 2003].....	19
Figure 2 - Variation du diamètre de pore moyen en fonction de la durée de cure [Divsholi, 2014].....	19
Figure 3 - Variation du diamètre de pore moyen en fonction du rapport E/C [Divsholi, 2014].....	19
Figure 4 - Conductivité de différents mortiers à E/L=0,38 en fonction du degré d'humidité [d'après Olsson et al., 2013]	20
Figure 5 – Perméabilité relative en fonction de la résistance en compression relative [d'après Cyr, 2013].....	21
Figure 6 - Coefficient de diffusion aux ions chlorures relatifs par rapport à leurs mélanges témoin sans GGBS [Cyr, 2013].....	22
Figure 7 – Capacité de fixation des ions chlorures en fonction du taux de remplacement en GGBS et de la concentration en chlorures [Dhir, 1996].....	27
Figure 8 - Diagramme DRX de mélanges 100% laitier en présence ou non de chlorures [Khan, 2016]	28
Figure 9 - Isothermes d'adsorption des ions chlorures pour les CSH et les AFm [Hirao et al., 2005].....	30
Figure 10 - Répartition des chlorures liés calculée pour une formulation contenant 40% de laitier [Florea et Brouwers, 2014]	30
Figure 11 - Augmentation de volume des produits de corrosion du fer [inspiré par Baroghel-Bouny, 2008]	31
Figure 12 - Schéma réactionnel général de la corrosion [inspiré par Baroghel-Bouny, 2008] (circulation des électrons « e » dans l'armature et mouvement d'ions dans la solution interstitielle).....	32
Figure 13 - Corrosion en présence de chlorures [Duval, 1992]	34
Figure 14 - Diagramme de Pourbaix simplifié du fer [Cefracor, d'après Pourbaix, 1963].....	36
Figure 15 – Courbe de polarisation cumulée (en noir) à partir de la somme de la courbe anodique (en rouge) et de la courbe cathodique (en bleu).....	39
Figure 16 - Critères de dépassivation schématique en fonction de la concentration en chlorures [Angst et al., 2009]	41
Figure 17 - Valeur seuil en chlorures par rapport à la quantité de laitier de haut-fourneau [Ann, 2009]	41
Figure 18 - Probabilisation du seuil d'amorçage de la corrosion selon une loi exponentielle [Mai-nhu, 2013].....	43
Figure 19 - Vitesse de corrosion en fonction du taux de remplacement en laitier OPC=0% ; CB2=5% ; CB5=50% ; CB7=70% GGBS [D'après Kayali, 2012]	43
Figure 20 - Vitesse de corrosion en fonction de la teneur en chlorures [Song, 2010].....	44
Figure 21 – Intervalle typique de potentiels pour l'acier dans le béton [Bertolini, 2004]	44

Figure 22 – Seuil en chlorures en fonction de la quantité de vides [Ann et Song, 2007]	45
Figure 23 Spéciation du système des carbonates en fonction du pH [Auroy, 2014]	48
Figure 24- Taux de carbonatation en fonction de la quantité de laitier présent et de la durée de cure [Divsholi, 2014]	50
Figure 25 - Synthèse bibliographique sur la profondeur de carbonatation relative en fonction du taux de remplacement en laitier de haut-fourneau [Lye et al, 2016]	51
Figure 26 - Concentration en chlorures sur béton avec ajout de 1 à 1,5% de CaCl ₂ soumis à carbonatation [Tuutti, 1982]	52

Liste des tableaux

Tableau 1 - Valeurs seuils des indicateurs généraux de durabilité vis-à-vis de la corrosion [AFGC, 2004]	23
Tableau 2 - valeurs seuils des indicateurs de durabilité en fonction de l'environnement et de la durée de vie visée [AFGC, 2004]	24
Tableau 3 - Teneur maximale en chlorures dans les bétons en fonction de leur utilisation (la zone grisée est une exception française ajouté par l'annexe nationale EN 206/CN) [Afnor, 2012]	25
Tableau 4 – Isothermes d'adsorption	29
Tableau 5 - Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène [Cefracor, Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion]	36
Tableau 6 - Classes d'exposition des bétons exposés à un risque de corrosion par carbonatation [NF EN 206, 2012]	46
Tableau 7 - Profondeur d'enrobage recommandé en fonction de la classe structurale et de la classe d'exposition [Eurocode 2, 2005]	47

Introduction

Ce chapitre constitue un état de l'art sur la durabilité des mélanges CEM I – laitier de haut fourneau contenant de forts taux de substitution par le laitier ($\geq 50\%$). Tout d'abord, une synthèse de la littérature existante est proposée sur les principaux indicateurs de durabilité. Une deuxième partie se focalise sur le rôle des chlorures en tant qu'activateur afin d'améliorer les performances mécaniques à jeune âge. Cette partie s'intéresse tout particulièrement à la capacité de fixation des chlorures au sein de mélanges contenant de forts taux de substitution de laitier. Une troisième partie traite des mécanismes de corrosion en présence de chlorures. L'évaluation d'un risque potentiel de corrosion associé à l'ajout de chlorures dans le mélange est un des points principaux des travaux de cette thèse et sera évalué plus spécifiquement dans le chapitre 4. Enfin, la dernière partie s'intéresse à la carbonatation des mélanges à base de laitier. La résistance à la carbonatation des systèmes contenant de forts taux de substitution de laitier est reconnue comme plus faible que celle des mélanges contenant moins de laitier. Cette propriété constitue donc intrinsèquement une limite de ces systèmes qui peut se coupler négativement à la présence de chlorures pour permettre la corrosion. Le couplage entre carbonatation et disponibilité des chlorures dans les mélanges sera étudié plus précisément dans le chapitre 5 à l'aide d'un modèle numérique couplé.

1. Durabilité des bétons formulés avec CEM III

Les indicateurs de durabilité sont utilisés pour caractériser le réseau poreux et les propriétés de transfert d'un mélange afin d'y associer une durabilité potentielle. Une synthèse de la littérature abondante sur le sujet est proposée dans cette partie afin de montrer l'intérêt de l'utilisation de ces systèmes par rapport à des mélanges contenant moins de laitier.

1.1. Porosité

Pour les matrices cimentaires à base de ciment portland, les pores sont généralement séparés en deux grandes familles : les pores capillaires (de 200 à 700nm) et la porosité interne aux hydrates (de 2 à 30nm). La porosité capillaire joue un rôle prépondérant dans les propriétés de transfert des bétons et sur la durabilité. Elle se réduit naturellement lors de la progression de l'hydratation. Le rapport eau/liant doit être optimisé pour améliorer la réaction des phases anhydres tout en limitant la porosité associée à l'eau libre non utilisée [Cyr, 2013 ; Luo 2003 ; Divsholi, 2014]. Dans les mortiers et les bétons, la présence de granulats induit la présence de zones de transition interfaciales (ITZ en anglais) entre granulats et pâte de ciment qui participent à la porosité et aux transferts associés d'espèces chimiques.

La mesure de la porosité totale est définie de façon normative par pesée du matériau saturé après pénétration d'eau sous vide, puis par pesée du matériau après séchage [Afnor, 2010 - NF P18-459]. A jeune âge, l'ajout de laitier induit généralement une augmentation de la porosité en comparaison d'un mélange contenant du ciment Portland seul. Toutefois, à long terme, la réaction du laitier entraîne une porosité totale qui est souvent globalement du même ordre de grandeur que celle du mélange sans laitier. Par contre, des mesures de distribution de taille de pores par porosimétrie mercure démontrent une diminution de la taille pores dits capillaires (cf. figure 1) avec l'augmentation de la teneur en laitier [Luo, 2003 ; Ha-Won Song, 2006 ; Cyr, 2013, citant Feldman, 1983 et Uchikawa, 1986]. Ce phénomène est souvent qualifié d'affinement de la structure poreuse. Les mesures de distribution de taille de pores sont associées à des modèles critiquables, typiquement des pores de géométrie sphérique dans le cas de la porosimétrie mercure. Ainsi ces mesures ne permettent pas de déterminer quantitativement l'affinement. Cet affinement traduit en réalité une modification des caractéristiques générales de la porosité telles que la connectivité porale plus faible. La connectivité et la tortuosité du réseau poreux capillaire influencent les propriétés de transfert (perméabilité, diffusion) relatives à la résistance à la pénétration des espèces agressives dans le matériau. Ces mécanismes dépendent de la réactivité du laitier (et donc du ciment Portland associé), de la durée de la cure, du rapport e/c ou encore de la température ([Divsholi, 2014]). Une cure plus longue (figure 2) ainsi qu'un rapport E/C réduit (figure 3) semblent favoriser l'affinement poral.

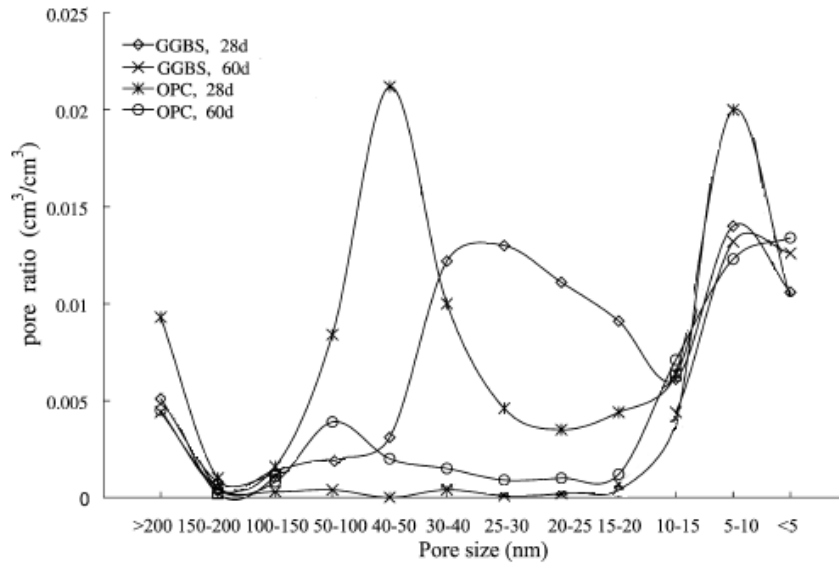


Figure 1 - Structure poreuse de mortiers 100% OPC et 70%GGBS/30%OPC à 28 et 60 jours d'hydratation [Luo, 2003]

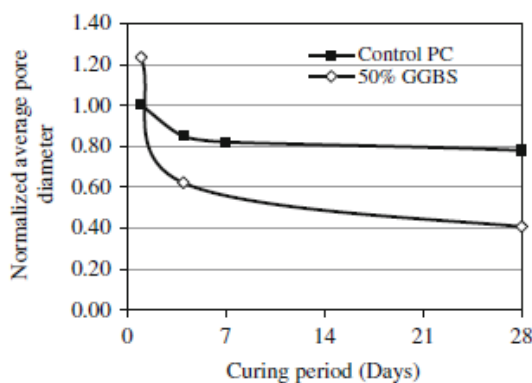


Figure 2 - Variation du diamètre de pore moyen en fonction de la durée de cure [Divsholi, 2014]

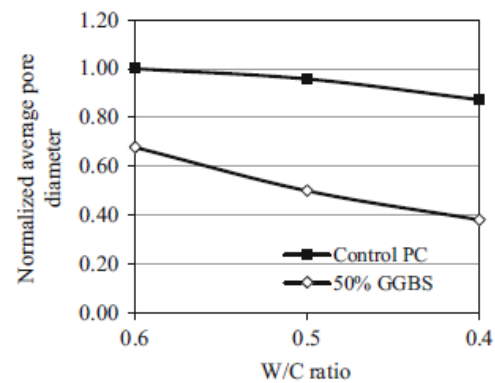


Figure 3 - Variation du diamètre de pore moyen en fonction du rapport E/C [Divsholi, 2014]

L'affinement du réseau poreux augmente la résistivité électrique du système [Basheer et al. 2002]. En effet, un courant électrique circule préférentiellement dans la solution interstitielle, riche en ions, plutôt que dans les phases solides moins conductrices. Si la taille des pores se réduit, le courant a plus de difficultés à circuler dans le réseau poreux. Les mélanges à base de laitier présentent donc une plus grande résistivité que ceux qui n'en contiennent pas. Cette augmentation de résistivité est bénéfique au béton car cela lui permet de s'opposer de manière plus importante au passage du courant, ce qui pourrait expliquer la meilleure résistance à la corrosion des mélanges contenant des laitiers. Cet aspect est développé dans la partie 3 du présent chapitre. Des résultats similaires sont également montrés par l'étude de la conductivité (l'inverse de la résistivité). Comme le montre la Figure 4, plus un mélange contient du laitier, plus sa conductivité est faible (équivalent à dire que sa résistivité est importante) [Olsson et al. 2013].

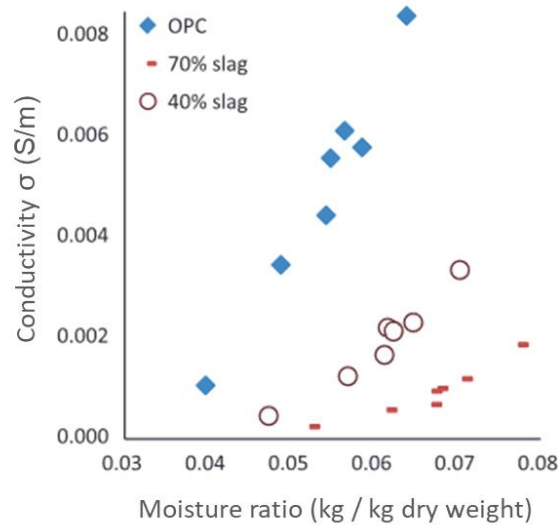


Figure 4 - Conductivité de différents mortiers à $E/L=0,38$ en fonction du degré d'humidité [d'après Olsson et al., 2013]

1.2. Propriétés de transferts

1.2.1. Perméabilité

La perméabilité est le paramètre décrivant la capacité d'un matériau à se laisser plus ou moins rapidement traverser par un liquide ou un gaz soumis à un gradient de pression. La perméabilité est influencée par la microstructure du système, mais aussi par l'état de saturation en eau de la porosité, par la pression appliquée ainsi que par la température. En ce qui concerne l'état de saturation, il est donc nécessaire de préconditionner les éprouvettes afin de faire des essais normalisés. Les principaux essais employés utilisent soit de l'eau, soit de l'air [Afnor, 2014 – XP P18-463]. La perméabilité à l'air est plus souvent rencontrée dans la littérature de par sa plus grande facilité de mise en œuvre.

Les résultats de la littérature sont relativement dispersés. Afin de les synthétiser, sans pour autant comparer des bétons différents par leurs compositions, la solution d'une représentation relative de la perméabilité par rapport à la résistance mécanique en compression est choisie, en s'appuyant sur les travaux de Cyr [d'après Cyr, 2013] (Figure 5). On remarque que les mélanges présentant des résistances mécaniques plus faibles que leurs témoins ont également une perméabilité légèrement plus élevée. Toutefois, cette différence est relativement faible.

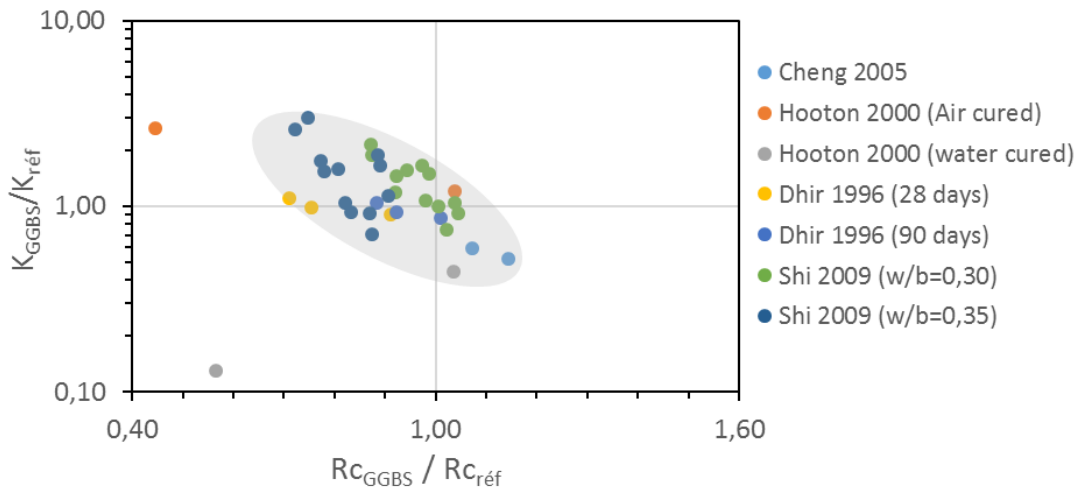


Figure 5 – Perméabilité relative en fonction de la résistance en compression relative [d'après Cyr, 2013]

Certains auteurs avancent que la perméabilité des mélanges à base de laitier est meilleure [Hooton, 2000 ; Cheng, 2005 ; Ha-Won Song, 2006], et Hooton précise qu'il faut que la cure soit correctement réalisée. Dhir a réalisé des mesures de perméabilité intrinsèque à 28 et 90 jours sur des bétons composés de différents taux de substitution en laitier (0%, 33,3%, 50% et 66,7%). Il a montré que la perméabilité est équivalente entre les mélanges contenant des laitiers et ceux composés uniquement de ciment Portland [Dhir, 1996].

1.2.2. Diffusion des ions chlorures

Ce coefficient est mesuré afin de déterminer la capacité d'un matériau à limiter la progression des ions chlorures au sein de sa structure poreuse. Il y a une absence de consensus sur la méthode à employer pour déterminer ce coefficient et plusieurs essais normalisés peuvent être utilisés. Il existe deux types de mesure de la diffusion :

- La diffusion naturelle des ions chlorures présente l'inconvénient d'être un essai relativement long, mais l'avantage d'être réellement représentatif des cinétiques de diffusion. L'essai normalisé associé est le NF EN 12390-11 [Afnor, 2015].
- La diffusion accélérée des ions chlorures impose un potentiel afin de faire migrer les chlorures au sein du matériau pendant un laps de temps donné. Ce type d'essai présente les avantages et inconvénients inverses des essais de diffusion naturelle. Il s'agit des essais XP P18-462, pour la mesure du coefficient de diffusion apparent, XP P18-461 pour celle du coefficient de diffusion effectif. Enfin, il existe également d'autres essais accélérés tel que le NT Build 492 [NT Build 492], qui est un essai de migration en régime non stationnaire.

Dans le cas de l'utilisation de mélanges à base de laitier de haut-fourneau, les auteurs s'accordent sur le fait qu'il y a une réduction du coefficient de diffusion aux ions

chlorures [Luo, 2003 ; Cyr, 2013 ; Ha-Won Song, 2006] comme le présente la Figure 6 tirée des travaux de Cyr. Cette figure présente le coefficient de diffusion relatif de mélanges contenant différents taux de remplacement en laitier. C’est-à-dire que chaque coefficient pour des mélanges avec laitier est comparé à sa référence sans laitier pour chaque étude. Cette réduction est à mettre en relation avec la capacité de fixation des chlorures par les laitiers, plus importante que les mélanges à base de ciment seul [Dhir, 1996]. Certains auteurs ajoutent également que la réduction de la taille de pores, comme vu à la partie précédente, traduit des changements microstructuraux permettant de réduire la mobilité des chlorures [Ann, 2009 ; Ha-Won Song, 2006].

Hooton et al. ont fait des essais sur des éprouvettes en béton de 14 ans. Ils ont montré qu’un remplacement du ciment portland par du laitier, à hauteur de 25 à 50%, diminue respectivement par 2 ou par 4 le coefficient de diffusion aux ions chlorures, par rapport au témoin 100% ciment portland [Hooton et al., 2013].

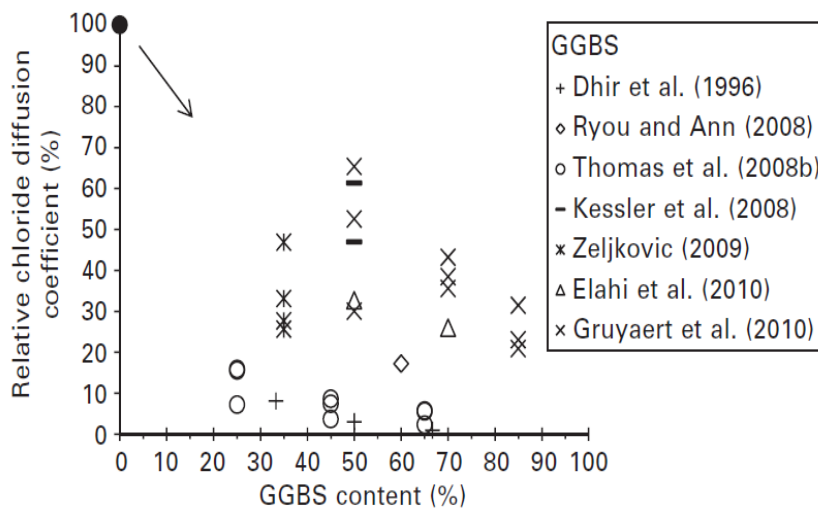


Figure 6 - Coefficient de diffusion aux ions chlorures relatifs par rapport à leurs mélanges témoin sans GGBS [Cyr, 2013]

1.3. Synthèse sur les indicateurs de durabilité

La présence de laitier dans un mélange avec du ciment portland permet donc un affinement du réseau poreux ainsi qu’une diminution du coefficient de diffusion aux ions chlorures d’au moins 50% par rapport à un mélange 100% ciment. Les résultats concernant la perméabilité sont plus mitigés et il n’y a pas vraiment de tendance qui se dégage entre les mélanges contenant ou non des laitiers. Il ressort simplement l’importance de la cure des matrices contenant des laitiers, le taux de remplacement en laitier ainsi que le rapport E/C, afin de leur permettre de développer pleinement leurs meilleures propriétés de durabilité (principalement liées à la structuration du réseau poreux et au coefficient de diffusion aux ions chlorures).

Le guide AFGC de 2004 définit des valeurs seuils pour chacun des indicateurs et y associe une durabilité potentielle en fonction d'une pathologie. Dans le cas de la corrosion, ces valeurs sont présentées dans le Tableau 1. Enfin, comme les matériaux de construction sont utilisés dans des environnements différents et que les constructions ne visent pas toutes la même durée de vie, le Tableau 2 précise les valeurs seuils à atteindre en fonction de l'environnement et la durée de vie exigée.

Tableau 1 - Valeurs seuils des indicateurs généraux de durabilité vis-à-vis de la corrosion [AFGC, 2004]

Durabilité "potentielle" → Indicateur général ↓	Très faible (TF)	Faible (F)	Moyenne (M)	Elevée (E)	Très élevée (TE)
Porosité accessible à l'eau P_{EAU} (%)	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coef. de diffusion "effectif" des Cl D_{eff} ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coef. de diffusion "apparent" des Cl (mesuré par essai de migration) $D_{\text{app(mig)}}$ ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coef. de diffusion "apparent" des Cl (mesuré par essai de diffusion ns) $D_{\text{app(dif)}}$ ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)				< 5	
Perméabilité "apparente" aux gaz $K_{\text{app(gaz)}}$ (10^{-15} m^2) (à S=0)	> 1000	300 à 1000	100 à 300	30 à 100	< 30
Perméabilité intrinsèque à l'eau liq. k_{liq} (10^{-15} m^2) (à S=1)	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Teneur initiale en Ca(OH)_2 (% par rapport à la masse de ciment)	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥ 25

Tableau 2 - valeurs seuils des indicateurs de durabilité en fonction de l'environnement et de la durée de vie visée [AFGC, 2004]

> 120 ans Ouvrages dits exceptionnels Niveau 5	de 100 à 120 ans Grands ouvrages Niveau 4	de 50 à 100 ans Bâtiment et Ouvrages de génie civil Niveau 3	de 30 à 50 ans Bâtiment Niveau 2	< 30 ans Niveau 1	Durée de vie exigée / Catégorie d'ouvrage / ← Niveau d'exigence	Type d'environnement ↓	
• P _{eau} < 9 • K _{gaz} < 10	• P _{eau} < 12 • K _{gaz} < 100	• P _{eau} < 14 ⁽⁶⁾	• P _{eau} < 16	• P _{eau} < 16	Sec et très sec (HR<65%) ou humide en permanence	1	Corrosion induite par carbonatation (e = 30 mm)
• P _{eau} < 9 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 12 • K _{gaz} < 100	• P _{eau} < 14 ⁽⁶⁾	• P _{eau} < 16	• P _{eau} < 16	Humide (HR>80%)	2	
• P _{eau} < 9 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 9 • K _{gaz} < 10 ⁽⁴⁾	• P _{eau} < 12 ⁽⁷⁾ • K _{gaz} < 100 ⁽⁸⁾	• P _{eau} < 14 ⁽⁵⁾	• P _{eau} < 15	Modérément humide (65<HR<80%)	3	
• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 1 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 9 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 12 ⁽⁷⁾ • K _{liq} < 0,1 ⁽⁹⁾	• P _{eau} < 14 ⁽⁶⁾	• P _{eau} < 16	Cycles fréquents d'humidification-séchage	4	
• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 10 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 12 • D _{app(mig)} < 20 • K _{liq} < 0,1 ⁽³⁾	• P _{eau} < 14	• P _{eau} < 15	• P _{eau} < 16	5.1 [Cl] faible ⁽¹⁾	5	Exposition aux sels marins ou de déverglaçage
• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 1 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 1 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 11 • D _{app(mig)} < 2 • K _{liq} < 0,1 ⁽³⁾	• P _{eau} < 11	• P _{eau} < 14	5.2 [Cl] forte ⁽²⁾		
• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 1	• P _{eau} < 12 • D _{app(mig)} < 5	• P _{eau} < 13 • D _{app(mig)} < 7	• P _{eau} < 13	• P _{eau} < 15	Immersion dans l'eau contenant des chlorures	6	Corrosion induite par les chlorures (e = 50 mm)
• P _{eau} < 9 • D _{app(mig)} < 1 • K _{gaz} < 10 • k _{liq} < 0,01	• P _{eau} < 10 • D _{app(mig)} < 2 • K _{gaz} < 100 • k _{liq} < 0,05	• P _{eau} < 11 • D _{app(mig)} < 3 • K _{liq} < 0,1 ⁽³⁾	• P _{eau} < 11	• P _{eau} < 14	Zone de marnage	7	

⁽¹⁾ : concentration en chlorures libres à la surface $c_s \leq 10 \text{ g.L}^{-1}$

⁽²⁾ : concentration en chlorures libres à la surface $c_s \geq 100 \text{ g.L}^{-1}$

⁽³⁾ : alternative : $K_{\text{gaz}} < 100 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$

⁽⁴⁾ : alternative : $k_{\text{liq}} < 0,01 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$

⁽⁵⁾ : alternative : $P < 15 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$

⁽⁶⁾ : alternative : $P < 16 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$

⁽⁷⁾ : alternative : $P < 14 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$

⁽⁸⁾ : alternative : $K_{\text{gaz}} < 300 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$

⁽⁹⁾ : alternatives : 1) $K_{\text{gaz}} < 100 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$

2) $K_{\text{gaz}} < 300 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$

	Durabilité potentielle faible
	Durabilité potentielle moyenne
	Durabilité potentielle élevée
	Durabilité potentielle très élevée

2. Impact de la présence de chlorures dans les matrices cimentaires

Les chlorures peuvent être présents depuis deux origines au sein des bétons. Du fait d'une exposition extérieure (environnement marin, sel de déverglaçage), les chlorures vont pénétrer progressivement depuis la surface du béton jusqu'à atteindre l'armature. Le déplacement des chlorures au sein de la matrice cimentaire peut se faire par diffusion, migration ou convection selon l'exposition, la nature et la saturation du béton.

Les chlorures peuvent également être intégrés directement au moment du gâchage et donc se retrouver uniformément au sein de la matrice dès le jeune âge. Dans la littérature, la présence de chlorures est généralement abordée du point de vue d'une exposition extérieure car c'est la situation habituellement rencontrée. Or dans le cadre de cette thèse les chlorures sont internes et présents dès le gâchage. Il existe un risque de corrosion lié à la présence de chlorures au contact d'armatures dans le béton armé. Avant d'étudier les interactions possibles avec la matrice cimentaire, les aspects normatifs liés à la présence de chlorures sont rappelés.

2.1. Aspects normatifs liés à la présence de chlorures

L'utilisation des chlorures dans les matériaux cimentaires est soumise à une norme. Comme le présente le Tableau 3, la teneur maximale autorisée en chlorures pour des bétons armés est de 0,4% par rapport à la masse de ciment. Si le ciment utilisé contient des laitiers de haut fourneau (CEM III), la teneur est augmentée jusqu'à 0,65% de chlorures par rapport à la masse de ciment [Afnor - EN 206/CN, 2012].

Tableau 3 - Teneur maximale en chlorures dans les bétons en fonction de leur utilisation (la zone grisée est une exception française ajoutée par l'annexe nationale EN 206/CN) [Afnor, 2012]

Utilisation du béton	Classe de chlorures ^{a)}	Teneur maximale en Cl ⁻ rapportée à la masse de ciment ^{b)}
Ne contenant ni armatures en acier ni pièces métalliques noyées (à l'exception des pièces de levage résistant à la corrosion).	Cl 1,0	1,0 %
Contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées et formulé avec un CEM III	Cl 0,65	0,65 %
Contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées	Cl 0,20	0,20 %
	Cl 0,40	0,40 %
Contenant des armatures de précontrainte en acier	Cl 0,10	0,10 %
	Cl 0,20	0,20 %

2.2. Réactions avec les hydrates présents : capacité de fixation des ions chlorures

Les chlorures peuvent être présents sous deux formes au sein de la matrice cimentaire :

- Liés chimiquement ou physiquement à des hydrates ;
- Libres, sous forme d’ions dans la solution interstitielle.

Seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépassivation et de corrosion des armatures [Baron, 1992 ; Kayali, 2012 ; Baroghel-Bouny, 2008]. Il est donc favorable d’optimiser la capacité de fixation physique/chimique des chlorures par les hydrates. Ainsi, la capacité de fixation des ions chlorures est responsable de la meilleure protection contre la corrosion des armatures des mélanges contenant des laitiers [Kayali, 2012].

Dans le cas de liaison chimique, les chlorures se fixent par substitution à d’autres atomes principalement au sein des AFm [Florea, 2012 ; Zibara, 2001] pour former des sels de Friedel (chloroaluminates de calcium, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) ou sels de Kuzel ($C_3A \cdot \frac{1}{2}CaCl_2 \cdot \frac{1}{2}CaSO_4 \cdot 10H_2O$) [Florea, 2012 ; Zibara, 2001] en fonction de la concentration en chlorures [Zibara 2001 ; Thomas, 2012]. Les AFm possèdent une structure cristalline en feuillets dans lesquels les anions sulfates sont très mobiles et peuvent facilement être substitués par d’autres anions tel que Cl^- et également OH^- et CO_3^{2-} [Emanuelson et al., cité par Vu, 2011].

Dans le cas de liaison physique, les chlorures peuvent être adsorbés sur la surface des C-S-H, grâce à leur grande surface spécifique [Florea, 2012], ou sur l’hydrotalcite [Kayali, 2012 ; Luo, 2003]. Les sels de Friedel possèdent également une capacité d’adsorption physique d’autres chlorures [Florea, 2012 ; Elakneswaran, 2009].

Toutefois, il est important de souligner que les chlorures liés le sont à un instant donné et qu’une partie peuvent être libérés en cas de diminution de la concentration en chlorures libres [Tang et Nilsson, 1993], ou encore lors de destructuration partielle ou totale des hydrates telle que la carbonatation [Yuan, 2009 ; Ann, 2007]. Les chlorures liés constituent alors un réservoir à chlorures libres.

La capacité d’un ciment portland à fixer des chlorures par liaison chimique serait déterminée par la concentration en C_3A et C_4AF du liant [Baroghel-Bouny, 2008]. Or, dans les mélanges contenant des laitiers, la quantité est réduite par effet de dilution. Toutefois, la composition chimique des laitiers contient plus d’aluminium, ce qui contrebalance cette dilution et permet une meilleure fixation des chlorures par liaison chimique [Dhir, 1996, Kayali, 2012 ; Zibara, 2001]. Comme le montre la Figure 7, plusieurs auteurs s’accordent sur le fait que la quantité de chlorures fixés dans les mélanges aux laitiers est plus importante que dans ceux qui n’en contiennent pas [Luo, 2003 ; Arya, 1990 ; Arya, 1995 ;

Byfors 1987, Angst, 2009, Dhir 1996]. On peut noter que la fixation des chlorures par les laitiers serait optimale entre 50 et 100% de substitution, dans le cas d'une exposition à des chlorures externes [Zibara, 2001].

La formation d'hydrotalcite durant l'hydratation, du fait de la richesse en magnésium et la formation de sels de Friedel due à la quantité d'aluminium, tend à expliquer la meilleure fixation des chlorures par les laitiers [Thomas, 2012 ; Dhir, 1996, Kayali, 2012 ; Zibara, 2001]. D'autres auteurs comme Arya et al. avancent que c'est la quantité de chlorures adsorbée qui est responsable de la plus grande capacité de fixation des mélanges contenant des laitiers [Arya, 1990].

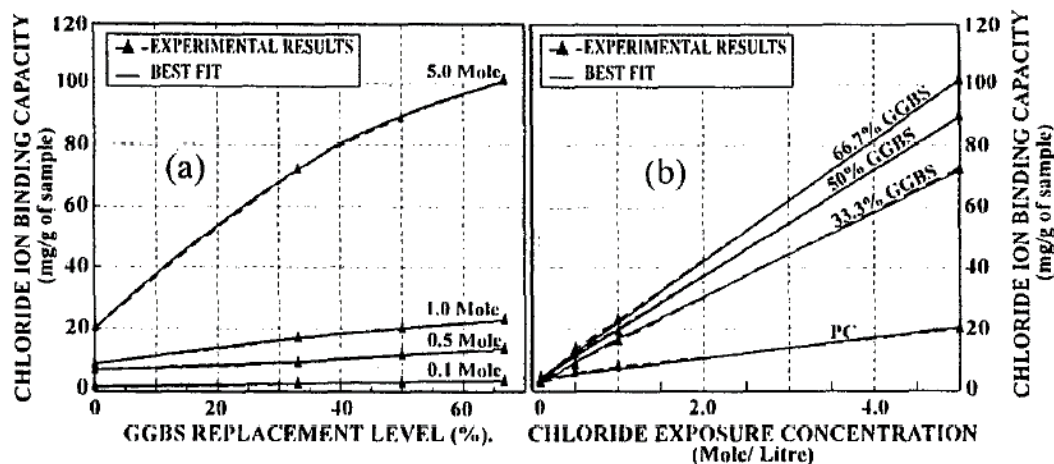


Figure 7 – Capacité de fixation des ions chlorures en fonction du taux de remplacement en GGBS et de la concentration en chlorures [Dhir, 1996]

La plus grande capacité de fixation des mélanges à base de laitier est perceptible dès 4 jours d'hydratation et la concentration en chlorure se stabilise dès 28 jours d'hydratation [Arya et Xu, 1995]. La capacité de fixation des chlorures semble plus importante dans le cas de chlorures internes qu'externes [Arya, 1990]. Enfin, la présence de sulfates semble diminuer la capacité de fixation des chlorures [Yuan, 2009 ; Zibara 2001 ; Luo, 2003 ; Uptaka et al., 2019]. Donc la plus grande capacité de fixation des laitiers pourrait provenir d'un effet de dilution des sulfates [Xu, 1997]. En effet, Xu a montré que lorsque la quantité de sulfates dans un mélange à base de laitier était augmentée à des valeurs équivalentes à celle du ciment Portland, il n'y avait plus de différence dans la capacité de fixation des chlorures [Xu, 1997].

Les sels de Friedel et l'hydrotalcite sont difficiles à distinguer l'un de l'autre par analyse DRX, car leurs pics à $11,5^\circ$ et $22,9^\circ$ se chevauchent [Khan, 2016]. Toutefois, Khan avance dans ses travaux que des analyses de 12h ont permis de les différencier. C'est ce que montre la Figure 8, où l'on distingue l'apparition des sels de Friedel en présence de chlorures comme épaulement aux pics d'hydrotalcite. Khan a également observé l'apparition d'un second pic à $22,9^\circ$ de par l'ajout de chlorures dans le mélange, preuve de l'incorporation de chlorures dans le réseau cristallisé d'hydrates [Khan, 2016].

Tritthart a étudié l’exposition de pâtes de ciment exposées à différents pH et a montré que la capacité de fixation des chlorures augmente lorsque le pH passe de 13,7 à 12,5. Cela pourrait s’expliquer par une compétition entre les ions OH^- et Cl^- [Tritthart, 1989]. L’adsorption des chlorures à la surface des C-S-H par substitution avec les ions hydroxyles pourrait être la raison des observations menées par Tritthart dans ses travaux. Cette adsorption en surface des C-S-H n’est pas immédiate et il y aurait une certaine cinétique à considérer. Ainsi, un temps caractéristique de 2.10^4 secondes (5,6h) est avancé dans la littérature [Baroghel-Bouny, 2011].

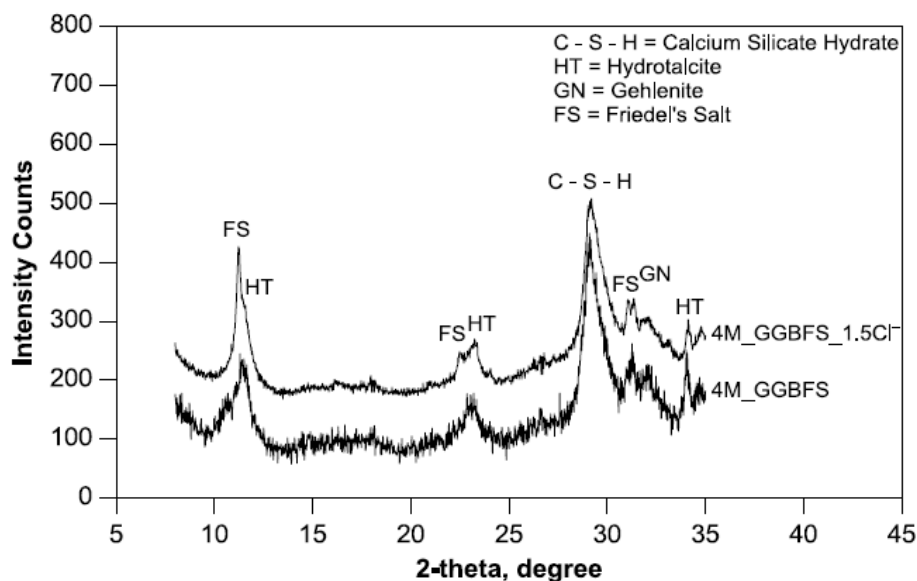


Figure 8 - Diagramme DRX de mélanges 100% laitier en présence ou non de chlorures [Khan, 2016]

2.3. Isothermes d’adsorption

La capacité de fixation des ions chlorures peut être représentée par des isothermes d’adsorption qui donnent la relation entre les chlorures libres et les chlorures liés. En effet, les chlorures ne sont jamais tous liés : il existe un équilibre entre ceux libres et ceux fixés. Cet équilibre est représenté par ces isothermes. Il existe quatre types de représentation : linéaire, Freundlich, Langmuir et B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) [Yuan, 2009 ; Tang et Nilsson, 1993]. Le Tableau 4 présente les trois premiers, qui sont ceux qui sont les plus largement représentés dans la littérature appliquée à la détermination de relations entre chlorures libres et liés. Les auteurs s’accordent sur le fait que cette relation n’est pas linéaire et donc que la première équation n’est applicable que dans certains cas très restreints [Yuan, 2009].

Tableau 4 – Isothermes d’adsorption

Nom de l’isotherme d’adsorption	Equations	Citation
Linéaire	$C_b = kC_f$ [Eq. 1]	[Yuan, 2009]
Freundlich	$C_b = \alpha C_f^\beta$ [Eq. 2]	[Yuan, 2009 ; Thomas, 2012 ; Tang et Nilsson, 1993]
Langmuir	$C_b = \frac{\alpha C_f}{(1 + \beta C_f)}$ [Eq. 3]	[Yuan, 2009 ; Thomas, 2012 ; Tang et Nilsson, 1993]

Avec :

C_b « bound chlorides », la concentration en chlorures liés, généralement exprimée en mg de Cl⁻ par g de matériau ;

C_f « free chlorides », la concentration en chlorures libres, généralement exprimée en mg de Cl⁻ par litre de solution interstitielle ou encore en M (mol/L) ;

k, α, β , les paramètres de calages des différentes équations.

Tang et Nilsson montrent que l’isotherme de Langmuir est plus pertinent pour des concentrations inférieures à 0,05 M, alors que celui de Freundlich sera plus pertinent pour des concentrations entre 0,01 et 1M [Tang et Nilsson, 1993 ; Yuan, 2009]. Deby utilise, dans ses travaux de thèse [Deby, 2008], un isotherme de Langmuir corrigé par une fonction puissance de type Freundlich, définie par Hirao, pour exprimer les isothermes (équation [Eq. 4]) [Hirao et al.,2005] :

$$C_b = 0,62 \frac{2,65 \times c}{(1 + 2,65 \times c)} \times \frac{\%CSH}{100} + 1,38 \times c^{0,58} \times \frac{\%AFm}{100} \quad [Eq. 4]$$

Avec :

C_b « bound chlorides », la concentration en chlorures liés, en mg de Cl⁻ par g de ciment ;

c , la concentration en chlorures libres (en mol/litre)

Les isothermes de fixation des ions chlorures obtenus sur hydrates synthétisés dans les travaux de Hirao sont présentés à la Figure 9. Les chlorures libres ne sont jamais tous liés : un équilibre s’établit entre chlorures libres et chlorures fixés.

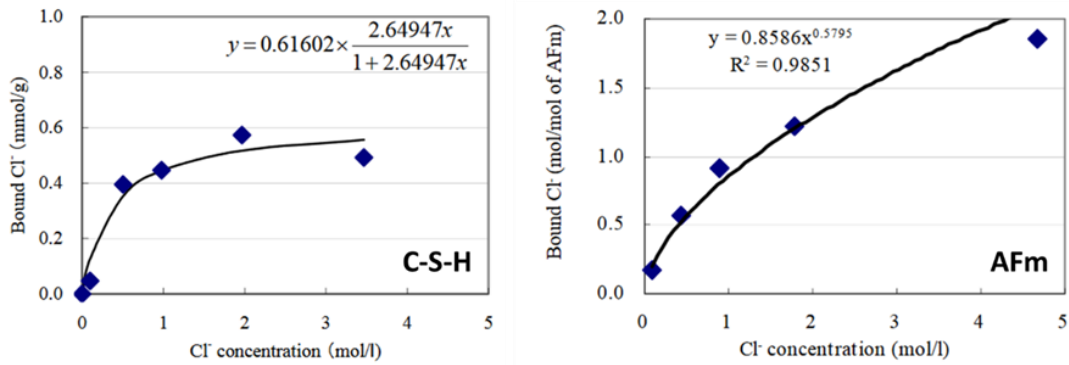


Figure 9 - Isothermes d'adsorption des ions chlorures pour les CSH et les AFm [Hirao et al., 2005]

Florea et Brouwers ont travaillé sur la répartition des chlorures fixés dans des matrices contenant du 0 à 50% de laitier. La répartition d’une formule à base de 40% de laitier est calculée (Figure 10) [Florea et Brouwers, 2014]. Elle présente une fixation relativement plus importante autour de 60% dans les C-A-S-H et 40% dans les AFm. La quantité fixée dans les AFm est plus importante pour la partie laitier (C^{sl}) que la partie OPC (C^{OPC}). Concernant l’adsorption physique dans les C-A-S-H c’est le contraire.

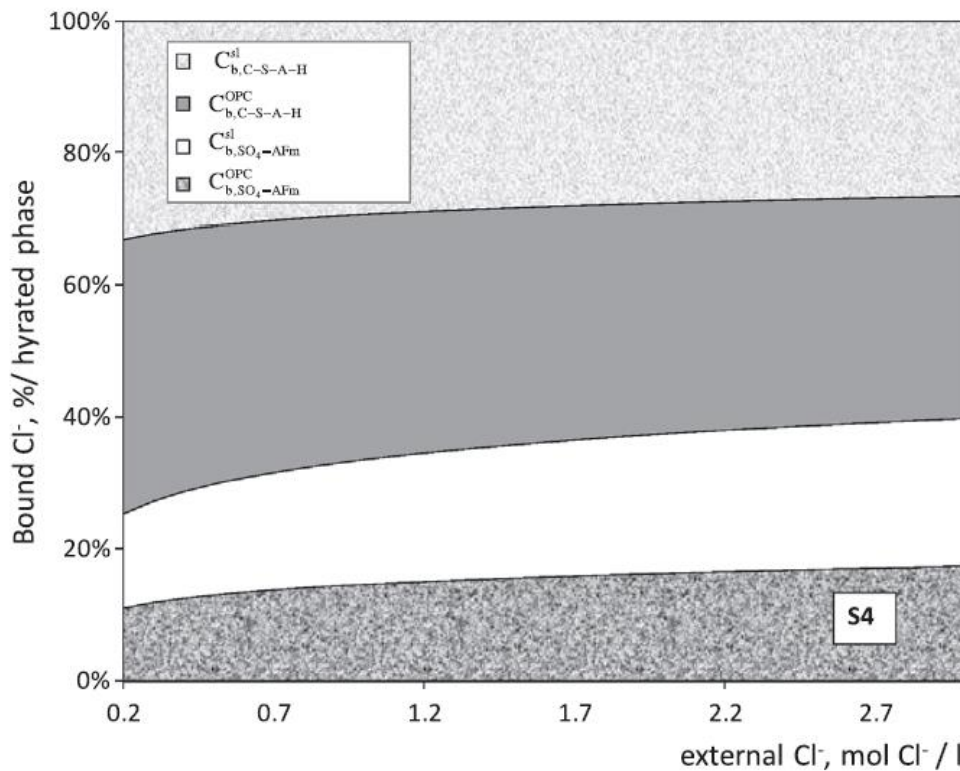


Figure 10 - Répartition des chlorures liés calculée pour une formule contenant 40% de laitier [Florea et Brouwers, 2014]

3. Corrosion en présence de chlorures

Deux aspects régissent la corrosion : la thermodynamique, qui traduit les réactions chimiques qui peuvent se produire, et la cinétique, qui précise la vitesse à laquelle elles vont se dérouler. Dans l’étude du phénomène de corrosion des armatures dans le béton armé, on s’intéresse à la corrosion en milieu aqueux, encore appelée corrosion électrochimique. En effet, les réactions chimiques d’oxydo-réduction, qui se déroulent à l’interface entre l’acier et la solution interstitielle du béton, sont couplées à un transfert d’électrons au sein de l’armature.

Cette section est consacrée dans un premier temps à présenter les notions de base sur la corrosion permettant de comprendre pourquoi cette pathologie présente un danger pour le béton. Puis, la thermodynamique et la cinétique de la corrosion électrochimique est présentée afin de pouvoir appréhender facilement les essais réalisés dans le cadre de cette thèse. Enfin, les mécanismes de corrosion en présence de chlorures sont exposés ainsi que les valeurs seuils couramment définies dans la littérature.

3.1. Notions de base sur la corrosion

Le principal problème provoqué par la corrosion des aciers dans le béton est que les produits de corrosion (rouille) qui se forment sont plus volumineux que les réactifs desquels ils sont issus (Figure 11). Cela provoque la fissuration du béton et donc une perte de résistance des structures affectées, pouvant aller jusqu’à la ruine de l’ouvrage.

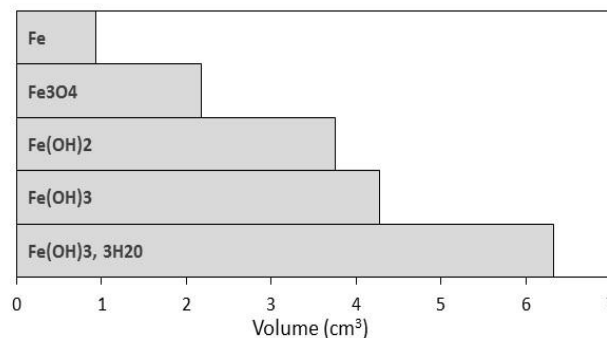


Figure 11 - Augmentation de volume des produits de corrosion du fer [inspiré par Baroghel-Bouny, 2008]

Les réactions de corrosion sont des réactions d’oxydo-réduction. Il y a donc d’une part des réactions d’oxydation du fer qui se déroulent au niveau de l’anode et d’autre part, les réactions de réduction du dioxygène qui se déroulent à la cathode. Anode et cathode forment ensemble une chaîne réactionnelle où se déroule la corrosion. Les électrons circulent (courant) entre l’anode et la cathode au sein de l’armature en acier, alors que les ions échangés dans les réactions d’oxydo-réduction circulent au sein de la solution interstitielle proche de l’armature. Le tout forme une pile galvanique, comme présenté à la Figure 12. Le fait que ces réactions se déroulent à une interface métal/solution est la raison

pour laquelle on ne peut simplement appliquer la loi d’Ohm (applicable uniquement dans le métal) à ce système et nécessite l’utilisation d’une autre équation : celle de Butler-Volmer. Elle fait intervenir plusieurs paramètres, notamment le potentiel et le courant dont les définitions vont être présentées dans les parties 3.2.2. et 3.3.1 avant de s’intéresser à l’équation de Butler-Volmer.

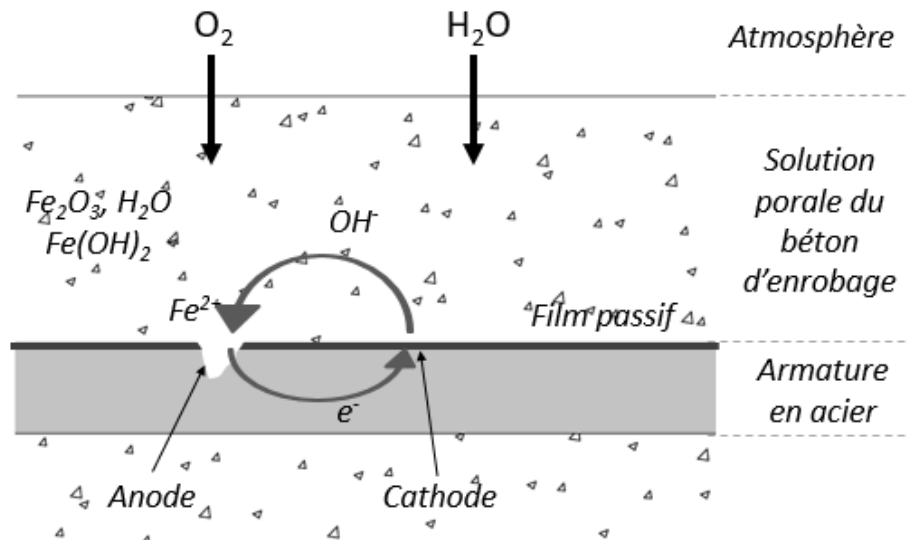


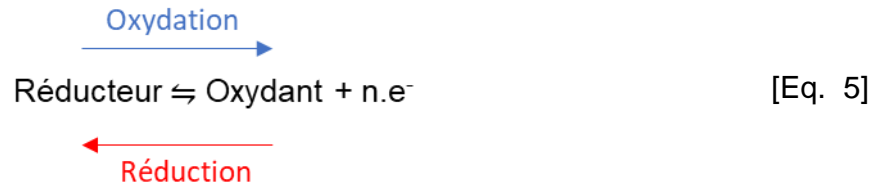
Figure 12 - Schéma réactionnel général de la corrosion [inspiré par Baroghel-Bouny, 2008] (circulation des électrons « e » dans l'armature et mouvement d'ions dans la solution interstitielle)

3.2. Notion de thermodynamique de la corrosion électrochimique

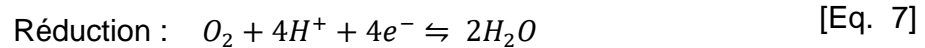
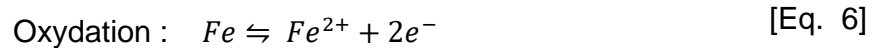
Les armatures utilisées en béton armé sont en acier, un alliage métallique constitué à plus de 98% de fer (le reste étant du carbone). Un métal s’obtient par fusion de matériaux suivi d’un refroidissement rapide (trempe). Ce violent écart de température fige les molécules dans leur état et est responsable de la non-stabilité thermodynamique des métaux. En effet, l’état stable du fer est sous forme d’oxydes. La corrosion est donc un ensemble de réactions qui permet naturellement au métal de passer à son état thermodynamique stable.

3.2.1. Réactions d’oxydo-réductions appliquées au fer

Les réactions chimiques associées au phénomène de corrosion sont des réactions d’oxydo-réduction. Le sens d’une réaction détermine son appellation. Comme le présente l’équation [Eq. 5], une réaction d’oxydation produit des électrons alors qu’une réaction de réduction consomme des électrons [François, Raoul, Deby, 2018]. La corrosion fait intervenir deux réactions couplées l’une à l’autre. La réaction d’oxydation produit des électrons, qui sont consommés par la réaction de réduction.

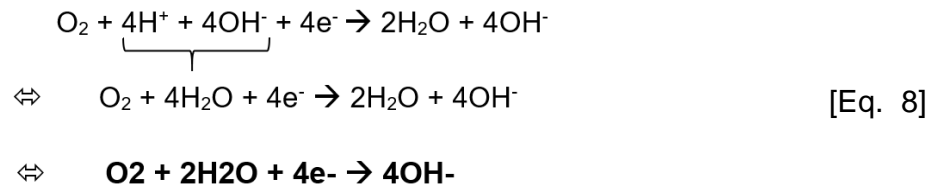


Par exemple, si l'on s'intéresse aux couples redox Fe^{2+}/Fe et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, la réaction d'oxydation consomme le métal pour former des ions ferreux et des électrons (Equation 6). La réaction de réduction utilise les électrons, du dioxygène et des ions H^+ pour former de l'eau (Equation 7).

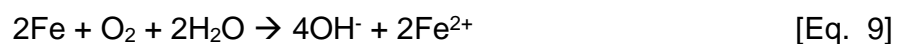


Dans le cas de la corrosion des armatures en acier dans du béton, la réduction du dioxygène se fait en milieu basique. En effet, le pH de la solution interstitielle d'un béton sain étant basique, il y a donc une quantité importante d'ions OH^- .

Il faut donc tenir compte de la présence des ions OH^- dans l'écriture de l'équation de réduction (Eq. 8). Cela permet de mettre en évidence que la réaction ne fait plus intervenir d'ions H^+ mais bien de l'eau et du dioxygène dans les réactifs pour former des ions hydroxydes.



Si l'on combine l'équation d'oxydation (Equation 6) avec cette équation de réduction (Eq. 8), on obtient l'équation d'oxydoréduction résultante (Equation 9). Elle signifie que du fer solide est consommé en présence de dioxygène et d'eau pour former des ions hydroxydes ainsi que des ions ferreux. Il y a donc bien attaque d'une barre d'armature et production de produit de corrosion.



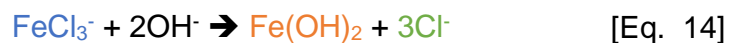
Les ions ferreux (Fe^{2+}) forment ensuite, à leur tour d'autres produits de corrosion (hydroxydes et oxydes de fer), plus volumineux comme évoqué précédemment, selon l'enchaînement réactionnel présenté aux équations 10 à 12. Il se fait par consommation successive des produits de corrosion précédemment formés dans un milieu basique (présence ions OH^-), d'eau et de dioxygène :



Il faut noter que les ions OH^- produits lors de la réaction de réduction sont consommés dans cet enchaînement réactionnel conduisant à la formation de produits de corrosion.

3.2.2. Mécanismes de la corrosion en présence de chlorures

La présence de chlorures dans la matrice cimentaire modifie sensiblement les réactions précédentes. En effet, les chlorures vont dissoudre le film passif pour migrer au travers de celui-ci afin d’interagir avec l’armature selon les réactions :



Cette chaîne réactionnelle conduit à un recyclage des chlorures, qui poursuivent l’attaque de l’acier, ainsi qu’à une diminution du pH par consommation des ions hydroxydes [Baroghel-Bouny, 2008]. Les ions négatifs migrent à l’anode et les ions positifs vers la cathode [Gulikers, 2005].

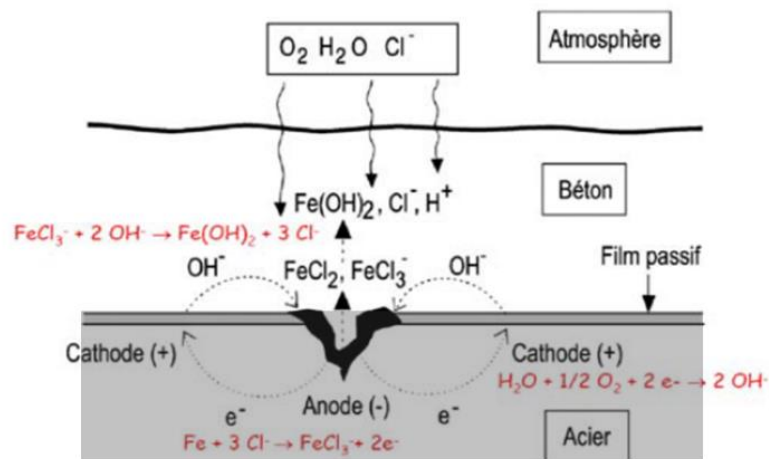


Figure 13 - Corrosion en présence de chlorures [Duval, 1992]

3.3.3. Equation de Nernst

A chaque équation d’oxydo-réduction peut être associé un potentiel E (en Volts). Il représente la force qui détermine le sens de réaction des espèces chimiques entre elles. Le potentiel est toujours mesuré par rapport à une électrode de référence (on compare le potentiel à un autre potentiel considéré comme référence). S’il est négatif, alors le couple d’oxydo-réduction est dit réducteur, s’il est positif le couple est dit oxydant. Le potentiel des couples redox est régi par l’équation de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Oxydant}]^a}{[\text{Réducteur}]^b} \quad [\text{Eq. 15}]$$

Avec :

E^0 , le potentiel standard du couple redox. Il correspond à la mesure du potentiel à 1bar, 25°C, et par rapport à l'électrode de réf H⁺/H₂, dont le potentiel est arbitrairement fixé à 0. Couramment les essais sont réalisés avec une électrode au calomel saturé dont le potentiel standard $E_0 = 0,2412$ V. Cela signifie que si l'on mesure un potentiel de 0V par rapport à cette électrode, on mesurerait un potentiel de 0,2412 V par rapport à l'électrode de référence H⁺/H₂.

R , la constante des gaz parfaits soit 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T , la température lors de l'essai en Kelvin

z , le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (dans le cas du couple Fe²⁺/Fe, n=2)

F , le nombre de Faraday, soit 96500 C/mol

$[\text{Oxydant}]$ et **$[\text{Réducteur}]$** , les concentrations de l'oxydant et du réducteur en solution, en mol.L⁻¹.

a et **b** , les coefficients stœchiométriques des espèces chimiques (égaux à 1 dans le cas du couple Fe²⁺/Fe).

Les potentiels standards E^0 des couples redox peuvent être classés par rapport au potentiel de l'électrode H⁺/H₂ afin de déterminer dans quel sens une réaction se déroulera préférentiellement à une autre (Tableau 5), il s'agit notamment du principe de la protection cathodique, qui ne fait pas l'objet de cette thèse. Dans le cas présent, le potentiel standard de l'équation O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻ est de +0,4 V. Ce potentiel est supérieur à celui du couple Fe²⁺/Fe (-0,44 V). Dans le système couplé de ces deux équations on sait donc, grâce à l'équation de Nernst, que les réactions se dérouleront dans le sens d'oxydation de fer et de réduction du dioxygène.

Tableau 5 - Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène
[Cefracor, Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion]

Équilibres	Eo à 25° C (Volts)
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^-$	+ 1,5
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-$	+ 1,188
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,799
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$	+ 0,796
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	+ 0,337
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2e^-$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	- 0,126
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$	- 0,136
$Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e^-$	- 0,20
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	- 0,257
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,440
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^-$	- 0,74
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,763
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$	- 1,66

3.3.4. Diagramme de Pourbaix

Les réactions conduisant à la formation d’oxydes en milieu aqueux sont souvent dépendantes du pH de la solution. Ainsi, en fonction des potentiels mesurés par l’équation de Nernst, Pourbaix a tracé des diagrammes éponymes encore appelés diagrammes potentiel-pH, dont un exemple est présenté en Figure 14 pour le cas du fer. Les diagrammes de Pourbaix sont basés exclusivement sur les aspects thermodynamiques et n’indiquent que les réactions chimiques possibles sans indiquer leur vitesse, qui est le rôle de la cinétique électrochimique qui est abordée dans la partie suivante.

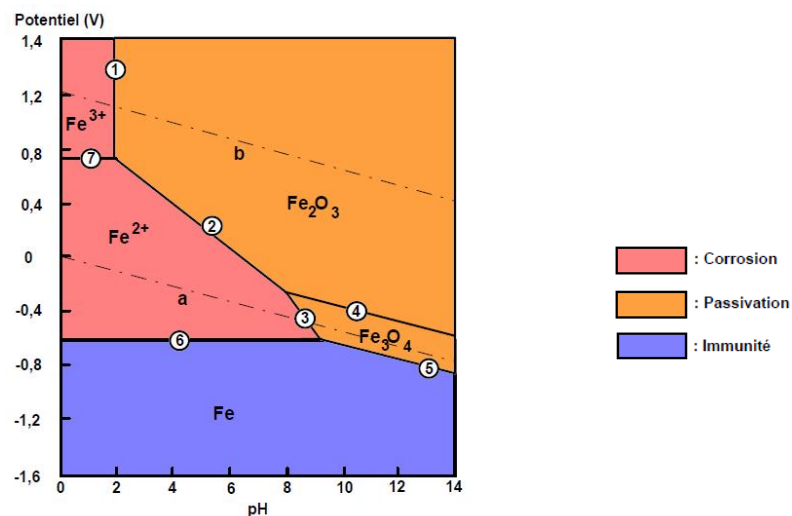


Figure 14 - Diagramme de Pourbaix simplifié du fer
[Cefracor, d'après Pourbaix, 1963]

Ce diagramme met en évidence plusieurs domaines de stabilité du fer, de ses oxydes et des ions : zone d'immunité, zone de passivité et zone de corrosion, respectivement. Les droites en pointillés délimitent le domaine de stabilité de l'eau [Baroghel-Bouny, 2008]. Dans un béton sain à pH élevé, une armature se trouve soit sous forme non corrodée (Fe), soit sous forme d'oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 qui forment une fine couche passive à la surface de l'acier (passivation) réduisant la vitesse de corrosion à un niveau négligeable [Baroghel-Bouny, 2008].

3.3. Cinétique de corrosion

Bien que la thermodynamique dicte les réactions chimiques qui se produisent, c'est bien la cinétique qui permet d'expliquer si ces réactions se produiront suffisamment vite pour qu'elles puissent être délétères au béton vis-à-vis de la durée de vie de l'ouvrage.

Il y a deux paramètres à prendre en compte dans la cinétique de corrosion électrochimique : celle du transfert de charges et celle du transfert de matière. Le transfert de matière a lieu dans la solution interstitielle, il s'agit du déplacement d'ions. Le transfert de charges correspond au déplacement d'électrons dans l'armature. L'équation qui regroupe ces aspects est l'équation de Butler-Volmer.

3.3.1. Equation de Butler-Volmer

Cette équation introduit le courant (mesuré en Ampère) qui correspond à la vitesse de réaction d'oxydo-réduction (le nombre d'électrons par seconde, plus exactement 1 ampère = 1 Coulomb / seconde avec le coulomb correspondant à une charge électrique). En l'absence de courant, un système est à l'équilibre et donc si un courant circule, c'est qu'il est en train d'évoluer et donc que des réactions électrochimiques se produisent. L'équation de Butler-Volmer s'exprime selon l'équation [Eq. 16] :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right] \quad [Eq. 16]$$

Avec :

i , la densité de courant local, en A/m^2

i_{corr} , la densité de courant à l'équilibre, donc quand le potentiel est égale à E_{corr}

$E - E_{corr}$, l'écart entre le potentiel d'équilibre E_{corr} et le potentiel appliqué (surtension). E_{corr} correspond au potentiel de corrosion (quand $i=0$) équivalent au potentiel libre (E_0) déterminé en l'absence de courant ($i=0$)

β_a et β_c les coefficient de Tafel anodique et cathodique qui caractérisent les réactions se déroulant respectivement à l'anode (réactions d'oxydation du fer) et à la cathode (réduction du dioxygène).

Les coefficients de Tafel anodique et cathodique sont définis par les équations 17 et 18 :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad [\text{Eq. 17}]$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \quad [\text{Eq. 18}]$$

Avec,

R, la constante des gaz parfaits soit 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T, la température lors de l'essai en Kelvin

z, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (par exemple dans le cas du couple Fe²⁺/Fe, n=2)

F, le nombre de Faraday soit 96500 C/mol

α, coefficient de transfert de charges (théoriquement compris entre 0 et 1), qui est relié à la quantité d'électrons échangé par le couple d'oxydoréduction

L'équation de Butler-Volmer traduit la somme algébrique des deux équations ([Eq. 19] et [Eq. 20]) des **densités de courant anodique** et **cathodique**. Afin de comprendre cette sommation, une représentation graphique des densités de courant est proposée (Figure 15). Cette courbe est appelée courbe de polarisation, et représente le courant en fonction du potentiel. Si le potentiel (E) est déplacé du potentiel d'équilibre (E_{corr}), le système présente une valeur de densité de courant (i) non-nulle. Cette densité de courant est la somme de la densité de courant anodique (i_a), correspondant à la cinétique d'oxydation du fer à l'anode, et de la densité de courant cathodique (i_c), correspondant à la cinétique de réaction de la réduction du dioxygène. La somme de ces cinétiques donne celle du système global couplé d'oxydoréduction et correspond à la représentation graphique de l'équation de Butler-Volmer.

$$i_a = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) \right] \quad [\text{Eq. 19}]$$

$$i_c = i_{corr} \left[-\exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right] \quad [\text{Eq. 20}]$$

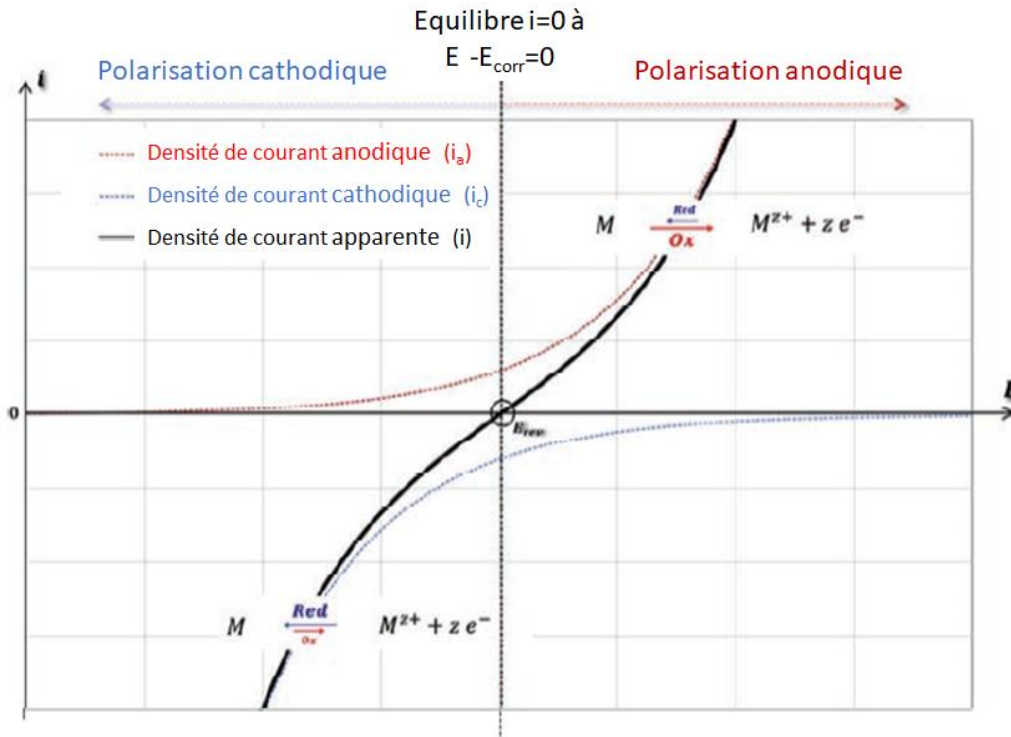


Figure 15 – Courbe de polarisation cumulée (en noir) à partir de la somme de la courbe anodique (en rouge) et de la courbe cathodique (en bleu)

La densité de courant (i) est égale à la somme des densités de courant anodique (i_a) et cathodique (i_c). A l'équilibre soit quand $E - E_{corr} = 0$, $i = 0$ mais $i_{corr} \neq 0$. En effet, les densités de courant anodique et cathodique sont égales en valeur absolue mais opposées ([Eq. 21]).

$$i_{corr} = i_a + i_c = 0 \Leftrightarrow i_a = -i_c \quad [\text{Eq. 21}]$$

L'équation de Butler-Volmer permet donc de caractériser la cinétique d'un système couplé de deux équations d'oxydoréduction telle que celles intervenant dans la corrosion de l'acier dans le béton. Elle considère un état uniforme de l'interface acier-béton. Il y a donc deux variables i et E et quatre paramètres E_{corr} , i_{corr} , β_a et β_c . L'essai Tafel est un essai électrochimique pertinent pour caractériser l'interface acier/béton car il permet de tracer expérimentalement les courbes de polarisation correspondant à l'équation de Butler-Volmer [McCafferty, 2005].

3.3.2 Considérations relatives à l'essai de polarisation (essai de Tafel)

D'après Sohail, l'utilisation de cet essai doit rester limitée de par sa nature destructive [Sohail, 2013]. En effet, si la tension appliquée est trop importante, ou l'est de façon trop prolongée, l'interface chimique acier/béton sera modifiée de façon trop importante pour permettre de réaliser des essais ultérieurs sur cette éprouvette. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la gamme de potentiel à investiguer et ont retenu une polarisation de $\pm 200\text{mV}$ autour de la valeur du potentiel de corrosion [Alonso, 2002 ; Chang, 2008].

De plus, la vitesse de balayage en potentiel est importante. Elle doit être suffisamment rapide pour ne pas trop perturber l'interface et suffisamment lente pour ne pas générer une distorsion de la valeur en courant [Zhang, 2009].

Afin d'éviter ces désagréments, la polarisation doit être effectuée séparément pour la partie cathodique et anodique et en choisissant une vitesse de balayage de 0,3mV/s [Zhang, 2009]. Des écarts entre la valeur de potentiel libre (mesuré avant essai) et la valeur de E_{corr} sont observés expérimentalement. Pour la mesure de la branche anodique, le potentiel E_{corr} trouvé est plus négatif que le potentiel libre, alors que pour la branche cathodique, le potentiel E_{corr} trouvé est plus positif que le potentiel libre [Zhang, 2009].

i_{corr} étant le croisement des 2 droites de Tafel et de la valeur du potentiel de corrosion, on peut en fait utiliser une seule des droites pour le déterminer. Dans ce cas, il faut préférer choisir la droite donnant la plus faible valeur de courant de corrosion car c'est celle-ci qui imposera la vitesse globale au système.

3.4. Critères d'amorçage de la corrosion par les chlorures / notion de seuil

Le critère peut avoir plusieurs définitions. On peut le considérer du point de vue chimique comme étant une concentration en chlorures à partir de laquelle l'acier corrode. On peut également établir un état électrochimique correspondant à une situation probable de corrosion ou à une densité de courant suffisamment importante. Enfin, on peut aussi relier l'amorçage à l'état physique de l'interface et notamment la quantité de vides présents.

3.4.1. Concentration seuil en chlorures

Ce critère correspond à la valeur en chlorures à partir de laquelle la corrosion s'amorce (dépassivation des barres d'armatures) comme le montre la Figure 16. La valeur seuil en chlorures qui provoque l'amorçage de la corrosion n'est pas clairement explicite dans la littérature. Angst, au travers de sa large synthèse sur le sujet, n'a clairement pas pu détacher de valeur caractéristique [Angst, 2009]. La valeur de 0,4% de chlorures par rapport à la masse de ciment est toutefois avancée et retenue normativement comme seuil d'utilisation en présence d'armatures [Cyr, 2013 citant Baroghel-Bouny, 2008].

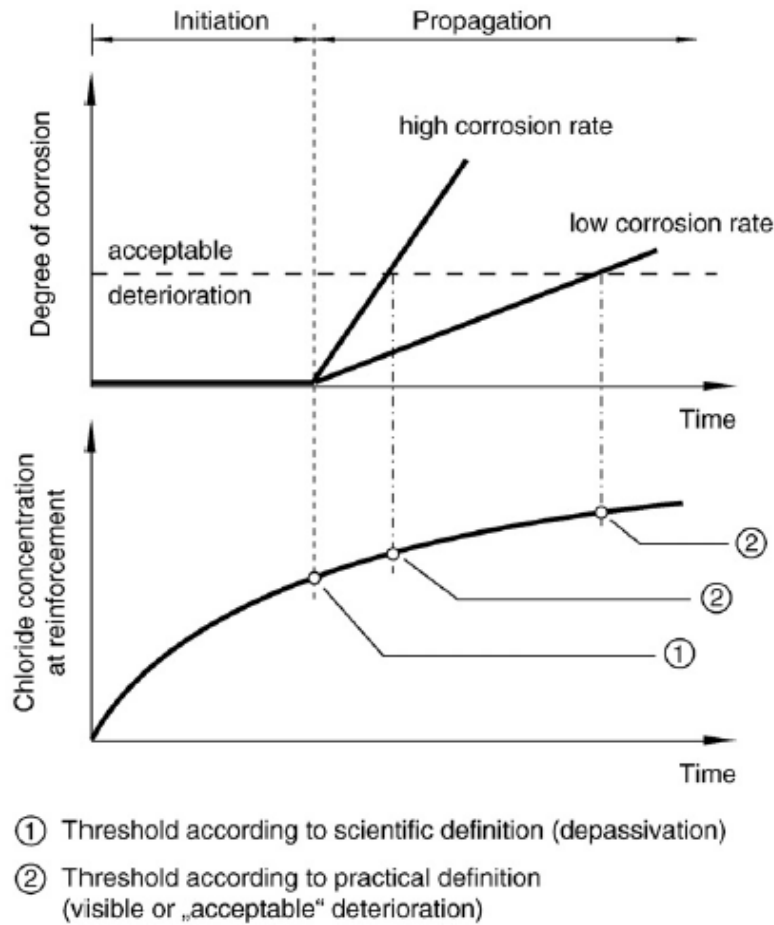


Figure 16 - Critères de dépassement schématique en fonction de la concentration en chlorures [Angst et al., 2009]

Certains auteurs avancent que la présence de laitier permet d'augmenter la valeur de chlorures internes minimale pour initier de la corrosion (Figure 17) [Ann, 2009 ; Shiesl et Breit, 1993, cité par Angst 2009].

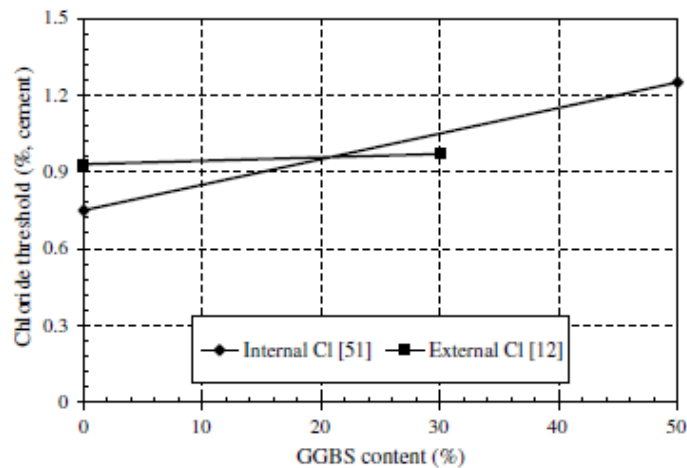


Figure 17 - Valeur seuil en chlorures par rapport à la quantité de laitier de haut-fourneau [Ann, 2009]

Le critère d’amorçage de la corrosion (Eq. 22) encore très utilisé est le critère de Hausman de 1967, prenant en compte le rapport entre la concentration en chlorures libres et en ions hydroxyles au droit des armatures [Hausman, 1967] :

$$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} \geq 0,6 \quad \text{[Eq. 22]}$$

L’augmentation de la valeur de ce rapport est reliée à une augmentation de la vitesse de corrosion [Baroghel-Bouny, 2008]. Si la valeur est comprise entre 0,6 et 1, cela signifie généralement une concentration en chlorures suffisante pour amorcer la corrosion. L’intégration de la concentration en ions OH⁻ dans ce critère permet de tenir compte de la carbonatation ou non du béton, qui se traduit par une diminution de la valeur du pH et donc des ions OH⁻. La nature des chlorures a également un impact sur le seuil d’amorçage de la corrosion. Le chlorure de calcium est de nature plus corrosive que le chlorure de sodium ou de potassium [Andrade et al., 1986 ; Hansson et al., 1985 cité par Angst et al., 2009]. Enfin, Mai-nhu, dans ses travaux de thèse, propose une probabilisation du seuil d’amorçage de la corrosion en prenant comme borne inférieure et supérieure celle déterminée dans la synthèse de Angst. Il définit ainsi une probabilité de corrosion nulle si la concentration en chlorures libres est inférieure à 40 mol/m³ de solution et égale à 100% si celle-ci dépasse 440 mol/m³ de solution [Mai-nhu, 2013]. Cette probabilité du seuil d’amorçage est définie par l’équation 23 et est représentée à la Figure 18.

$$H^{Cl^-} (\%) = 100 \cdot \exp\left(-\frac{(-[Cl^-] + [Cl^-]_{crit})^{n_2}}{[Cl^-]_{crit}}\right) \quad \text{Eq. 23} \\ \text{[Mai-nhu, 2013]}$$

Avec,

- H^{Cl^-} la probabilité de dépassivation (en %) ;
- $[Cl^-]$ la concentration en chlorures libres à étudier (en mol/m³) ;
- $[Cl^-]_{crit}$ la concentration en chlorures libres critique (en mol/m³) basé sur les travaux de Angst (2009) égale à 440 mol/m³ ;
- n_2 un coefficient de calage égal à 1,3 [Mai-nhu, 2013].

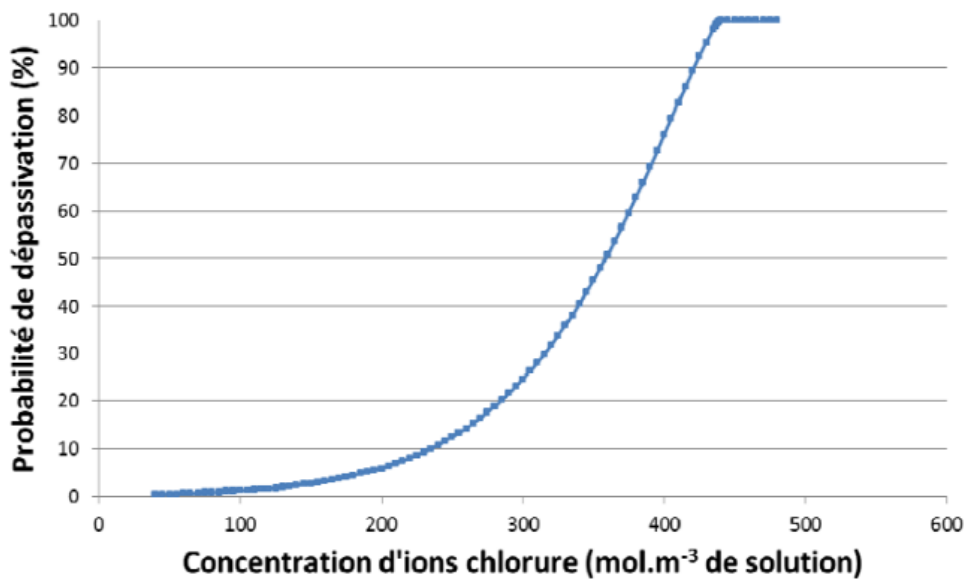


Figure 18 - Probabilisation du seuil d'amorçage de la corrosion selon une loi exponentielle [Mai-nhu, 2013]

3.4.2. Seuil électrochimique

L'impact de la présence de laitier de haut-fourneau au sein des mélanges ne fait pas consensus. Dans les mélanges GGBS/OPC, la densité de courant de corrosion est d'autant plus réduite que le taux de remplacement en laitier est important, comme le montre les travaux de Kayali sur le sujet, présentés à la Figure 19 [Kayali, 2012]. On pourrait donc penser qu'il y a une amélioration du critère d'amorçage. Pourtant, certains auteurs avancent que l'ajout de laitier tend à faire baisser la valeur du critère d'amorçage de la corrosion (Figure 20) [Song, 2010 ; Gouda et Halaka, 1970 cité par Angst, 2009]. Cette absence de consensus vient du fait des méthodes retenues pour déterminer l'amorçage de la corrosion et des différences d'états des interfaces acier/béton entre les études [Ann, 2009].

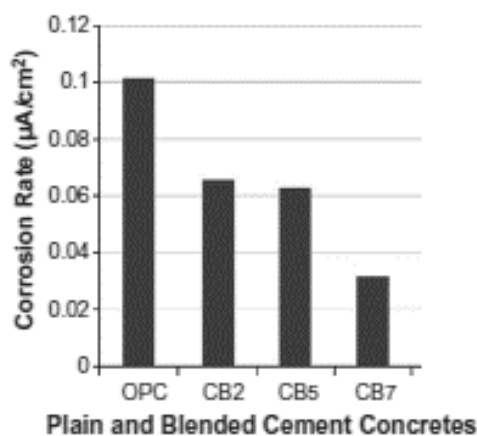


Figure 19 - Vitesse de corrosion en fonction du taux de remplacement en laitier OPC=0% ; CB2=5% ; CB5=50% ; CB7=70% GGBS [D'après Kayali, 2012]

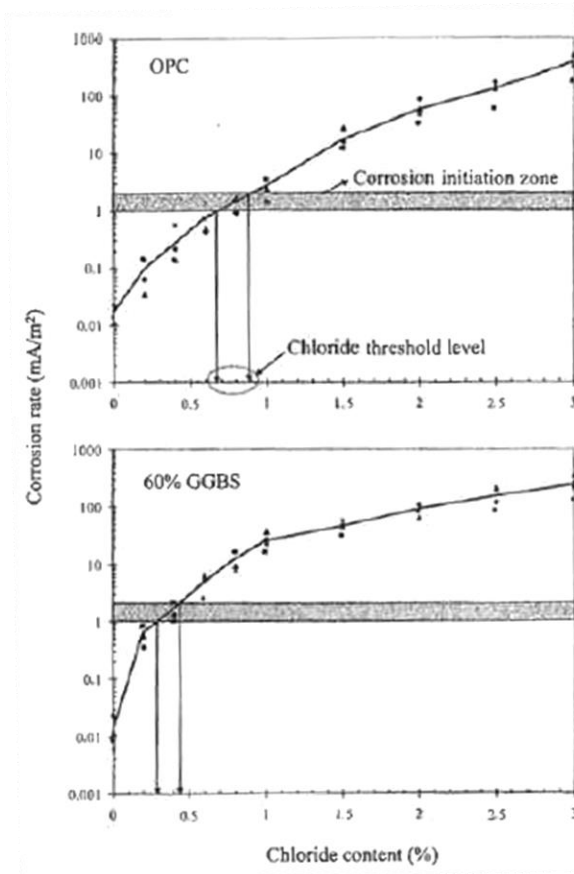


Figure 20 - Vitesse de corrosion en fonction de la teneur en chlorures [Song, 2010]

Toutefois, la densité de courant seule ne permet pas de déterminer un critère d’amorçage de la corrosion et il faut également étudier les autres paramètres tels que le potentiel de corrosion. Bertolini, dans ses travaux, s’est intéressé à ce paramètre électrochimique afin de définir des zones de corrosion (Figure 21) [Bertolini, 2004]. Il définit ainsi plusieurs plages de potentiel correspondant à des zones de passivation ou des zones de corrosion.

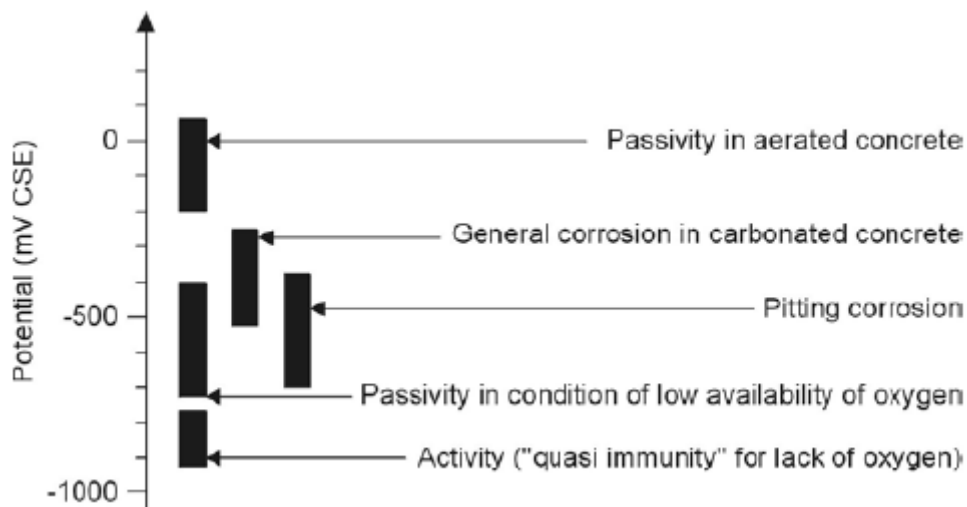


Figure 21 – Intervalle typique de potentiels pour l’acier dans le béton [Bertolini, 2004]

3.4.3. Etat physique de l'interface acier/béton

Le facteur clé du critère d'amorçage de la corrosion par les chlorures serait davantage lié à l'état physique de l'interface acier/béton en terme de vides d'air que la capacité de fixation des chlorures [Ann, 2009]. Ces vides seraient déterminants car ils présenteraient un environnement beaucoup plus favorable aux réactions électrochimiques que la matrice dense du ciment, qui limite le passage du courant entre l'anode et la cathode. Ils permettraient donc de faire diminuer la valeur seuil en chlorures nécessaire à l'amorçage de la corrosion (Figure 22). De plus, la présence de vides d'air signifie également une absence de produit d'hydratation qui aurait empêché une chute locale de pH, qui est un terrain privilégié pour la corrosion [Ann, 2009]. La présence de vides tels que des bulles au contact de l'armature a tendance à créer des zones préférentielles d'établissement de la corrosion [Ryou et Ann, 2008].

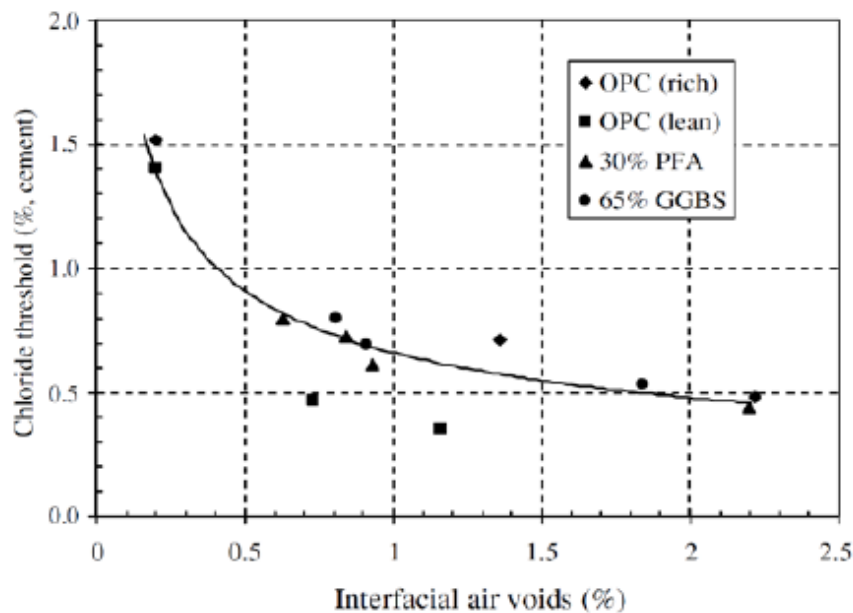


Figure 22 – Seuil en chlorures en fonction de la quantité de vides [Ann et Song, 2007]

Pour conclure, plusieurs auteurs ont essayé de définir un critère d'amorçage de la corrosion en présence de chlorures mais il n'y a pas de consensus qui se dégage dans la littérature. Toutefois, plusieurs aspects reviennent régulièrement tels que la concentration en chlorures, les paramètres électrochimiques ou encore la caractérisation physique de l'interface acier/béton. Il apparaît donc important de devoir croiser plusieurs de ces paramètres afin de garantir la caractérisation la plus complète possible.

4. Carbonatation des matrices contenant des laitiers

La carbonatation, avec la présence d’ions chlorures dans le béton, est l’une des principales causes de corrosion des armatures. Dans cette partie, les généralités sur le CO₂ et les aspects normatifs sont abordés dans un premier temps, avant d’explicitier les mécanismes de cette pathologie. Enfin, l’effet de l’ajout de laitier de haut-fourneau dans le comportement face à la carbonatation est étudié, ainsi que la stabilité des hydrates soumis à ce phénomène.

4.1. Généralités sur le CO₂ et aspects normatifs

La concentration naturelle en dioxyde de carbone dans l’air est d’environ 0,04% en fraction volumique dans un milieu rural. Toutefois, ce pourcentage moyen peut augmenter jusqu’à 0,1% dans un local mal ventilé, et se situe plus autour de 0,3 à 1% au sein des grandes agglomérations [Thiery, 2005]. Les parois des tunnels routiers, les ouvrages situés en ville, ainsi que les parkings en sous-sols sont des exemples de structures en béton soumises à un environnement particulièrement riche en CO₂ et donc à une carbonatation importante [Thiery, 2005 ; Mai-nhu, 2013].

La norme NF EN 206 classe les environnements présentant un risque de corrosion par carbonatation sous la classe XC, en fonction de l’humidité, comme le montre le Tableau 6. En effet, un béton exposé à des cycles d’humidification-séchage ou à une humidité modérée sera considéré comme présentant un risque de corrosion par carbonatation plus élevée (classe XC3 et XC4). L’humidité est un critère essentiel développé dans la partie suivante sur les mécanismes de carbonatation.

Tableau 6 - Classes d'exposition des bétons exposés à un risque de corrosion par carbonatation [NF EN 206, 2012]

XC1	Sec ou humide en permanence	Béton à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est faible. Béton submergé en permanence dans de l'eau
XC2	Humide, rarement sec	Surfaces de béton soumises au contact à long terme de l'eau. Un grand nombre de fondations
XC3	Humidité modérée	Béton à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est moyen ou élevé. Béton extérieur abrité de la pluie.
XC4	Alternance d'humidité et de séchage	Surfaces soumises au contact de l'eau, mais n'entrant pas dans la classe d'exposition XC2.

Afin de prémunir les ouvrages en béton armé de la corrosion liée à la carbonatation, il est primordial de veiller à respecter les profondeurs d’enrobage, telle que définies par l’Eurocode 2 et présentées au Tableau 7. Une classe structurale S4 est généralement recommandée pour les ouvrages dont la durée de vie est de 50 ans.

Tableau 7 - Profondeur d'enrobage recommandé en fonction de la classe structurale et de la classe d'exposition [Eurocode 2, 2005]

Classe structurale	Classes d'exposition et classes d'environnement		
	XC1	XC2, XC3	XC4
S1	10	10	15
S2	10	15	20
S3	10	20	25
S4	15	25	30
S5	20	30	35
S6	25	35	40

Il est encore nécessaire d'attendre plusieurs années en carbonatation naturelle pour parvenir à dégager des tendances. Afin de disposer d'essais réalisables dans des laps de temps plus courts, des méthodes accélérées ont été mises au point. Les pourcentages de CO₂ utilisés varient entre 50% à 1% selon les essais, mais la tendance normative vise à réduire le pourcentage de CO₂ utilisé dans ces essais accélérés autour de 3 et 1%.

Concernant les essais accélérés, il existe un essai normatif qui a été largement utilisé : le projet de norme XP P 18-458 utilisant une concentration de 50% de CO₂, bien qu'il soit considéré aujourd'hui comme surestimant la profondeur de carbonatation [Massazza, 1998, cité par Cyr, 2013]. Plusieurs essais sont donc apparus avec des teneurs en CO₂ beaucoup moins élevées. Un seul de ces essais est actuellement normalisé sur mortiers : le NF EN 13295 utilisant 1% CO₂. La FIB (fédération de l'industrie du béton), au travers de son bulletin 34, préconise l'utilisation d'enceintes à 2% de CO₂. Enfin, dans le cadre du projet national PerfDub, un essai de carbonatation accéléré est également à l'étude avec une valeur retenue à 3% de CO₂.

4.2. Mécanismes généraux

Le CO₂ naturellement présent dans l'air, sous forme gazeuse, pénètre dans le béton et se dissout dans la solution interstitielle. La présence d'eau est donc une condition nécessaire pour que les réactions, dite de carbonatation, se déroulent. Le gaz carbonique et l'eau réagissent selon la chaîne réactionnelle présentée aux équations [Eq. 24] à [Eq. 26], en fonction du pH de la solution interstitielle. Les réactions peuvent donc former 3 types de composés successifs : l'acide carbonique H₂CO₃⁻ dans un premier temps, puis l'ion hydrogencarbonate (ou bicarbonate) HCO₃⁻, et enfin l'ion carbonate CO₃²⁻. Ces différents composés ne possèdent pas les mêmes domaines de stabilité en fonction du pH comme le montre la Figure 23. Lors de la carbonatation, le pH va passer d'environ 12,5-13 à une valeur autour de 9. On peut donc considérer que la solution interstitielle du béton contient principalement la phase carbonate CO₃²⁻.

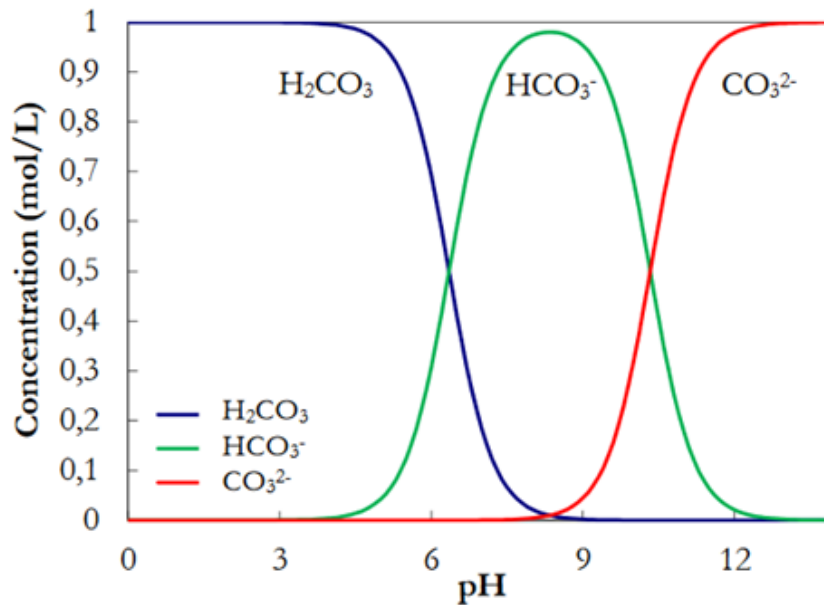
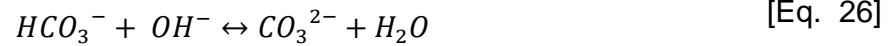


Figure 23 Spéciation du système des carbonates en fonction du pH [Auroy, 2014]

Durant la dissolution du CO₂, les réactions consomment des ions OH⁻, faisant alors baisser le pH. Afin de compenser cette baisse, certains hydrates se dissolvent rapidement. C'est le cas de la portlandite, qui se dissout selon l'équation [Eq. 27] et joue un rôle de tampon vis-à-vis du pH, par libération d'ions hydroxydes. Lorsque toute la portlandite est consommée, le pH ne pouvant plus être maintenu se met à diminuer jusqu'à une valeur autour de 9. Cette baisse du pH entraîne la dépassivation des armatures, comme le rappelle le diagramme de Pourbaix en Figure 14, et la corrosion peut alors se mettre en place. Plus la teneur en portlandite est faible dans le matériau, plus le front d'avancement du dioxyde de carbone dans la matrice se fait rapidement.

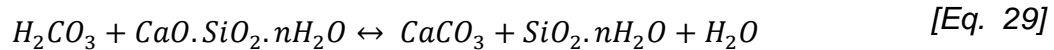


Les ions OH⁻ ainsi formés compensent ceux consommés par dissolution du CO₂ et les ions Ca²⁺ formés réagissent quant à eux avec les ions carbonates pour former du carbonate de calcium (calcite) selon l'équation [Eq. 28] [Mai-nhu, 2013].



Les C-S-H réagissent également avec le CO₂ dissout pour former de la calcite, mais de façon bien plus lente [Baroghel-Bouny, 2008 ; Hyvert, 2009]. En plus de la calcite,

cette réaction forme également un matériau amorphe de type gel de silice [Dunster, 1989, cité par Mai-nhu, 2013] comme le détaille l’équation [Eq. 29].



Les phases aluminates hydratés, telles que le trisulfoaluminate de calcium (AFt - ettringite) et le monosulfoaluminate de calcium (AFm), sont aussi sensibles à la carbonatation [Thiery, 2005]. Ils se carbonatent très vite en produisant des carbonates de calcium, du gypse, des hydroxydes d’aluminium ainsi que de l’eau [Nishikawa et al., 1992 ; Thiery, 2005]. A partir de ces éléments et en présence de portlandite et d’eau, de l’ettringite peut également se reformer [Thiery, 2005].

Bien que la carbonatation des matériaux cimentaires soit associée à la pathologie de corrosion qui peut en découler dans les ouvrages armés, celle-ci présente tout de même un avantage bien connu. En effet, la carbonatation de la matrice cimentaire entraîne une réduction de la porosité, car les produits réactionnels sont de volumes sensiblement supérieurs par rapport aux hydrates qui ont réagi [Thiery, 2005].

Enfin, la mesure de l’épaisseur de béton carbonatée se fait généralement par pulvérisation de phénolphthaléine sur la surface d’une fracture fraîche de béton. La partie saine du béton apparaît colorée en violet alors que la zone carbonatée n’est pas colorée. En effet, le virage de cet indicateur coloré a lieu à un pH de 9,5. L’épaisseur de zone carbonatée $x(t)$ à un instant t de la vie d’un ouvrage est donnée par la relation :

$$x(t) = x_0 + K\sqrt{t} \quad [Eq. 30]$$

Avec :

x_0 , l’épaisseur carbonatée initiale ;

K , une constante relative à la composition du béton et à son environnement

4.3. Effet de la présence de laitier sur la carbonatation

La carbonatation consiste à la pénétration et à la réaction du CO_2 atmosphérique dans la matrice du béton. La qualité du béton de peau qui constitue la première barrière extérieure du matériau est donc primordiale. Il est connu que la durée de cure influence grandement la qualité de la porosité, notamment en surface du matériau. Une cure trop courte conduit à une hydratation insuffisante de la peau du béton, donc à une augmentation de sa porosité et par conséquent à une carbonatation plus rapide [Baroghel-Bouny, 2008].

Les laitiers de haut-fourneau, de par leur vitesse d’hydratation plus lente, sont d’autant plus sensibles aux conditions de cure. Plusieurs auteurs ont montré que l’augmentation de la durée de cure réduisait la profondeur de carbonatation, comme le montre la Figure 24 [Divsholi, 2014].

Par ailleurs, la profondeur de carbonatation augmente avec la quantité de laitier ajouté [Lye et al, 2016 ; Divsholi, 2014, Baroghel-Bouny, 2008, Sisomphon, 2007, Song, 2006 ; Bouikni, 2009 et Gruyaert, 2010 et Malhotra, 2000 et Sulapha, 2003 cité par Cyr, 2013], comme l’illustre la Figure 24 Figure 25 issue d’une large étude bibliographique. Exprimé autrement cela revient à dire que la vitesse de carbonatation des mélanges à base de laitier est plus rapide que les mélanges à base de ciment Portland. Cela peut s’expliquer notamment par une teneur en Portlandite plus faible des mélanges à base de laitiers.

Enfin, une augmentation de la finesse du laitier utilisé diminue la profondeur de carbonatation [Sulapha, 2003 cité par Cyr 2013 ; Siddique, 2011].

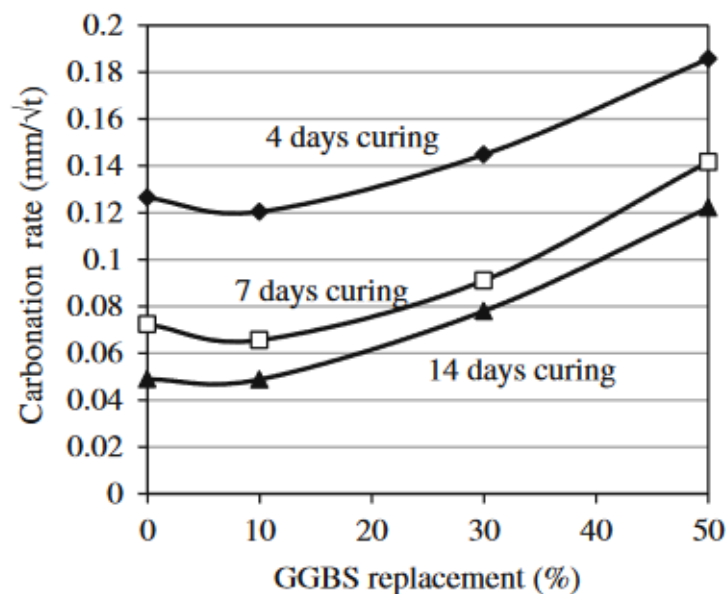


Figure 24- Taux de carbonatation en fonction de la quantité de laitier présent et de la durée de cure [Divsholi, 2014]

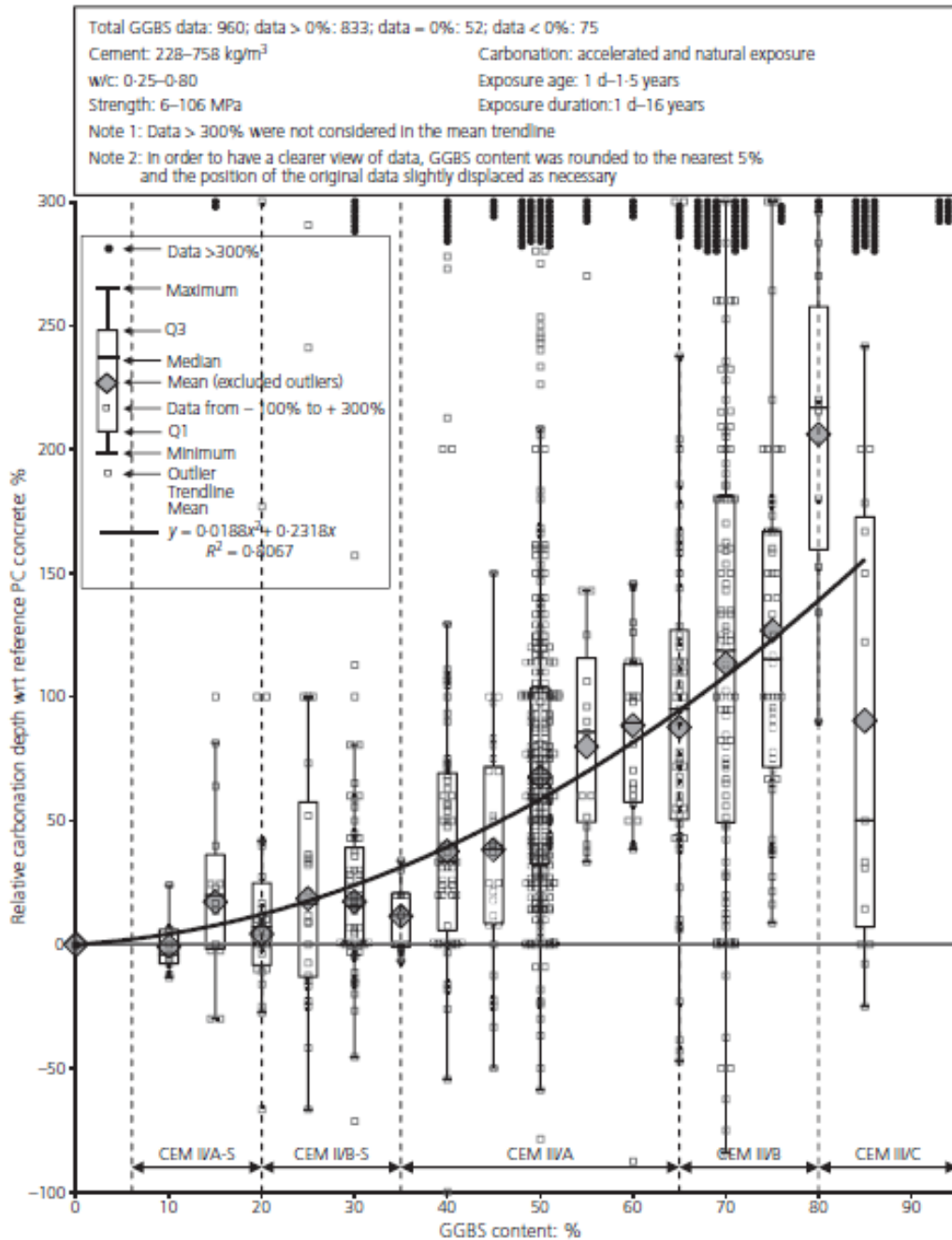


Figure 25 - Synthèse bibliographique sur la profondeur de carbonatation relative en fonction du taux de remplacement en laitier de haut-fourneau [Lye et al, 2016]

4.4. Stabilité des hydrates piégeant des chlorures lors de la carbonatation

Il a été abordé dans la partie précédente que les hydrates tels que la portlandite, les C-S-H ainsi que les aluminates hydratés se carbonatent. Certains hydrates spécifiques tels que les sels de Friedel piègent des chlorures qui, s'ils sont relargués, peuvent entraîner de la corrosion. Leur stabilité va donc être abordée au sein de cette partie.

Une carbonatation, même faible, empêcherait fortement la fixation des chlorures [Wang, 2012]. Lors de la carbonatation, la baisse de pH augmente la solubilité des sels de Friedel et donc les chlorures qu'ils contiennent sont relargués au sein de la solution porale, augmentant le risque de corrosion [Yuan, 2009 ; Mai-nhu, 2013].

Tuutti, dans ces travaux de thèse, a notamment étudié l'interaction entre carbonatation et diffusion des chlorures. Une étude menée sur béton carbonaté, dont des chlorures avaient été ajoutés au gâchage sous forme de CaCl_2 , a permis de montrer que le front de diffusion des chlorures se situe en aval du front de carbonatation [Tuutti, 1982]. Cela signifie que les hydrates ayant piégés les chlorures les libèrent et que ces derniers diffusent dans la solution interstitielle (Figure 26).

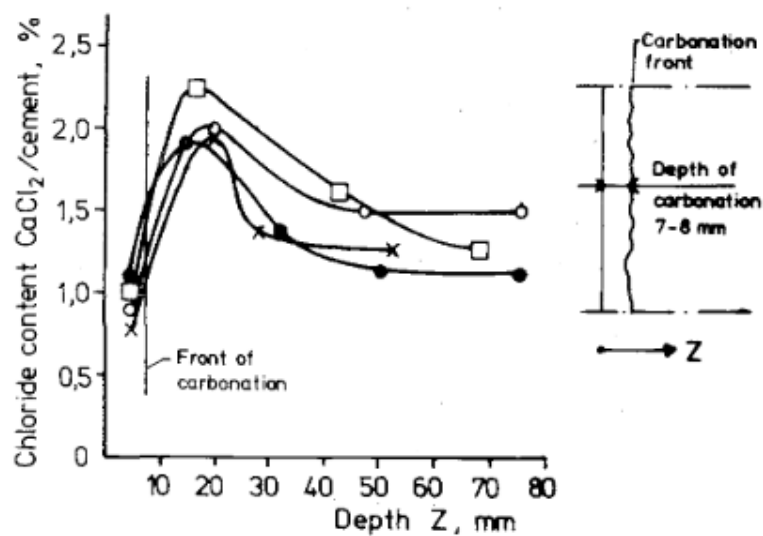


Figure 26 - Concentration en chlorures sur béton avec ajout de 1 à 1,5% de CaCl_2 soumis à carbonatation [Tuutti, 1982]

Conclusion

Les mélanges à base de laitier de haut-fourneau présentent une meilleure durabilité, notamment par un affinement de la taille de pores capillaires ainsi qu'un coefficient de diffusion aux chlorures au moins deux fois plus faible qu'un mélange ne contenant pas de laitier. L'affinement du réseau poreux augmente également la résistivité électrique du système. Par contre les modifications de la structure poreuse ne sont pas toujours reliées à une perméabilité plus faible.

Les chlorures dans la matrice cimentaire peuvent être soit sous forme libres, soit liés chimiquement ou physiquement à des hydrates. Seuls les chlorures libres peuvent causer de la corrosion mais les chlorures liés constituent un réservoir à chlorures libres, potentiellement libérables en cas de carbonatation. Les mélanges contenant des laitiers fixent une plus grande quantité de chlorures. L'affinement du réseau poreux associé à une capacité de fixation des hydrates plus importante permettent donc à ces mélanges d'être plus résistants à la corrosion des armatures liée à la présence de chlorures. Plusieurs auteurs ont essayé de définir un critère d'amorçage de la corrosion en présence de chlorures mais il n'y a pas de consensus qui se dégage dans la littérature. Toutefois, plusieurs aspects reviennent régulièrement tels que la concentration en chlorures, les paramètres électrochimiques ou encore la caractérisation physique de l'interface acier/béton

Bien que les principes de corrosion soient des éléments connus, il reste des éléments à approfondir comme la stabilité du piégeage des chlorures en cas de carbonatation. Enfin, la durabilité liée à l'ajout de chlorures au sein de mélanges contenant des laitiers est très peu présente au sein de la littérature. Les travaux dans le cadre de cette thèse s'appuient donc sur les connaissances actuelles portant sur les mélanges sans chlorure et apporteront de nouvelles informations concernant la durabilité des mélanges en contenant.

CHAPITRE 2
-
MATERIAUX ET MÉTHODES

Table des matières

Introduction.....	60
1. Matériaux.....	60
1.1. Matières premières ou constituants	60
1.1.1. Laitier de haut-fourneau	60
1.1.2. Ciments Portland	62
1.1.3. Adjuvants et source de chlorures	64
1.1.4. Granulats	64
1.2. Préparation et conditionnement des pâtes.....	65
1.3. Préparation des mortiers	66
1.4. Composition des bétons	67
2. Méthodes expérimentales.....	71
2.1. Essais à l'état frais	71
2.1.1. Mesure du temps de prise sur pâte.....	71
2.1.2. Essais à l'état frais sur béton	72
2.2. Résistances mécaniques et retrait.....	72
2.2.1. Résistances mécaniques en compression sur mortier	72
2.2.2. Détermination du retrait endogène sur mortier.....	72
2.2.3. Résistance mécanique en compression sur béton.....	73
2.3. Essais de durabilité sur bétons	73
2.3.1. Porosité accessible à l'eau.....	73
2.3.2. Perméabilité à l'air (Cembureau).....	74
2.3.3. Migration des ions chlorures	75
2.3.4. Absorption capillaire.....	76
2.3.5. Carbonatation	79
2.4. Méthodes d'études de la corrosion	80
2.4.1. Stratégie d'essai	80
2.4.2. Préparation et conditionnement des éprouvettes (préparation des aciers, résinage, cure).....	80
2.4.3. Réalisation des essais électrochimiques.....	83
2.4.4. Détermination de la résistance électrolytique.....	90
2.4.5. Détermination du facteur de forme.....	90

2.4.6. Techniques d'observation de la corrosion	91
2.5. Caractérisation physico-chimique	96
2.5.1. Granulométrie laser	96
2.5.2. Porosimétrie au mercure.....	98
2.5.3. Analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'EDS.....	99
2.5.4. Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)	100
2.5.5. Caractérisation chimique des solutions porales	101
CONCLUSION.....	105

Liste des figures

Figure 27 - Diffractogrammes des laitiers de Fos-sur-mer et Dublin	61
Figure 28 - Distribution de taille de particules pour le laitier de Fos-sur-mer et de Dublin	62
Figure 29 - Comparaison des diagrammes DRX des 4 ciments irlandais.....	63
Figure 30 - Courbe granulométrique du sable irlandais et du sable normalisé	65
Figure 31 - Malaxeur à pâte cimentaire.....	66
Figure 32 - Malaxeur à mortier normalisé.....	67
Figure 33 – Appareil de Vicat équipé d'une aiguille pour le suivi du temps de prise	71
Figure 34 – Presse pour essais mécaniques de résistance en compression	72
Figure 35 - CEMBUREAU (crédit photo Thèse Moustapha Sow).....	74
Figure 36 - Schéma de principe de l'essai de migration en régime non stationnaire [NT Build 492].....	75
Figure 37 - Essai d'absorption capillaire sur béton.....	77
Figure 38 - Courbe d'absorption capillaire théorique et expérimentale.....	78
Figure 39 - Mesure de la profondeur de carbonatation par pulvérisation de phénolphthaléine.....	79
Figure 40 - Schéma et photo des éprouvettes utilisées pour l'étude électrochimique (dimension en mm)	81
Figure 41 - Moules en PVC servant à la confection des éprouvettes électrochimiques [Sohail, 2013].....	81
Figure 42 - Différence d'état de surface de l'acier (photo après autopsie).....	83
Figure 43 - Principe de mesure des essais électrochimiques.....	84
Figure 44 - Représentation semi-log des courbes de polarisation [François, Laurens, Deby, 2018].....	85
Figure 45 - Courbe de polarisation théorique et détermination des paramètres de Tafel par la méthode des pentes.....	85

Figure 46 - Stabilisation du potentiel libre après essai de polarisation	86
Figure 47 - Shift entre potentiel libre et potentiel de corrosion dû à la méthode de polarisation choisie	87
Figure 48 - Valeurs du courant de corrosion entre polarisation continue (en orange) et par branches (en bleu et gris)	88
Figure 49 - Différence entre potentiel libre avant essai (en bleu) et potentiel de corrosion (en orange) à 56 jours d'hydratation	88
Figure 50 - Détermination du courant de corrosion (I_{corr}) et correspondance des résultats expérimentaux avec l'équation de Butler-Volmer	90
Figure 51 - Détermination du facteur de forme par modélisation sous COMSOL.....	91
Figure 52 - Essai de fendage pour observation directe des spots de corrosion	91
Figure 53 - Schéma de l'anode et surface apparente de corrosion	92
Figure 54 - cartographie de la surface de l'acier par superposition de clichés de la barre en surface dépliée et analyse de surface par le logiciel ImageJ.....	93
Figure 55 - Tomographe Phoenix Nanotom – photo et principe de fonctionnement.....	94
Figure 56 - Schéma de l'éprouvette utilisé en microtomographie	95
Figure 57 - Une des 1440 images nécessaires à la reconstruction en 3D de l'échantillon (en noir = armature ; en gris clair= pore ; en gris foncé=pâte).....	95
Figure 58 - Suivi de spots de corrosion par microtomographie à 7 et 56 jours sur mortier avec barre d'acier de 4mm de diamètre (apparition de spots de corrosion indiqué par les flèches rouges)	95
Figure 59 - Apparition de produits de corrosion à 3 jours d'hydratation pour un mélange 50/50 activé à 0,4% Cl^- (les pourcentages de surfaces corrodées apparentes sont déterminés par traitement d'image).....	96
Figure 60 - Schéma simplifié d'un granulomètre laser [Cyr, 1999]	97
Figure 61 - Granulomètre laser	97
Figure 62 - Porosimètre mercure Micromeritics Autopore IV.....	99
Figure 63 - Pénétrömètre	99
Figure 64 - Microscope électronique à balayage et sonde EDS.....	100
Figure 65 - Diffractomètre avec passeur d'échantillons.....	101
Figure 66 - Schéma du moule utilisé pour les extractions de solution porale [d'après Cyr et al., 2008]	102
Figure 67 – Effet de la pression d'extraction sur la concentration de plusieurs éléments contenus dans la solution porale [Cyr et al., 2008].....	103
Figure 68 - pH-mètre électronique	103
Figure 69 - Chromatographie ionique.....	104

Liste des tableaux

Tableau 8 - Caractéristiques physico-chimiques des laitiers utilisés	61
Tableau 9 - Indice d'activité du laitier de Fos-sur-Mer.....	62
Tableau 10 - Composition chimique du ciment CEM I Lafarge Le Teil et des ciments irlandais	63
Tableau 11 - Equivalence entre quantité de chlorures et quantité de NaCl.....	64
Tableau 12 - Composition type des bétons coulés.....	69
Tableau 13 - Formulation des bétons : quantité d'activant ajouté.....	70
Tableau 14 - Composition chimique des aciers (% massique)	80
Tableau 15 - Différences entre les deux campagnes d'essais de polarisation	82
Tableau 16 - Indices de réfraction optique retenus pour les matériaux utilisés	97
Tableau 17 - Pressions exercées en fonction du type de matériau et de l'échéance considérée	102

Introduction

L'objectif du présent chapitre est de présenter les éléments relatifs aux mélanges utilisés dans l'étude ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées dans le manuscrit. Dans un premier temps, l'ensemble des constituants des mélanges, ainsi que les protocoles de fabrication des pâtes, mortiers et bétons utilisés dans le cadre de la thèse sont détaillés. Puis, les méthodes utilisées pour caractériser l'état frais ainsi que les résistances mécaniques sont décrites. Ensuite, les essais de durabilité sur bétons utilisés notamment dans le chapitre 3 sont présentés. Une partie est par la suite consacrée au descriptif des méthodes d'étude de la corrosion (essais électrochimiques dits Tafel, techniques d'observation de la corrosion, ...). Les résultats associés à ces méthodes font l'objet du chapitre 4. Enfin, les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans la thèse sont détaillées. Dans le cas où les protocoles employés ont nécessité des ajustements par rapport aux normes, ces différences sont présentées.

1. Matériaux

1.1. Matières premières ou constituants

1.1.1. Laitier de haut-fourneau

Le laitier granulé de haut-fourneau (*GGBS – Ground Granulated Blastfurnace Slag*) est un coproduit de l'industrie de la fonte. Celui étudié provient de la société ECOCEM. Deux types de laitier ont été utilisés, correspondant à 2 usines utilisant des techniques de broyages différentes : Fos-sur-Mer, équipée d'un broyeur vertical et Dublin, équipée d'un broyeur horizontal. Les fiches techniques de ces deux laitiers sont présentées en annexe A. Dans la suite du manuscrit, lorsqu'il sera question du laitier de haut-fourneau de Fos-sur-Mer, celui-ci sera simplement appelé « laitier de Fos », l'autre étant nommé « laitier de Dublin ».

Les caractéristiques physico-chimiques des deux laitiers de l'étude sont reportées dans le Tableau 8. La composition du laitier de Fos est mesurée par ICP-OES, tandis que celle du laitier de Dublin provient de la fiche technique du produit. On peut remarquer que les compositions des deux laitiers sont très semblables en termes de teneur en Ca et de Si. Le laitier de Fos est légèrement plus riche en Al mais légèrement plus pauvre en Mg.

La trempe à l'eau réalisée en sortie de haut-fourneau vitrifie le matériau, lui conférant ses propriétés amorphes, comme l'atteste la forme de bosse du diffractogramme présenté en Figure 27. On remarque que les deux laitiers étudiés sont semblables avec une phase amorphe entre des angles de 22° et 38° et très peu de pics de phases cristallisées.

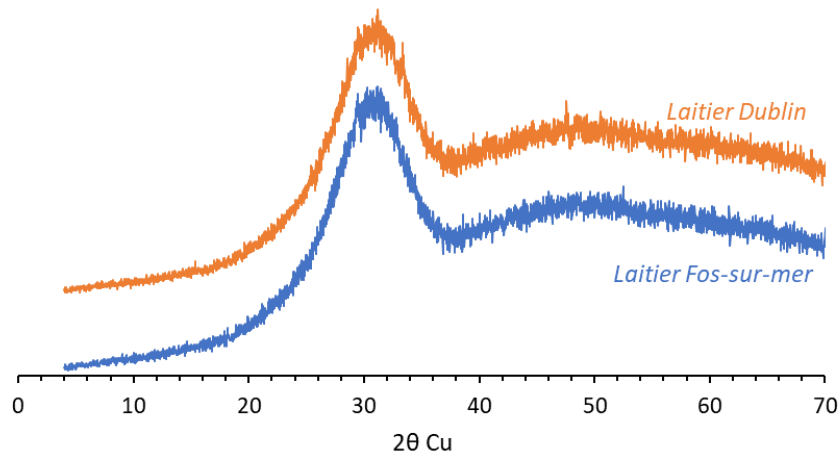


Figure 27 - Diffractogrammes des laitiers de Fos-sur-mer et Dublin

Tableau 8 - Caractéristiques physico-chimiques des laitiers utilisés
(*=valeurs provenant de la fiche technique)

Oxydes	Fos-sur-Mer 4500	Dublin 4500*
CaO	42,81	42,4
SiO ₂	37,55	36,5
Al ₂ O ₃	11,23	10,4
Fe ₂ O ₃	0,40	0,7
MgO	6,34	8,1
Mn ₂ O ₃	0,18	0,4
TiO ₂	0,71	0,5
Na ₂ O	0,35	-
K ₂ O	0,40	-
SO ₃	0,1*	0,1
Cl ⁻	0,02*	0,01
Surface spécifique Blaine	4500	4500 ± 300cm ² /g*
Densité	2,90 ±0,03*	2,91*
D ₅₀ (µm)	12,9	12,4

La Figure 28 présente la distribution de tailles de particules mesurée par granulométrie laser (voir Méthode 2.5.1). Les laitiers de Fos et de Dublin présentent des distributions de diamètres de particules très proches avec des valeurs médianes (D₅₀) respectivement de 12,9 et 12,4µm.

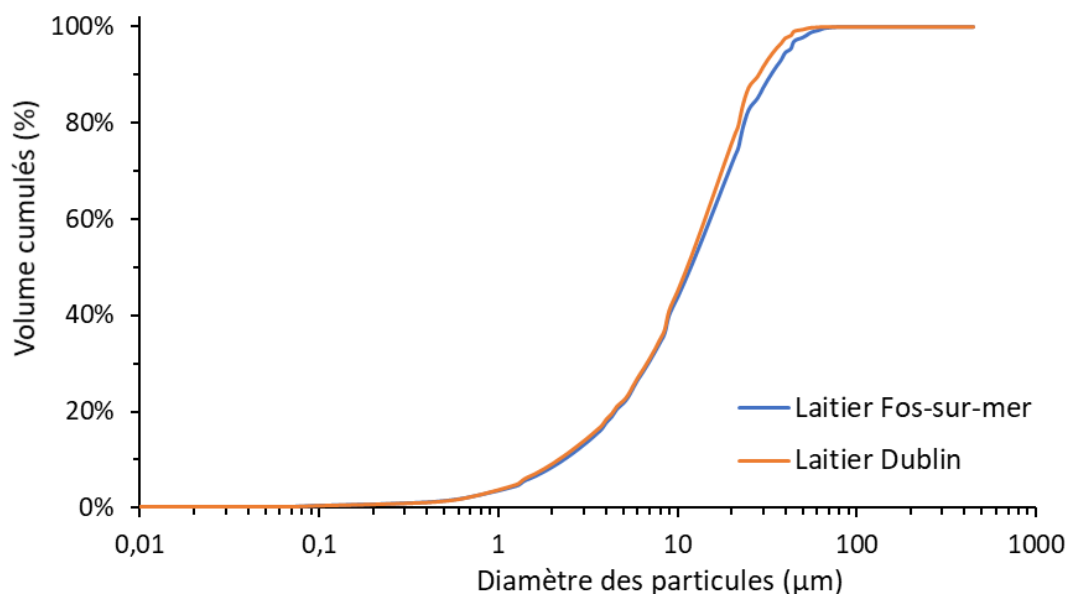


Figure 28 - Distribution de taille de particules pour le laitier de Fos-sur-mer et de Dublin

Enfin, les indices d'activités du laitier de Fos ont été mesurés avec un ciment de référence CEM I 42,5R Wittekind (remplacement de 50% du ciment par le laitier) et sont détaillés dans le Tableau 9.

Tableau 9 - Indice d'activité du laitier de Fos-sur-Mer

Laitiers	7 jours	28 jours	90 jours
Fos	0,71	0,97	1,02
Dublin	0,78	1,03	-

On peut remarquer que l'indice d'activité est presque égal à 1 à 28 jours pour le laitier de Fos et parvient à dépasser l'unité à 90 jours, alors que le laitier de Dublin dépasse la valeur de la référence dès 28 jours.

1.1.2. Ciments Portland

Plusieurs ciments ont été utilisés dans le cadre de ces travaux : un ciment français (CEM I 52,5R - Lafarge Le Teil) et 4 ciments irlandais :

- CEM I 42,5R par Irish Cement, référencé 4001
- CEM I 42,5R par Lagan, référencé 4002
- CEM II/A-V 42,5N par Quinn Cement, référencé 4004
- CEM II/A-L 42,5N par Lagan, référencé 4008

Le CEM I 52,5R - Lafarge Le Teil a été utilisé pour l'ensemble des essais de caractérisation physico-chimiques, ainsi que pour les essais de durabilité. Les ciments irlandais ont quant à eux été utilisés dans le cadre d'une campagne d'essais électrochimiques et de carbonatation au University College à Dublin traités dans le chapitre 4.

La composition chimique du CEM I Lafarge – Le Teil obtenue par ICP-OES alors que les données des autres ciments sont issues des fiches techniques (Tableau 10).

Tableau 10 - Composition chimique du ciment CEM I Lafarge Le Teil et des ciments irlandais (*=valeurs provenant de la fiche technique)

Oxydes	CEM I 52,5R Lafarge Le Teil	CEM I 42,5R Irish Cement*	CEM I 42,5R Lagan*	CEM I 42,5N Quinn Cement*	CEM II/A-V Lagan*
CaO	67,15	63,9	63,7	62,3	64,0
SiO ₂	21,00	18,5	19,8	20,4	18,2
Al ₂ O ₃	3,91	5,3	4,8	5,5	4,5
Fe ₂ O ₃	2,06	2,9	2,8	3,2	2,6
MgO	0,81	-	1,4	1,7	1,3
Mn ₂ O ₃	0,07	-	-	-	-
TiO ₂	0,18	-	-	-	-
Na ₂ O	0,16	0,6	0,2	-	0,2
K ₂ O	0,14	-	0,5	-	0,5
SO ₃	1,50	2,6	2,2	2,7	2,3

La caractérisation minéralogique des ciments irlandais a été réalisée par DRX. Les résultats sont présentés comparativement en Figure 29.

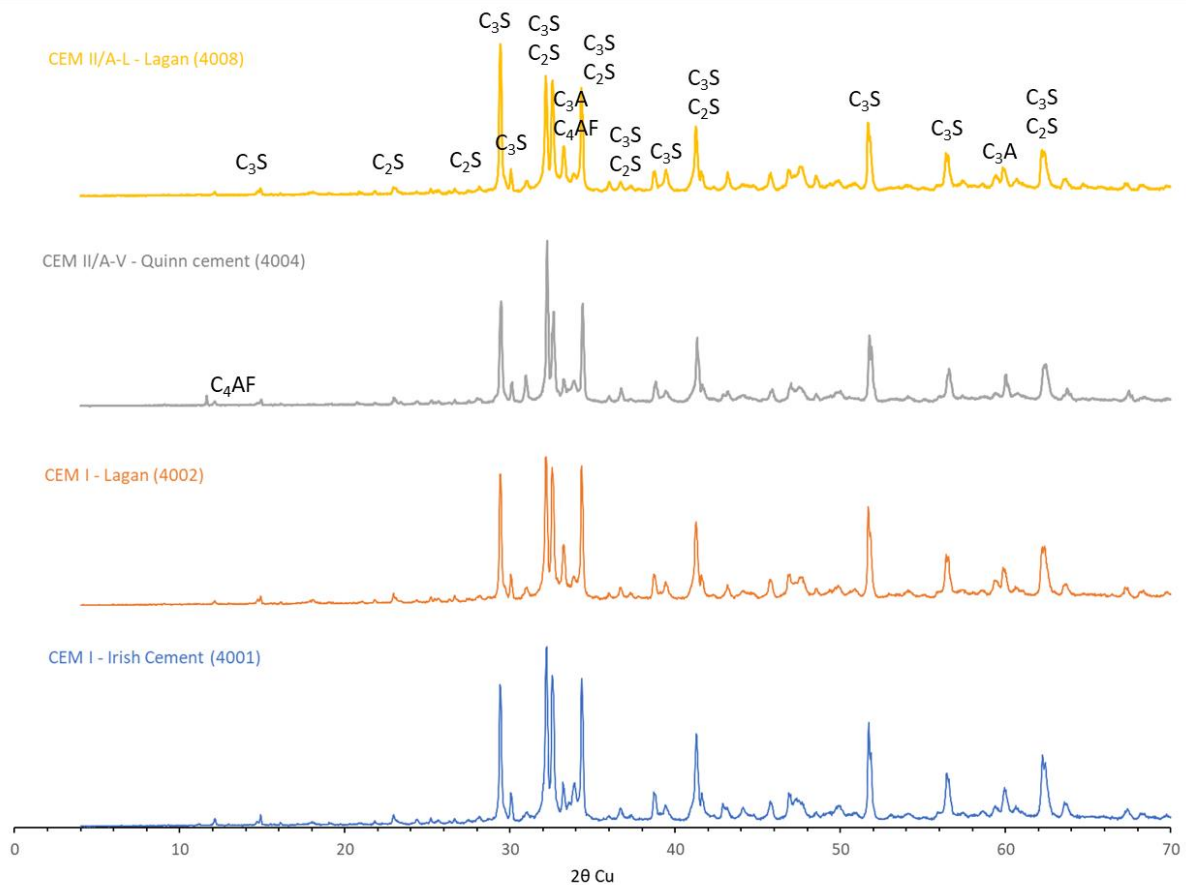


Figure 29 - Comparaison des diagrammes DRX des 4 ciments irlandais

1.1.3. Adjuvants et source de chlorures

Un seul superplastifiant a été utilisé pour le coulage des bétons afin de permettre une maniabilité suffisante au malaxage et à la mise en place dans les éprouvettes à E/L de 0,45. Il s'agit du Chryso Fluid Premia 150, qui est un superplastifiant haut réducteur d'eau à base de polycarboxylate modifié. Sa fiche technique est fournie en annexe B.

L'ajout de chlorures au sein des matrices cimentaires s'est fait principalement sous forme de chlorure de sodium (NaCl) de qualité analytique. Dans le cadre d'essais électrochimiques (chapitre 4) ainsi que pour la mesure des indicateurs de durabilité (chapitre 3) sur bétons, les chlorures ont également été ajoutés sous forme de chlorure de calcium ou sous forme d'activateurs commerciaux R+ ou Accel'R8. L'activateur R+ est un laitier additionné contenant 0,2% de chlorures par rapport à la quantité de laitier. L'Accel'R8 est une solution d'activation contenant quant à lui 8,2% de chlorures.

Afin de faciliter la comparaison entre les différentes sources de chlorures utilisées, les résultats seront régulièrement présentés sous forme de quantités de chlorures massiques initialement ajoutés au mélange. Le Tableau 11 reprend les correspondances entre quantités massiques de NaCl et de chlorures pour les principales quantités ajoutées.

Tableau 11 - Equivalence entre quantité de chlorures et quantité de NaCl

Quantité de chlorures	Quantité de NaCl
Pourcentage massique par rapport à la masse de liant total (%)	
0,2	0,33
0,4	0,66
0,65	1,07
1	1,65
2	3,30

1.1.4. Granulats

Le sable utilisé pour la réalisation des mortiers est un sable normalisé CEN conforme à la norme NF EN 196-1. Les grains sont de nature siliceuse. Il est fourni par la Société Nouvelle du Littoral sous forme de sacs de 1350g \pm 5g. Sa courbe granulométrique est représentée en bleu sur la Figure 30.

Pour l'étude électrochimique menée en Irlande, un sable 0-4 provenant d'une carrière locale a été utilisé. Sa courbe granulométrique est détaillée en Figure 30 (en orange). Elle révèle que celui-ci possède à la fois une quantité plus importante de particules plus grossières (> 1mm) et moins de fines (< 1mm) par rapport au sable normalisé, ce qui impacte la maniabilité du mélange durant le malaxage et a nécessité un ajustement de la quantité d'eau afin d'avoir une maniabilité équivalente aux essais menés avec le sable normalisé. Il aurait été nécessaire de déterminer la demande en eau des deux sables et tester des formules identiques afin de pouvoir comparer les deux campagnes expérimentales.

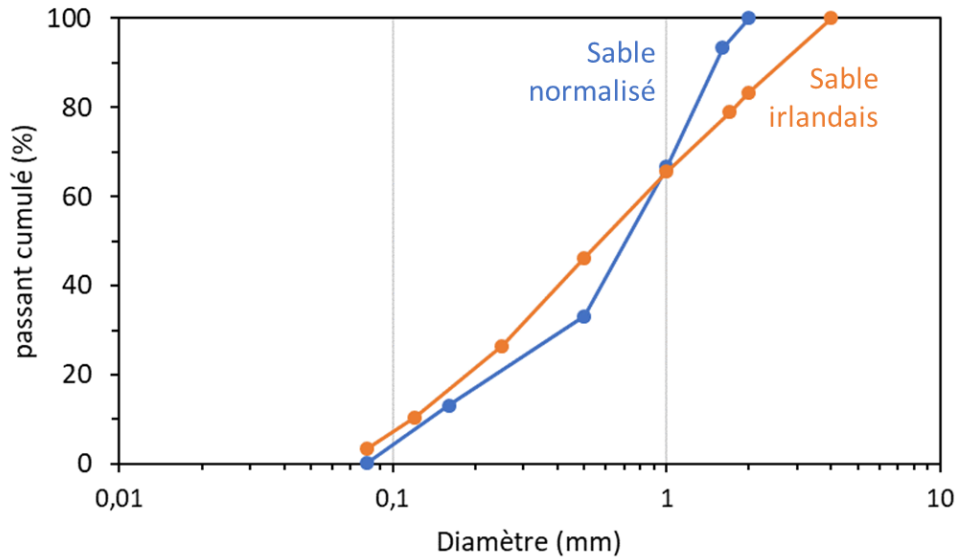


Figure 30 - Courbe granulométrique du sable irlandais et du sable normalisé

Les granulats utilisés pour la confection des bétons sont des granulats siliceux de la carrière Palvadeau appartenant aux classes granulométriques suivantes (en mm) : 0 – 0,315, 1-4, 4-8 et 8-12,5. Leurs fiches techniques respectives sont détaillées en annexe C.

1.2. Préparation et conditionnement des pâtes

Les pâtes de ciment sont utilisées pour la caractérisation physico-chimique. Elles sont réalisées en mélangeant du liant (ciment et/ou laitier de haut-fourneau) avec de l'eau distillée, afin de garantir la qualité des analyses chimiques, à 20°C. Le rapport E/L utilisé est égal à 0,4 afin d'éviter le ressuage et s'assurer que l'eau ajoutée se retrouve au sein de la matrice cimentaire. Les mélanges sont effectués à l'aide d'un malaxeur Heidolph RZR1 présenté en Figure 31, en suivant le protocole suivant :



Figure 31 - Malaxeur à pâte cimentaire

- Homogénéisation des différents liants à l'aide d'une spatule ;
- Ajout de l'eau dans le récipient contenant le liant ;
- Malaxage du liant avec l'eau pendant 1min à une vitesse d'environ 500 tours/min, en s'assurant de l'homogénéité du malaxage par mouvement de va-et-vient avec le récipient ;
- Repos du mélange pendant 30 secondes en vérifiant à l'aide d'une spatule qu'aucun agglomérat ne s'est formé notamment dans le fond du récipient ;
- Malaxage du liant avec l'eau pendant 30 secondes à une vitesse d'environ 500 tours/min ;
- Les moules sont ensuite remplis en 2 fois avec évacuation des bulles d'air par vibration à la table vibrante, entre 5 et 10 secondes selon la taille du moule rempli, après chaque remplissage ;
- Les moules sont ensuite fermés et étanchéifiés avec du Parafilm, pour garantir un vieillissement sans échange entre le milieu extérieur et la pâte confectionnée, jusqu'à l'échéance souhaitée.

Pour effectuer les mesures de porosité mercure ainsi que de DRX, les pâtes sont coulées dans des tubes cylindriques en plastique de 28mm de diamètre par 34mm de haut. Les éprouvettes utilisées pour les extractions de solution porale sont coulées dans des moules rectangulaires en plastique de 90mm de long, 60mm de large par 40mm de haut (sans huile de décoffrage).

1.3. Préparation des mortiers

Les mortiers sont confectionnés selon la norme NF EN 196-1 avec du sable normalisé CEN. Le rapport E/L retenu est de 0,5 sauf mention contraire dans les chapitres de résultats. Les mortiers sont réalisés avec un malaxeur CONTROLAB, présenté en Figure 32, en suivant les durées de malaxage spécifiées dans la norme.



Figure 32 - Malaxeur à mortier normalisé

Pour les essais réalisés en Irlande au University College of Dublin, les mortiers sont préparés avec un sable non normalisé, issu d'une carrière locale, et dont la répartition granulométrique est présentée précédemment (section 1.1.4.). A cause des différences de granulométrie avec le sable normalisé et afin de maintenir une maniabilité suffisante, il a été nécessaire pour ces essais d'augmenter le rapport E/L à 0,6. Contrairement à la norme NF EN 196-1, les éprouvettes de mortier réalisées en Irlande ont été mises en place par vibration à la table vibrante.

Les éprouvettes de mortiers sont mises en forme dans des moules cylindriques ou prismatiques selon les essais envisagés. Les essais électrochimiques ont nécessité l'emploi de moules cylindriques spécifiques permettant la mise en place d'une armature centrée dans l'éprouvette. Les essais de résistance mécanique ont utilisé des moules prismatiques 4x4x16cm.

1.4. Composition des bétons

L'objectif de la caractérisation sur béton est de mesurer les indicateurs de durabilité (présentés au chapitre 3), pour déterminer s'il y a un impact de l'activation sur les propriétés de durabilité.

Les essais effectués sur les bétons sont les suivants :

- Résistance mécanique en compression (sur cubes 10x10x10cm) à 1, 28 et 90j,
- Porosité accessible à l'eau à 90 jours de cure,
- Perméabilité à l'air à 90 jours de cure,

- Migration des ions chlore en régime non-stationnaire selon NT-Build 492, permettant de déterminer le coefficient de diffusion apparent des ions chlore à 90 jours de cure,
- Absorption capillaire, à 90 jours de cure.

Ces essais sont également complétés par des essais sur bétons, effectués en Irlande au University College of Dublin (UCD), pour déterminer la profondeur de carbonatation naturelle et complétés par des essais sur mortier en carbonatation accélérée à 3% CO₂.

Les bétons sont composés d'un mélange de liant à 50% de laitier de haut-fourneau de Fos (4500cm²/g) et de CEM I 52,5R Lafarge le Teil. Ils contiennent tous les mêmes granulats et seul change le système d'activation. La formulation part d'une composition existante issue de la littérature [San Nicolas et al., 2014], formulée pour un béton structural (formulation SPC) avec 350kg de ciment. Cette composition a été adaptée afin de respecter la quantité minimale de liant équivalent requise pour viser une classe d'exposition XS3 / XD3¹, soit une classe de résistance minimale correspondant à un C35/45. La composition type des bétons est spécifiée au Tableau 12.

La notion de liant équivalent est utilisée pour formuler des bétons contenant des additions cimentaires dont le laitier fait partie. En effet, un coefficient majorateur est appliqué afin d'augmenter la quantité de liant nécessaire pour respecter les classes d'exposition. Ce coefficient est basé sur les performances mécaniques en compression. La valeur du liant équivalent est régie par l'équation 31.

$$L_{\text{éq.}} = C + kA \quad \text{Eq. 31}$$

Avec,

- $L_{\text{éq.}}$, la quantité de liant équivalent,
- C , la quantité de ciment
- A , la quantité d'addition (dans le cadre de cette étude il s'agit de laitier)
- k , le coefficient de prise en compte (égal à 0,9 pour les laitiers de haut-fourneau d'après la norme EN 206).

La quantité minimale de liant équivalent dépassant à la fois 350 kg/m³ et qui conserve également un ratio de 50/50 pour les 2 composants indique qu'il est nécessaire de prévoir 184,22 kg/m³ pour le CEM I et la même quantité pour le laitier de haut-fourneau. Afin que le béton respecte pleinement cette classe d'exposition, il faut normalement que le ratio présenté à l'équation 32 soit respecté. Toutefois, l'annexe nationale française de la norme EN 206 permet la réalisation de béton d'ingénierie avec un ratio autorisant 50%

¹ Il est nécessaire de respecter une quantité de liant minimale égale à 350 kg de liant équivalent pour respecter la norme, si la dimension du plus gros granulats est de 20mm. Pour ces bétons le diamètre du plus gros gravier utilisé n'est que de 12,5mm, il aurait donc fallu majorer de 10% la valeur indiquée dans la norme pour respecter pleinement ce critère

de remplacement du CEM I par du laitier de haut-fourneau. Cette étude pourrait donc s'inscrire dans le cadre d'une approche performantielle comparative en partant d'une comparaison entre un béton d'ingénierie normativement autorisé et des solutions d'activations à étudier.

$$\frac{A}{(A + C)} \leq 0,15 \quad [\text{Eq. 32}]$$

Avec,

- C, la quantité de ciment
- A, la quantité d'addition (dans le cadre de cette étude il s'agit de laitier)

Tableau 12 - Composition type des bétons coulés

Constituants		Composition pour 1m ³ (en kg)	Composition pour une gâchée de 45L (en kg)
Liant	CEM I 52,5R Lafarge	184	8,29
	Le Teil	184	8,29
	Laitier Fos/mer		
Granulats	0 - 0,315	268	12,04
	1 - 4	500	22,48
	4 - 8	321	14,45
	8 -12,5	696	31,31
Adjuvant	Superplastifiant (0,58%) Chryso Premia 150L	2,14	0,096
Eau	E _{eff.} /L _{éq.}	0,45	0,45
	Eau à ajouter	167,4	7,53

A la composition type présentée vient ensuite s'ajouter les systèmes d'activation à base de chlorures retenus (Tableau 13) :

- 0,4 et 1% massique de Cl⁻ provenant de NaCl,
- 0,4% massique de Cl⁻ provenant de CaCl₂,
- Et enfin deux systèmes d'activation commerciaux : R+ et Accel'R8, composés en partie par des chlorures. Pour une formule composée de 50% de laitier, ces systèmes d'activation permettent d'apporter 0,12%Cl⁻ par rapport à la quantité de liant, (les chlorures proviennent de NaCl). Le R+ est un laitier déjà activé et l'Accel'R8 est une activation sous forme liquide.

Ces 5 activations viennent constituer avec le béton référence composé de 50% CEM I et 50% laitier sans activant, la gamme des 6 bétons étudiés dans le cadre de cette étude. Il est important de souligner que lorsqu'il est fait mention au mélange référence dans la suite des chapitres, il s'agit du mélange 50% laitier et 50% CEM I non activé, et non pas d'un mélange 100% CEM I qui est volontairement absent de cette étude. En effet,

le but de cette étude sur béton est de montrer qu'un mélange activé possède des propriétés de durabilité semblable à un mélange non activé.

Tableau 13 - Formulation des bétons : quantité d'activant ajouté

Activation	Composition pour 1m ³ (en kg)	Composition pour une gâchée de 45L (en kg)
Témoin sans chlorures	0	0
0,4%Cl- (en masse de NaCl)	2,43	0,10933
1%Cl- (en masse de NaCl)	6,07	0,27331
0,4%Cl- (en masse de CaCl₂)	3,06	0,13751
R+ (en remplacement de la masse de laitier) *	184,22	8,29
1,5% Accel'R8 ** (en masse d'activant)	3,68	0,2487

*Le R+ est un laitier déjà activé

**Accel'R8 est composé de 70% d'eau qu'il a fallu déduire de l'eau à ajouter à cette gâchée. De plus, de par sa forme liquide, cet activateur a été ajouté directement avec l'eau de gâchage.

Avant malaxage avec l'eau, le liant est pré-homogénéisé avec les granulats pendant 1min. Certains essais à l'état frais sont réalisés après le malaxage des bétons et sont détaillés dans la partie suivante. Par la suite, le béton est mis en place dans des moules cubiques ou cylindriques selon les essais envisagés, par vibration à la table vibrante. Le décoffrage est effectué au bout de 24h, puis les éprouvettes sont stockées en salle humide à 95% d'humidité relative. Plus de 150 éprouvettes de bétons ont ainsi été confectionnées.

2. Méthodes expérimentales

2.1. Essais à l'état frais

2.1.1. Mesure du temps de prise sur pâte

Les temps de prise sont mesurés sur pâte de ciment à l'aide de l'appareil de Vicat, selon la norme NF EN 196-3. L'appareil est équipé d'une aiguille de 1,13mm de diamètre comme le présente la Figure 33. La masse de la partie mobile supportant l'aiguille pèse 300g. Les essais ont tous été réalisés au rapport E/L égal à 0,4 et non à consistance normalisée comme demandé par la norme, afin de conserver un ratio identique entre les formules. Le principe de l'essai est de venir suivre l'évolution de l'enfoncement de l'aiguille lâchée d'une hauteur fixe dans la pâte de ciment. Le début de la prise est le moment où l'aiguille s'enfonce jusqu'à une distance de 4mm (± 1 mm) du fond du moule. Pour la caractérisation de la fin de prise, contrairement à ce qui est préconisé dans la norme, la même aiguille que précédemment est utilisée. La fin de prise est définie quand cette aiguille ne s'enfonce plus dans la pâte. Les essais ont été effectués sur deux séries de pâtes issues de deux coulages différents, afin de garantir la répétabilité des résultats obtenus.



Figure 33 – Appareil de Vicat équipé d'une aiguille pour le suivi du temps de prise

Cet essai est réalisé sur pâtes 50% CEM I et 50% laitier, ainsi que sur mélange 100% CEM I. Différents niveaux d'activation en chlorures sont retenus pour le mélange 50/50 : 0%, 0,2%, 0,4%, 0,65%, 1% et 2%.

2.1.2. Essais à l'état frais sur béton

2.1.2.1. *Affaissement au cône d'Abrams*

Afin de déterminer la consistance du béton à l'état frais, une mesure d'affaissement au cône d'Abrams est effectuée selon la norme NF EN 12350-2. Le cône est rempli en 3 fois et chaque couche est piquée 25 fois à l'aide d'une tige lisse de 16mm de diamètre. Le cône, après avoir été arasé, est relevé en une fois. L'affaissement correspond à la différence de hauteur entre le haut du cône et la moyenne du sommet du béton une fois affaissé. Dans le cadre de cette étude un affaissement compris entre 10 et 15cm est visé correspondant à une classe de consistance S3.

2.1.2.2. *Mesure de la teneur en air occlus*

Cette mesure permet de déterminer la quantité d'air contenue dans le béton frais. Elle est réalisée à l'aide d'un aéromètre, en suivant le protocole défini par la norme NF EN 12350-7.

2.2. Résistances mécaniques et retrait

2.2.1. Résistances mécaniques en compression sur mortier

Les résistances mécaniques en compression sont mesurées sur éprouvettes prismatiques selon la norme NF EN 196-1. Les mesures de flexion n'ont pas été effectuées et remplacées par 3 mesures en compression par prisme 4x4x16cm, préalablement scié. La presse utilisée est celle présentée en Figure 34. Elle est de marque 3R et contrôlée en force pour une capacité maximale est de 233 kN.



Figure 34 – Presse pour essais mécaniques de résistance en compression

2.2.2. Détermination du retrait endogène sur mortier

La mesure de retrait endogène est faite sur éprouvette prismatique 4x4x16 cm de mortier normalisé selon la norme [NF EN 196-1, 2016]. Des plots de mesure sont placés dans le coffrage afin d'équiper directement les éprouvettes d'un dispositif fixe de mesure. 24h après confection des mortiers normalisés, les éprouvettes sont démoulées et une première mesure de longueur est faite sur un retractomètre, équipé d'un comparateur.

Les éprouvettes sont conservées emballées dans un film étanche durant toute la durée de l'essai. Une barre en invar sert de référence aux mesures. Des mesures sont ensuite faites quotidiennement durant les premiers jours puis de façon hebdomadaire jusqu'à 4,5 mois.

2.2.3. Résistance mécanique en compression sur béton

Les résistances mécaniques sur bétons sont déterminées selon la norme NF EN 12390-3, sur cubes 10x10x10cm, avec une presse de 300 T pilotée en force à une vitesse de 0,6 Mpa/s. Trois éprouvettes sont utilisées pour déterminer la moyenne de la valeur de la résistance mécanique en compression à chaque échéance.

2.3. Essais de durabilité sur bétons

Dans le cadre d'une campagne de caractérisation des indicateurs de durabilité sur béton au laitier avec différents types d'activations, plusieurs essais ont été réalisés et sont détaillés dans cette partie.

2.3.1. Porosité accessible à l'eau

Cet essai permet de déterminer le volume de pore accessible à l'eau liquide. Le protocole respecte celui établi par la norme NF P18-459. Les éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et de 22 cm de hauteur sont sciées en morceaux de hauteur égale à 5cm et seuls les 3 tronçons du milieu sont conservés pour les mesures de porosité. Trois éprouvettes de 5cm de haut sont donc utilisées pour déterminer la moyenne de la porosité pour chaque formulation.

Les essais sont effectués après 90 jours de cure. Les éprouvettes sont saturées dans l'eau à 20°C sous vide, puis plusieurs pesées sont effectuées :

- Pesée hydrostatique, (M_{eau}) ;
- Pesée saturée en surface séchée au chiffon microfibre humide (M_{air});
- Pesée sèche après stabilisation de la masse en étude à 105°C, permettant de déterminer la masse sèche (M_{sec}).

Cet essai permet de déterminer la masse volumique apparente (ρ_d) du béton ainsi que la porosité accessible à l'eau (ε) selon les équations 33 et 34 ci-dessous :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau} \quad [\text{Eq. 33}]$$

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad [\text{Eq. 34}]$$

2.3.2. Perméabilité à l'air (Cembureau)

La perméabilité à l'air renseigne sur la capacité d'un matériau à se laisser traverser par un gaz. Il s'agit donc de caractériser une propriété de transfert du matériau. Cet essai est réalisé sur éprouvettes de diamètre 11cm et de hauteur 5cm provenant de cylindres 11/22cm dont les extrémités supérieure et inférieure ont été mises au rebus. L'essai consiste à appliquer des paliers de pression croissante sur l'une des faces jusqu'à obtenir en sortie d'échantillon un débit constant également. Les parois latérales sont étanchéifiées par pression d'une chambre à air sur une membrane en caoutchouc. Les mesures sont effectuées à 90 jours de cure. La dépendance de la mesure à la teneur en eau étant très importante, le protocole V2 du 28 juin 2017 défini dans le projet PERFDUB a été suivi. Il propose de réaliser les essais après un séchage des éprouvettes à 105°C jusqu'à masse constante. La valeur de la perméabilité correspond à la moyenne de 3 éprouvettes. L'essai est réalisé sur un perméamètre CEMBUREAU, tel que présenté en Figure 35 et les pressions d'essais sont les suivantes : 2, 3, 4 et 5 bars (en pression absolue).

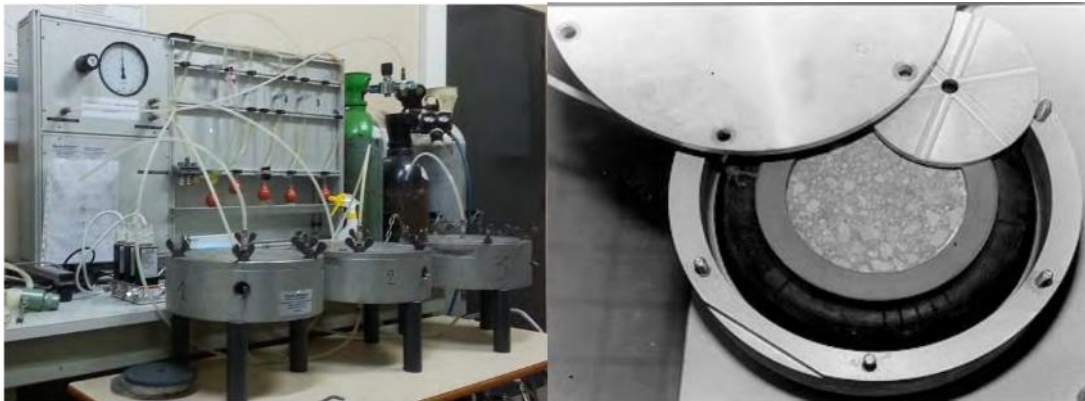


Figure 35 - CEMBUREAU (crédit photo Thèse Moustapha Sow)

La perméabilité apparente est définie pour chaque palier de pression selon l'équation d'Hagen Poiseuille basé sur la loi de Darcy (équation 35).

$$k_a = \frac{2QP_aL\mu}{A(P^2 - P_a^2)} \quad [\text{Eq. 35}]$$

Avec :

- K_a , la perméabilité apparente pour une pression P donnée (m^2)
- Q, le débit volumique mesuré à pression atmosphérique
- P_a , la pression atmosphérique au moment de l'essai
- L, l'épaisseur de l'échantillon
- μ , la viscosité de l'air ($1,8418 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 20°C)
- A, la section de l'échantillon
- P, la pression appliquée en amont

Une fois les perméabilités apparentes obtenues pour les quatre valeurs de pression définies, la perméabilité intrinsèque, propriété indépendante de l'état de saturation et de la morphologie de l'éprouvette, peut être déterminée d'après l'équation 36 :

$$k_a = k_{int} \times \left(1 + \frac{\beta}{P_M}\right) \quad [\text{Eq. 36}]$$

Avec :

- k_a , la perméabilité apparente
- k_{int} , la perméabilité intrinsèque,
- β , la constante de Klinkenberg dépendante du taux de saturation
- P_M , la pression moyenne d'essai

De façon graphique, la perméabilité intrinsèque correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite reliant les points de perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression.

2.3.3. Migration des ions chlorures

Les essais de diffusion sont particulièrement coûteux en termes de temps. Les essais de migration, imposant une différence de potentiel, ont donc été développés afin de permettre de réaliser un essai de pénétration de chlorures dans un béton en un laps de temps réduit.

Le protocole suivi est un essai de migration en régime non stationnaire, tel que définie par la norme NT Build 492. Le principe repose sur une éprouvette en béton placée entre deux compartiments de concentrations en chlorures différentes et, afin d'accélérer la diffusion naturelle, un potentiel électrique est appliqué entre une anode et une cathode. Le schéma de principe de l'essai est présenté à la Figure 36.

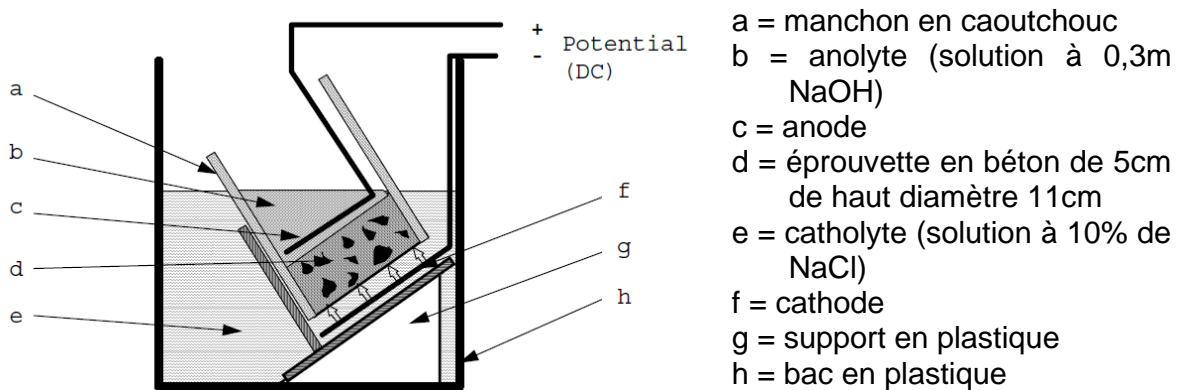


Figure 36 - Schéma de principe de l'essai de migration en régime non stationnaire [NT Build 492]

Après essai, les éprouvettes sont fracturées par fendage et pulvérisées par une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) afin de révéler le front de pénétration des ions chlore. En effet, le nitrate d'argent blanchit la partie traversée par les ions chlore par formation d'un précipité blanc.

Le coefficient de migration en régime non-stationnaire est défini par l'équation 37

$$D_{nssm} = \frac{0,0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad [\text{Eq. 37}]$$

Avec :

D_{nssm} , le coefficient de migration en régime non-stationnaire ($\times 10^{-12}$ m²/s) ;

T , la température moyenne entre le début et la fin de l'essai (°C) ;

L , l'épaisseur de l'échantillon (mm) ;

U , la valeur absolue de la tension appliquée (V) ;

X_d , la valeur moyenne de la pénétration des chlorures (mm)

T , la durée de l'essai de migration (heures)

Il est important de noter que pour les mélanges contenant des laitiers, l'essai de migration en régime non-stationnaire est particulièrement long de par un coefficient de diffusion aux ions chlore très inférieur au mélange à base de Portland seul [Luo, 2003 ; Cyr, 2013 ; Ha-Won Song, 2006] ainsi que par une résistivité plus élevée. De ce fait, l'essai peut durer plus de 4 jours à une tension de 40V. Chaque valeur est une moyenne effectuée sur 3 éprouvettes à 90 jours de cure.

Enfin, certains mélanges contiennent des chlorures initialement présents dans la solution porale, donc il peut être question de leur mobilité et de la validité de l'essai dans ce cas. Des essais préliminaires ont montré que les concentrations en chlorures libres n'étaient pas détectables par pulvérisation directe de nitrate d'argent. De plus, la détermination du coefficient en présence d'une quantité importante de chlorures pourrait sensiblement augmenter sa valeur, ce qui produirait un résultat sécuritaire au sens de la durabilité potentielle du béton associé.

2.3.4. Absorption capillaire

L'essai d'absorption capillaire est réalisé en suivant le protocole défini par l'AFPC-AFREM avec ajout d'échéances à très jeune âge entre 2 et 15 minutes.

Trois éprouvettes par formulation de hauteur 5cm et diamètre 11cm sont utilisées pour déterminer leur coefficient d'absorption capillaire. Après 90 jours de cure, les éprouvettes sont placées en étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Puis leur surface latérale est étanchéifiée à l'aide de papier adhésif d'aluminium en prenant soin de ne pas recouvrir la partie qui sera mise en contact avec l'eau, au risque de créer un chemin préférentiel de percolation (par capillarité) faussant les résultats. Les éprouvettes sont ensuite disposées sur un lit de sable mouillé alimenté en eau de façon continue (flacon retourné), et fermé afin de limiter l'évaporation trop importante. Le dispositif d'essai est présenté en Figure 37.

A chaque échéance les éprouvettes sont pesées en surface sèche par simple pression sur un chiffon microfibre. Les échéances d'essais retenues sont **2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 30** minutes et **1, 2, 4, 8, 24** et **120** heures. Les échéances précédemment citées en gras ne sont pas requises par le protocole AFPC-AFREM, mais il est apparu pertinent de les ajouter afin de caractériser de façon plus fine la porosité capillaire ainsi que d'étudier le comportement à plus long terme.

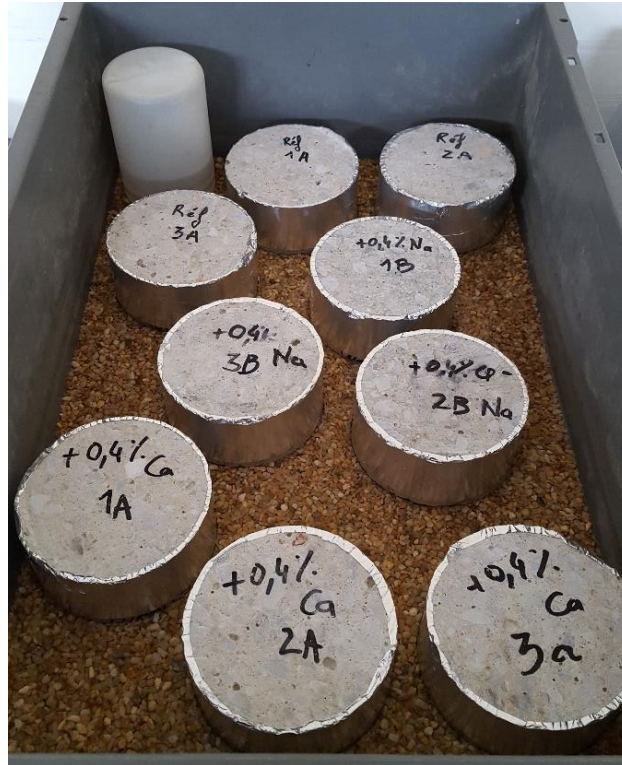


Figure 37 - Essai d'absorption capillaire sur béton

Le coefficient d'absorption capillaire est défini selon l'équation 38 et permet de retranscrire une quantité d'eau absorbée relative à la surface en contact.

$$C_{a,t} = \frac{M_x - M_0}{A} \quad [\text{Eq. 38}]$$

Avec,

$C_{a,t}$ le coefficient d'absorption à l'instant t (en kg/m^2)

M_x la masse de l'éprouvette à l'échéance t (en kg)

M_0 la masse initiale de l'éprouvette (en kg)

A la section de l'éprouvette en contact avec l'eau (en m^2)

En traçant les résultats obtenus on obtient le type de courbe présenté en Figure 38. La courbe théorique est obtenue en utilisant la formule décrite à l'équation 39.

$$\frac{M_{eau}(t)}{A} = \sqrt{\frac{\sigma r \cos \theta}{2\mu}} t P_0 \rho_{eau} \quad [\text{Eq. 39}]$$

Avec :

$M_{eau}(t)$ la masse d'eau absorbée par l'éprouvette à l'instant t (en kg)

A la section de l'éprouvette en contact avec l'eau (en m^2)

σ la tension superficielle de l'eau (0,075 N/m)

r le rayon moyen des pores (en m)

θ l'angle de raccordement (proche de 0 pour l'eau dans les matériaux cimentaires)

μ la viscosité de l'eau (0,001002 Pa.s)

t le temps (en s)

p_0 la porosité ouverte du matériau (déterminé lors de l'essai de porosité accessible à l'eau)

ρ_{eau} la masse volumique de l'eau (égal à 1000kg/m³)

La valeur maximale théorique absorbable par l'échantillon est déterminée par l'équation 40 et montre l'apparition d'un plateau à partir d'une certaine échéance.

$$\max\left(\frac{M_{eau}(t)}{A}\right) = p_0 \rho_{eau} H \quad [\text{Eq. 40}]$$

Avec H correspondant à la hauteur de l'éprouvette testée (égale à 0,05 m dans le cadre de cette étude).

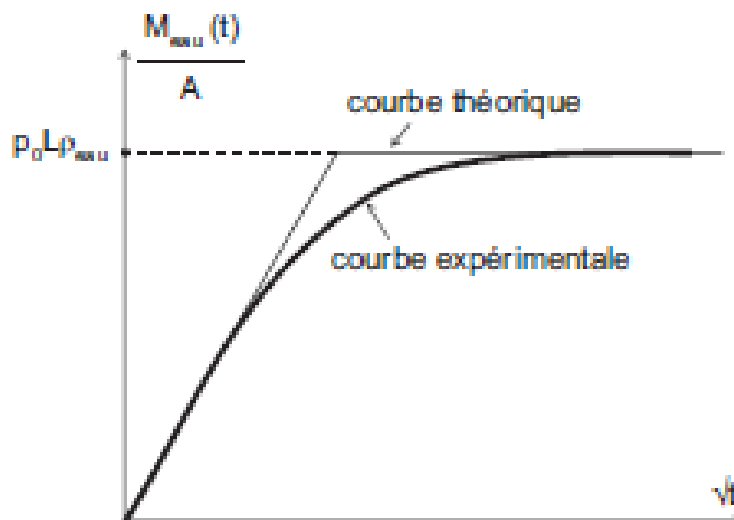


Figure 38 - Courbe d'absorption capillaire théorique et expérimentale

2.3.5. Carbonatation

Deux types d'essais ont été réalisés. L'un en carbonatation accélérée à 3% CO₂ tel que préconisé par le PN PERFDUB, et l'autre en carbonatation naturelle.

Cet essai permet de déterminer la capacité d'un matériau à résister à la pénétration de CO₂ afin d'y associer une durée de vie potentielle en fonction du risque de carbonatation. Elle ne devient problématique qu'en présence de béton armé.

La carbonatation est une réaction naturelle entre le CO₂ dissout et les hydrates de la matrice cimentaire, notamment la portlandite, conduisant à une chute de pH jusqu'à une valeur autour de 9. A ce pH, les armatures présentes ne sont plus protégées de la corrosion et celle-ci s'amorce.

Une fois la cure de 90 jours atteinte, les éprouvettes sont, dans un premier temps, placées en étuve à 45°C pendant 14 jours (protocole du PN Perfdub). Cette température est employée afin de préserver les hydrates et éviter leur déstabilisation. Elles sont ensuite étanchéifiées par aluminium sur deux faces parallèles afin de limiter le front de carbonatation à 2 directions. Elles sont ensuite conservées en salle à 65% d'humidité relative et 20°C, pendant 7 jours. Ces étapes permettent de stabiliser l'humidité relative interne des éprouvettes autour de 65% car c'est à cette humidité relative que la carbonatation est la plus importante.

Les éprouvettes sont ensuite placées en enceinte de carbonatation accélérée à 3% CO₂ jusqu'aux échéances de mesures retenues (28 et 90 jours dans le cadre de cette étude). Les fronts de carbonatation sont révélés par pulvérisation de phénolphthaléine sur fracture fraîche (Figure 39)

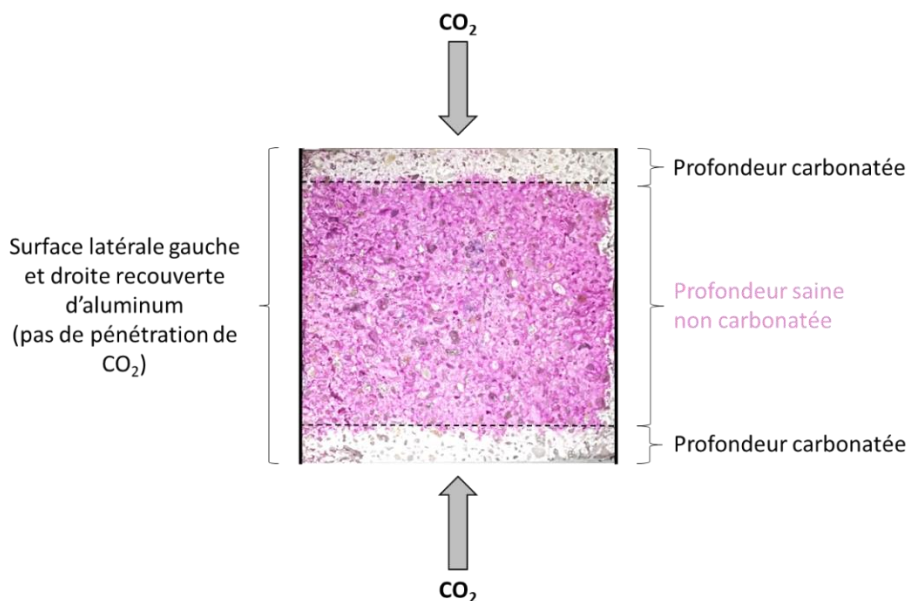


Figure 39 - Mesure de la profondeur de carbonatation par pulvérisation de phénolphthaléine

Pour la carbonatation naturelle, aucun pré-conditionnement n'est réalisé. Les bétons sont simplement stockés après 90 jours de cure humide dans une salle exposée au CO₂ ambiant.

2.4. Méthodes d'études de la corrosion

L'étude de la corrosion des armatures a été effectuée par plusieurs méthodes qui vont être détaillées dans cette partie. Les résultats sont présentés plus spécifiquement dans le chapitre 4. Afin de pleinement comprendre les raisons qui ont entraîné l'utilisation de ces techniques de caractérisation, la stratégie d'essai est explicitée dans une première section. Puis, dans un second temps, l'ensemble des méthodes utilisées est présenté.

2.4.1. Stratégie d'essai

Dans le cadre de cette thèse, l'étude de la corrosion des armatures vise à caractériser un état de corrosion potentiellement impacté par la présence de chlorures. Ces derniers sont uniformément répartis au sein des éprouvettes dès le gâchage. Il ne s'agit donc pas d'une situation où des chlorures extérieurs pénètrent progressivement dans une éprouvette. Il n'est donc pas possible de caractériser une avancée des chlorures dans l'éprouvette, révélée par pulvérisation de nitrate d'argent. Des essais électrochimiques ont donc été réalisés couplés à de l'observation directe des barres d'armatures par micrographie et par microtomographie aux rayons X. En effet, les essais électrochimiques renseignent sur l'état de corrosion de l'armature et les observations directes permettent de compléter et confirmer ces résultats.

2.4.2. Préparation et conditionnement des éprouvettes (préparation des aciers, résinage, cure)

Les éprouvettes utilisées pour les essais électrochimiques sont des mortiers de 150mm de haut pour 70mm de diamètre, contenant une barre d'armature de diamètre de 20mm centrée, comme le présente la Figure 40. Les barres d'armatures utilisées sont en acier lisse dont la composition chimique est détaillée au Tableau 14. Une partie de l'acier est laissé à l'extérieur de l'éprouvette afin de permettre une connexion électrique essentielle à l'essai de polarisation.

Tableau 14 - Composition chimique des aciers (% massique)

%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S
98,48	0,45	0,30	0,70	0,035	0,035

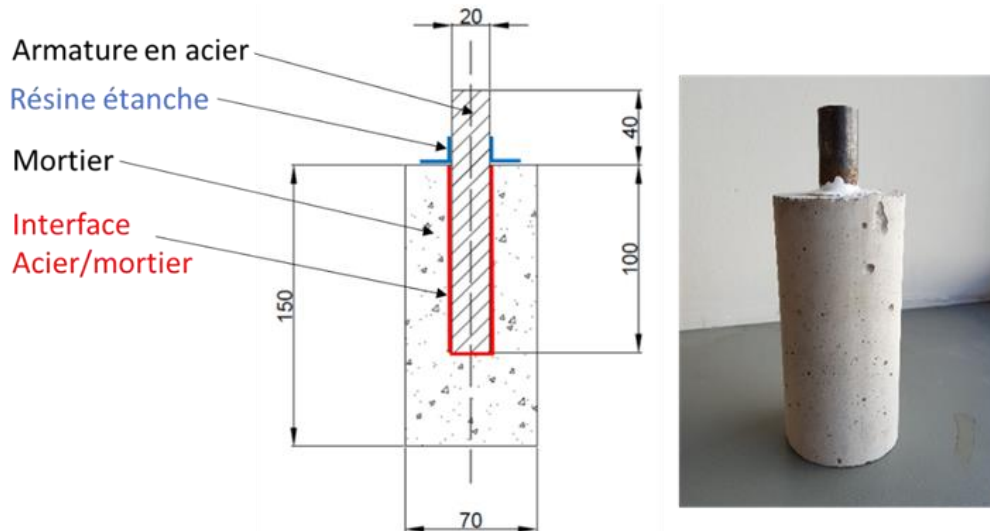


Figure 40 - Schéma et photo des éprouvettes utilisées pour l'étude électrochimique (dimension en mm)

Les éprouvettes sont confectionnées à l'aide de moules cylindriques en PVC composés de deux parties (Figure 41) :

- Un moule cylindrique de diamètre interne 70mm,
- Un cylindre plein percé d'un trou de 20mm de diamètre, placé en fond de moule servant à maintenir l'acier en place bien centré,



Figure 41 - Moules en PVC servant à la confection des éprouvettes électrochimiques [Sohail, 2013]

Les éprouvettes ont cette forme en cylindre afin de garantir une symétrie radiale autour de l'armature.

Les armatures ont subi des traitements différents avant essai. En effet, lors de la campagne d'essais menée à Dublin, les aciers ont été utilisés bruts, tel que reçus, alors que les essais français ont été faits sur éprouvettes poncées et nettoyées. Cette modification de protocole a été faite afin d'essayer de réduire la dispersion des résultats observés sur les 5 éprouvettes coulées pour chacune des formulations testées. Le fait de poncer l'armature permet d'en homogénéiser la surface. A cause de cet état de surface la mise en place de la corrosion est moins évidente que dans le cas où l'interface présente

des défauts. Toutefois, les essais restent entièrement comparatifs entre eux. Cette différence d'état de surface des éprouvettes est montrée en Figure 42.

Les mortiers sont réalisés en une seule gâchée et mis en place par vibration en remplissant les moules en deux fois, afin d'enlever la présence de bulles d'air dans le mortier durci. Après mise en place, les moules contenant le mortier sont placés en salle humide à 95% d'humidité relative. Les éprouvettes sont démoulées à 24h, puis une résine époxy étanche est placée en surface entre l'acier et le mortier, pour éviter l'infiltration préférentielle d'eau et de CO₂ le long de l'interface (afin d'éviter la corrosion à ce niveau). Les éprouvettes sont ensuite placées en cure, soit en salle humide à 95% d'humidité relative, soit en sac étanche. La cure dure 90 jours (essais en Irlande) ou 56 jours (essais en France). La durée a été réduite entre les 2 campagnes d'essais, car les résultats d'extraction de solution porales ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'attendre 90 jours avant la fixation des chlorures et que l'hydratation soit à un stade suffisamment avancé pour être représentative d'un essai à long terme. Le Tableau 15 reprend les principales différences entre les deux campagnes d'essais. 24h avant les essais de polarisation, les éprouvettes sont placées dans l'eau à 20°C afin de stabiliser les paramètres électrochimiques dépendant de la teneur en eau des matériaux et de la température.

Tableau 15 - Différences entre les deux campagnes d'essais de polarisation

Paramètres	Campagne UCD	Campagne LMDC
Ciments	CEM I et CEM II Irlande	CEM I 52,5 Lafarge Le Teil
Laitiers	Dublin	Fos
Sable	Local, non normalisé	Normalisé
Armature	Utilisée brut, telle que reçue	Poncée
Rapport E/L	0,6	0,5
Cure	90 jours en sac étanche	56 jours en salle humide

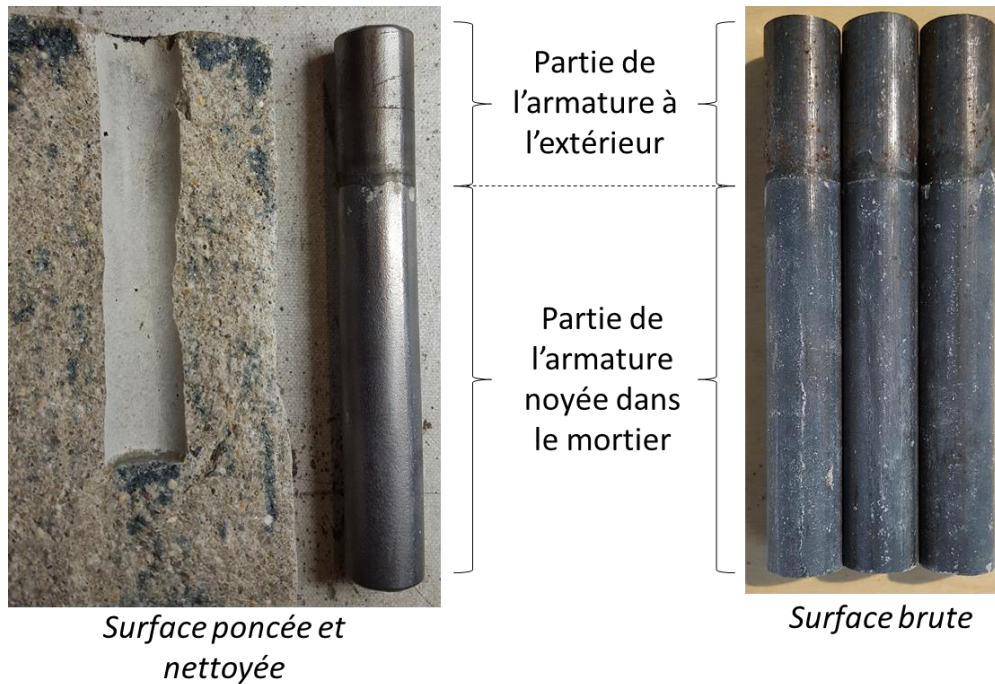


Figure 42 - Différence d'état de surface de l'acier (photo après autopsie)

2.4.3. Réalisation des essais électrochimiques

2.4.3.1. Essai Tafel (mesure de potentiel libre suivi de l'essai de polarisation)

L'essai Tafel est un essai électrochimique de polarisation contrôlé en potentiel. Il permet de caractériser l'état de corrosion d'une armature en perturbant son équilibre électrique par application d'une surtension (polarisation). Le système se compose de 3 électrodes (Figure 43) :

- L'électrode de travail, qui est l'armature noyée dans le mortier,
- La contre-électrode, constituée par un treillis en titane² entourant les éprouvettes,
- L'électrode de référence au calomel saturé (ECS) qui mesure le potentiel instantané.

Cinq éprouvettes sont utilisées pour chaque formulation afin de vérifier la dispersion des résultats avec une précision suffisante. Le logiciel d'interface Gamry DC Module permet d'établir la polarisation et de mesurer les réponses en courant. En l'absence de polarisation, c'est-à-dire avant d'imposer une tension entre les électrodes de travail et la contre électrode, le courant dans le système est nul. Lorsque l'on vient perturber l'état d'équilibre, en lui imposant une surtension, le système répond par un courant. Plus le potentiel est déplacé de son équilibre, plus la valeur en courant augmente. C'est son évolution par rapport au déplacement de potentiel qui permet de caractériser l'état de corrosion et donc de déterminer si un système se trouve dans un état de corrosion passif ou actif. De plus, si le système se trouve dans un état de corrosion actif, cet essai électrochimique permet d'estimer une vitesse de corrosion.

² Treillis en titane MMO = titane recouvert d'une couche électro-catalytique à base d'oxydes mixtes métalliques, afin de garantir sa stabilité et donc sa longévité

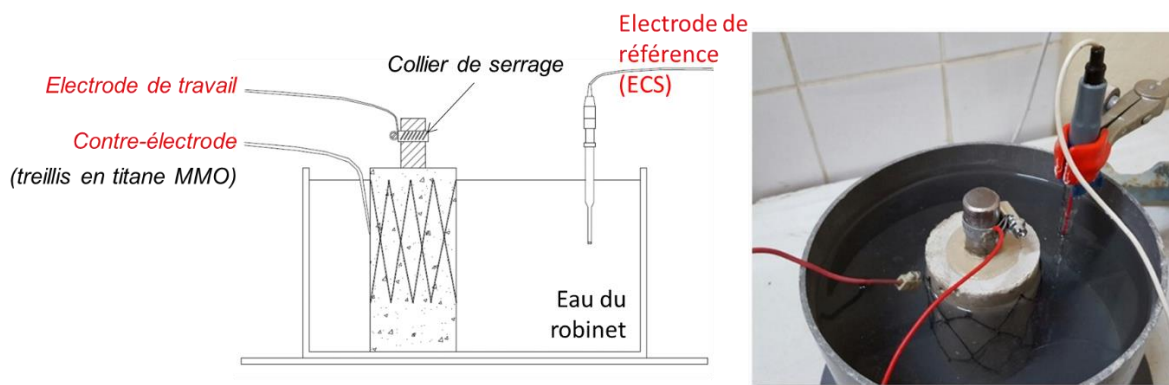


Figure 43 - Principe de mesure des essais électrochimiques

Le protocole retenu pour la réalisation de l'essai Tafel est le suivant :

- Les éprouvettes sont immergées en mettant le niveau d'eau 1cm en dessous de la hauteur de l'éprouvette ;
- Mesure du potentiel libre entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé – ECS) ;
- Polarisation de -300mV à $+100\text{mV}$ par rapport au potentiel libre précédemment mesuré (les raisons de ce décentrage sont explicitées ci-après) ;
- Attente de 24h dans l'eau dans les mêmes conditions qu'avant l'essai pour restabiliser le potentiel libre (détaillé dans la section suivante) ;
- Mesure de la résistance électrolytique, définie dans la section éponyme, pour corriger les courbes intensité/potentiel obtenues (correction de la chute ohmique)

Les courbes de polarisations obtenues sont généralement représentées en échelle semi-logarithmique avec les valeurs absolues du courant en fonction du potentiel. La Figure 44 présente les différentes représentations et comment sont obtenues ces courbes. Cette représentation sera également adoptée dans ce manuscrit de thèse.

On vérifie bien sur ces courbes que le courant est nul au potentiel d'équilibre et c'est lorsqu'il y a un déplacement du potentiel (plus négatif ou plus positif par rapport à cet équilibre) qu'une réponse en courant est mesurée.

La vitesse de balayage en potentiel retenue est de $0,5\text{ mV/s}$. Il aurait toutefois été nécessaire d'en tester plusieurs afin de choisir la plus faible possible. De plus, ces essais ont été réalisés à une seule échéance (56 ou 90 jours selon les campagnes d'essais), alors qu'un suivi du potentiel au cours du temps aurait été également intéressant.

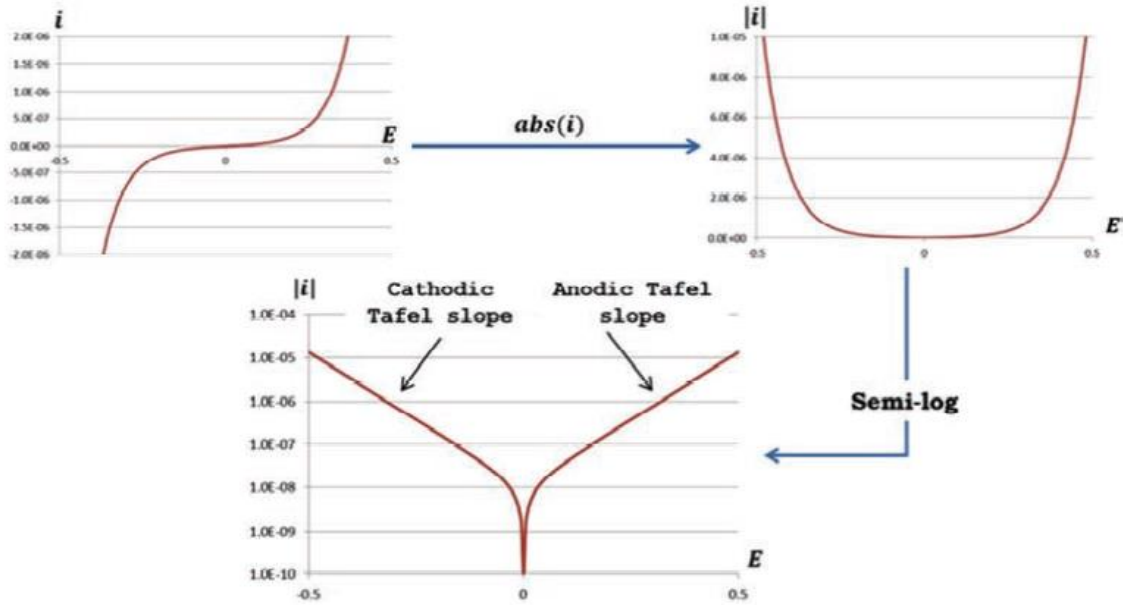


Figure 44 - Représentation semi-log des courbes de polarisation [François, Laurens, Deby, 2018]

A partir de la courbe semi-logarithmique obtenue, on peut ainsi déterminer les paramètres de Tafel (Figure 45), qui seront exploités dans le chapitre 4 présentant les résultats de ces essais électrochimiques :

- Constante de Tafel β_A , à partir de la droite anodique, qui caractérise la cinétique d'oxydation du fer (réaction anodique) ;
- Constante de Tafel β_C , à partir la droite cathodique, qui caractérise la cinétique de réduction du dioxygène et de l'eau (réaction cathodique) ;
- Potentiel de corrosion E_{corr} , qui traduit l'état d'équilibre du système couplé Fer-O₂ ;
- Courant de corrosion I_{corr} , qui circule dans l'armature et caractérise la cinétique globale de corrosion de l'interface acier/mortier.

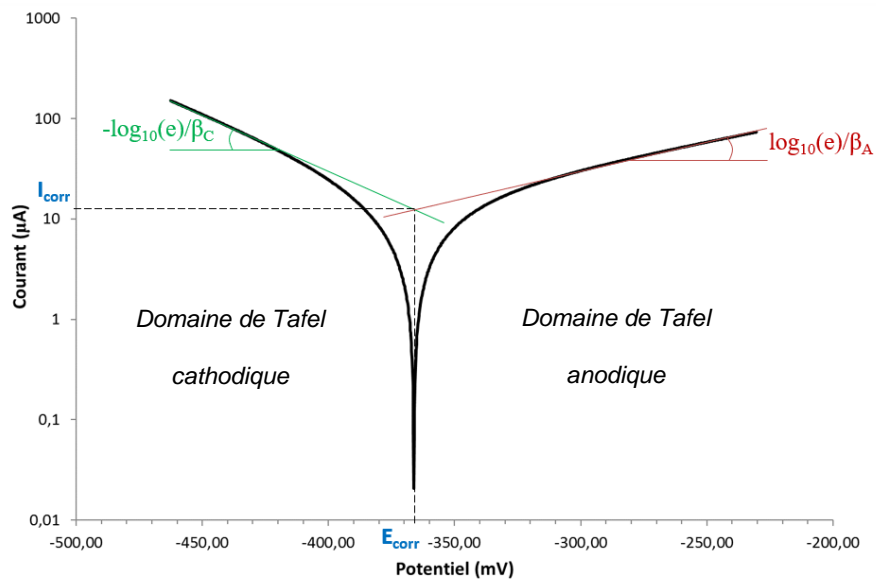


Figure 45 - Courbe de polarisation théorique et détermination des paramètres de Tafel par la méthode des pentes

Dans la pratique, les pentes des droites cathodiques et anodiques se croisent rarement exactement à la valeur du potentiel de corrosion. Dans ce cas c'est la valeur en courant la plus faible qui est retenue car c'est celle-ci qui contrôle la vitesse globale de réaction comme l'explique plus en détail la partie dédiée dans la section suivante.

2.4.3.2. Discussion sur la méthodologie de l'essai Tafel

Restabilisation du potentiel libre après essai

Un suivi du potentiel libre après essai montre qu'il ne se restabilise pas exactement à la même valeur que celle mesurée initialement, même au bout de 18h, comme le montre la Figure 46. Toutefois, dès 2h d'attente, le potentiel revient à une valeur très proche de celle initialement mesurée. Il a donc été choisi d'attendre 24h avant d'effectuer la mesure de la résistance électrolytique en connaissance de cette modification. Toutefois, en appliquant ce même protocole à l'ensemble des éprouvettes, les mesures restent comparatives.

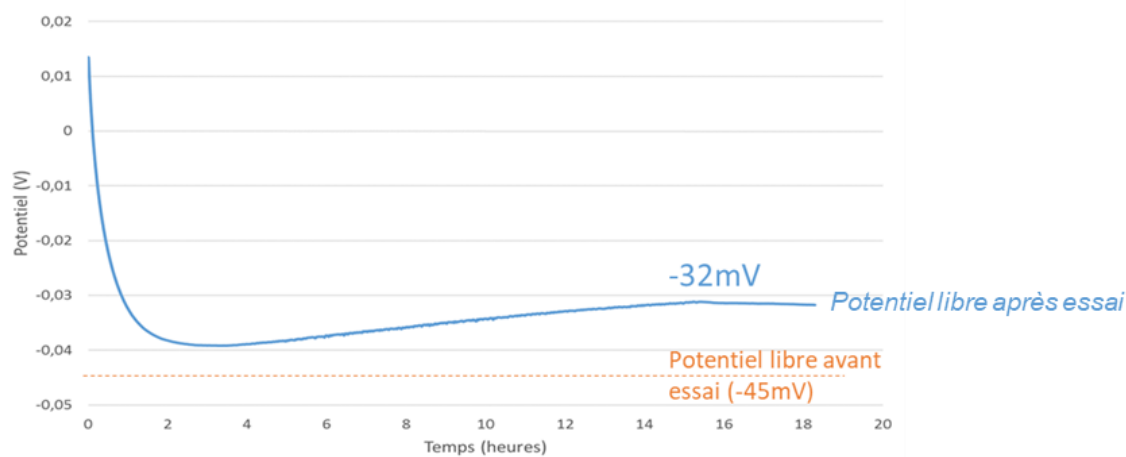


Figure 46 - Stabilisation du potentiel libre après essai de polarisation

Décalage entre potentiel libre et potentiel de corrosion

Il existe un écart entre les valeurs de potentiel libre et les valeurs de potentiel de corrosion déterminées lors des essais (lorsque le courant devient nul). En effet, les essais de polarisation ont été effectués en partant d'une valeur de potentiel très électro-négatif par rapport au potentiel libre pour aller vers un potentiel très électro-positif toujours par rapport au potentiel d'équilibre. En procédant de cette façon, le potentiel de corrosion ne correspond pas exactement au potentiel libre, mais permet la réalisation d'un grand nombre d'essais dans un laps de temps plus court. Un décalage vers une valeur plus négative est toujours observé, comme le présente la Figure 47.

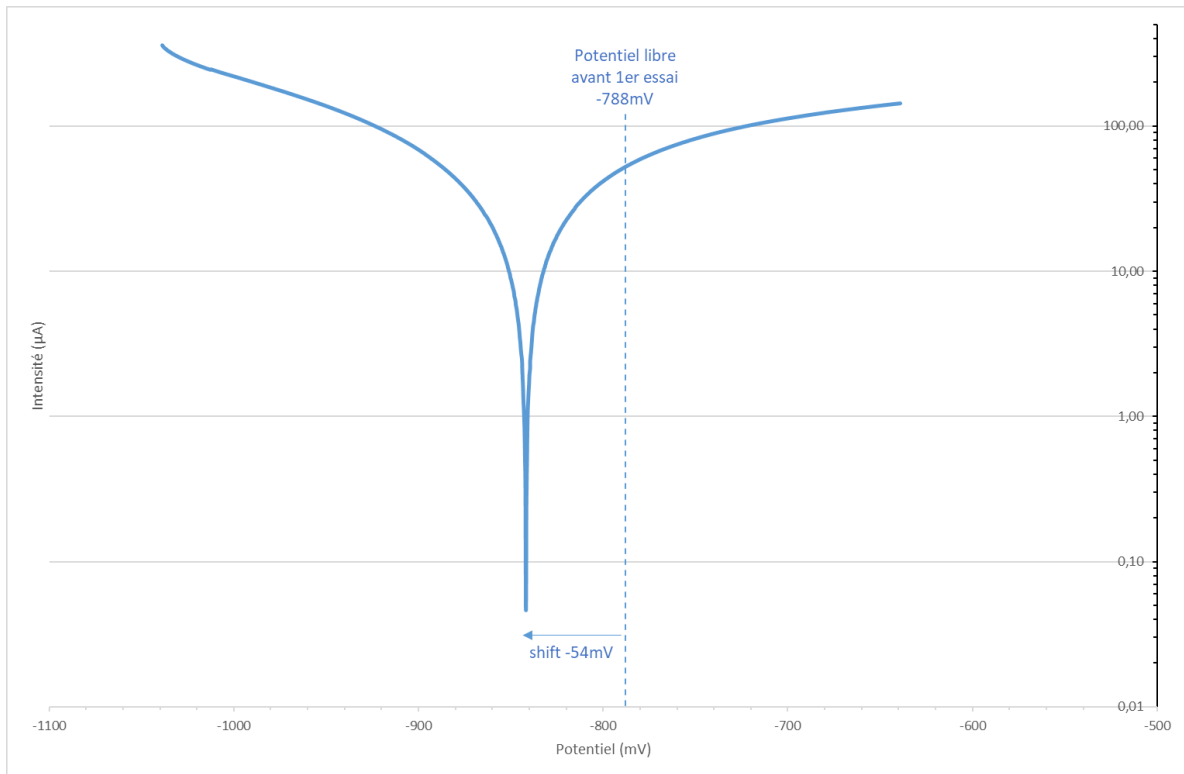


Figure 47 - Shift entre potentiel libre et potentiel de corrosion dû à la méthode de polarisation choisie

Ce décalage est provoqué par une polarisation relativement importante et un essai rapide. Il illustre les effets capacitifs du système. Pour ne pas observer ce décalage, il aurait fallu effectuer une polarisation par branche³ en partant du potentiel libre vers les valeurs extrêmes. Toutefois, il aurait fallu attendre entre chaque essai le retour au potentiel libre pendant au moins 2h, comme présenté précédemment (soit 10h de plus pour chaque formule). Cette procédure d'essai de polarisation par branches a été testée afin de vérifier que les valeurs du courant de corrosion n'étaient pas liées aux procédures d'essai (Figure 48). Les valeurs du courant de corrosion déterminées par l'une ou l'autre technique sont identiques. Seule l'allure de la courbe varie pour les valeurs les plus négatives dans le cas d'une polarisation continue démarrant à cette borne. Etant donné le caractère systématique de ce décalage et considérant l'étude comme comparative, les essais ont été poursuivis selon le protocole précédemment détaillé.

³ Application d'une surtension en partant du potentiel libre vers une valeur limite puis repartir du potentiel libre pour appliquer la surtension dans le sens opposé

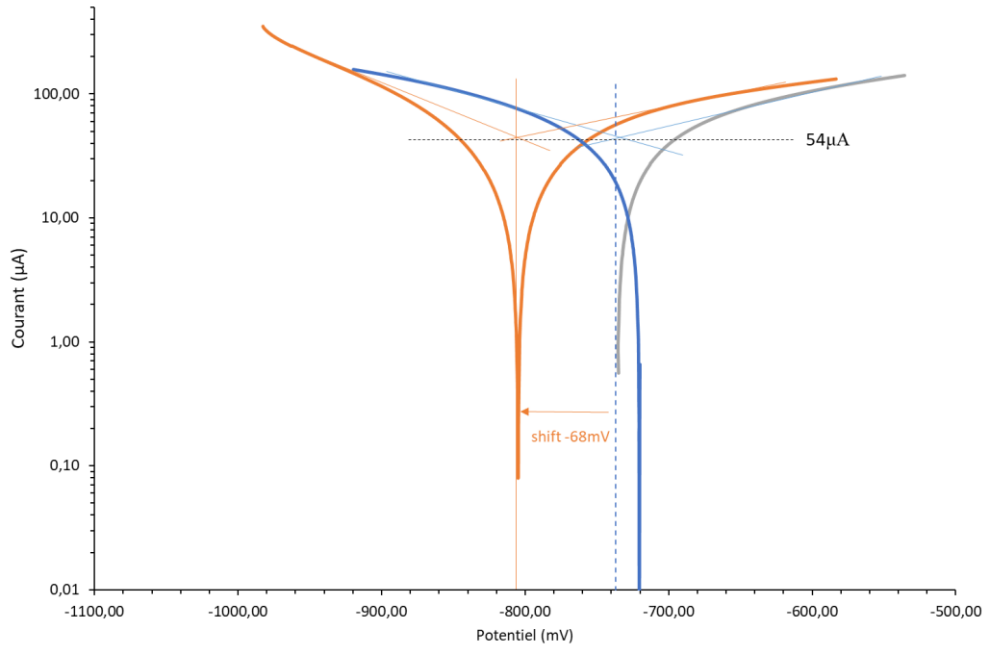


Figure 48 - Valeurs du courant de corrosion entre polarisation continue (en orange) et par branches (en bleu et gris)

Le décalage entre potentiel libre et potentiel de corrosion mesuré est déterminé pour l'ensemble des formules. Une synthèse de ce décalage est faite à la Figure 49.

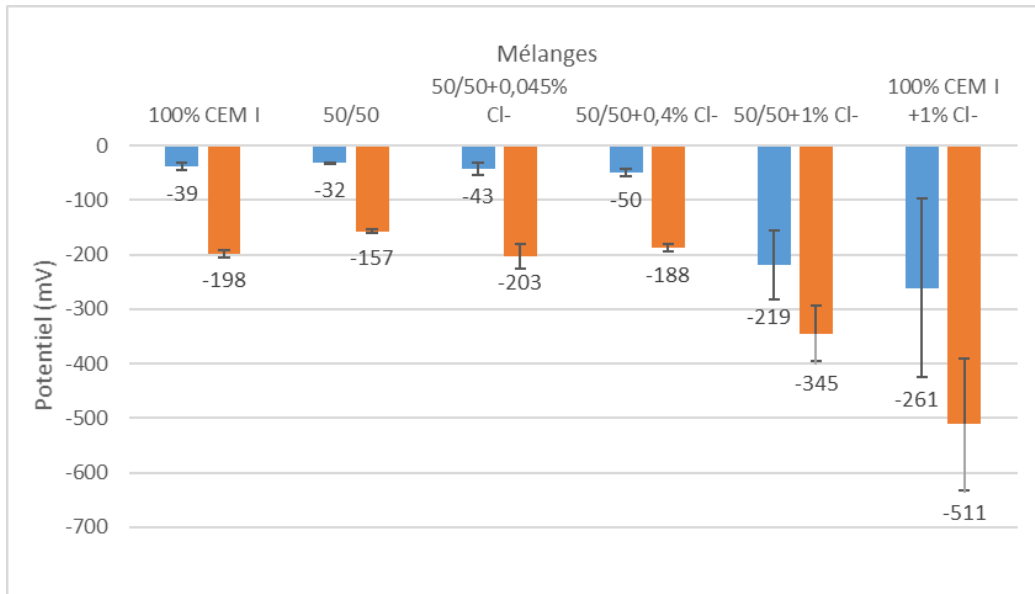


Figure 49 - Différence entre potentiel libre avant essai (en bleu) et potentiel de corrosion (en orange) à 56 jours d'hydratation

On remarque que quel que soit le mélange étudié, on obtient logiquement une valeur plus négative pour le potentiel de corrosion que pour le potentiel libre mesuré avant essai. En effet, ce sens de décalage est normal, car tous les essais sont réalisés en polarisant par la borne inférieure (plus négative que le potentiel libre), en balayant les valeurs vers la borne supérieure (plus positive par rapport au potentiel libre). Les différences entre potentiel libre et potentiel de corrosion sont plus importantes pour les mélanges activés à base de ciment (1% Cl⁻ par rapport à la masse de liant). Concernant les autres mélanges,

l'écart est compris entre 120 et 160 mV. C'est la raison pour laquelle la polarisation n'est pas centrée sur le potentiel libre (-300 à +100mV) afin de tenir compte de ce décalage et d'obtenir malgré cela une courbe plus équilibrée par rapport au potentiel de corrosion pour pouvoir déterminer le plus précisément possible les coefficients des droites de Tafel.

Les barres d'erreurs traduisent un intervalle de confiance avec une valeur de alpha égale à 0,05. Ces erreurs sont plus importantes pour les mélanges les plus activés (à 1% Cl⁻ par rapport à la masse de liant), qu'ils soient 100% ciment ou 50% CEM I et 50% laitier. De plus, entre ces deux mélanges, celui sans laitier connaît une dispersion relativement plus grande. Cette dispersion des résultats provient de l'émergence de deux groupes distincts parmi les 5 éprouvettes de cette formulation : deux des résultats sont autour de -300mV alors que trois autres sont autour de -640mV. Il semblerait que 3 des 5 éprouvettes soient dans un état de corrosion active (celles dont le potentiel de corrosion est autour de -450mV) alors que les deux autres ne le sont pas. Ces différences pour une même formulation peuvent provenir d'une différence de structuration de l'interface (par exemple la présence de bulle d'air au contact de l'armature) ayant facilité la corrosion dans un contexte chimique favorable (présence d'une quantité importante de chlorure). Nous reviendrons plus en détail sur ces résultats au cours du chapitre 4 exploitant ces résultats.

Détermination des paramètres de Tafel d'un système réel

Contrairement à la théorie présentée dans le chapitre bibliographique, en pratique les droites de Tafel anodique et cathodique ne se croisent pas systématiquement à la valeur de potentiel de corrosion (ou 0, dans le cas d'une représentation en surtension). En effet, les courbes théoriques traduisent seulement les équations d'oxydo-réduction du fer. Or, dans nos systèmes, plusieurs réactions entrent en jeu et se superposent, venant modifier l'inclinaison des pentes de Tafel. Cela se traduit par des droites de Tafel qui ne se croisent pas en la valeur du potentiel de corrosion. Dans ce cas, c'est la valeur du courant de corrosion la plus faible qui est retenue car ce sera cette valeur qui limitera la vitesse globale du système électrochimique [Sohail, 2013]. La Figure 50 présente cette situation rencontrée expérimentalement. Dans le cas présent, c'est la pente cathodique qui donne une valeur de courant plus faible que la pente anodique. Le courant de corrosion retenu est donc celui donné par la pente cathodique. Bien que l'on aurait pu vouloir se placer du point de vue de la sécurité vis-à-vis de la corrosion, cela aurait été physiquement incorrect. En effet, cette situation signifie que les réactions se dérouleront plus vite à l'anode (courant supérieur) qu'à la cathode (courant plus faible), mais que la réaction d'oxydo-réduction globale est bien pilotée par la cathode car c'est la réaction la plus lente de ce système. Cette situation se rencontre régulièrement car la réduction nécessite de faire réagir l'oxygène dissout qui rencontre des difficultés à diffuser dans la matrice cimentaire.

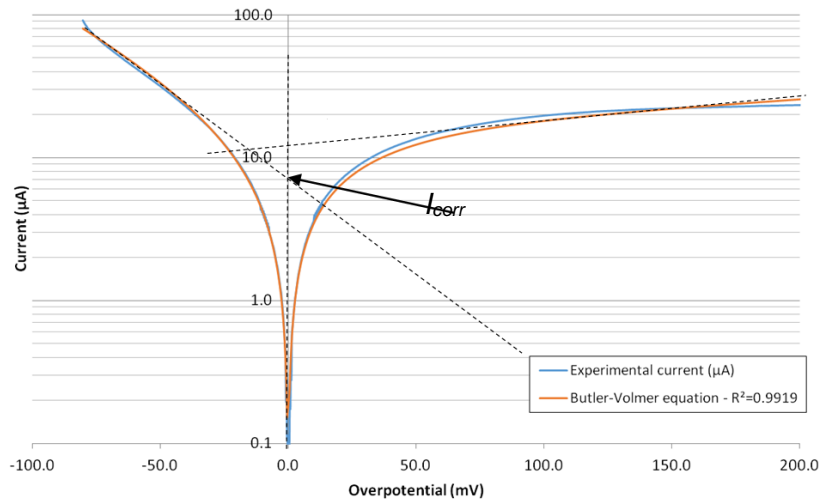


Figure 50 - Détermination du courant de corrosion (I_{corr}) et correspondance des résultats expérimentaux avec l'équation de Butler-Volmer

Cette figure présente également un affinement par l'équation de Butler-Volmer. Par itération de différence des moindres carrés, on affine les paramètres de Butler-Volmer et on peut ainsi déterminer les constantes de Tafel β_A , à partir de la pente anodique, β_C à partir la pente cathodique et le courant de corrosion I_{corr} .

2.4.4. Détermination de la résistance électrolytique

La mesure de la résistance électrochimique, permet de corriger ce que l'on appelle chute ohmique (*ohmic drop*) dans la littérature, qui correspond à la résistance électrique des matériaux situés entre l'électrode de travail et la contre-électrode et qui s'oppose au passage du courant. Si le treillis en titane composant la contre-électrode était placé directement autour de l'armature alors la valeur du potentiel mesuré serait égale à celle à l'interface. Or, une paroi en mortier s'oppose au passage au courant et fait donc chuter le potentiel.

Caractériser la résistance électrochimique renseigne donc sur la capacité du matériau à s'opposer au passage du courant. La teneur en eau est très importante dans l'impact sur cette caractéristique. Il est envisageable que les écarts observés correspondent principalement à des différences liées à la structuration des hydrates et de la porosité. La résistance électrolytique a été déterminée à l'aide du logiciel Gamry en utilisant le même montage que pour les essais de polarisation. Un balayage en fréquence est effectué afin de déterminer cette valeur.

2.4.5. Détermination de la résistivité par détermination du facteur de forme

La détermination de la résistance électrolytique est une caractéristique dépendante de la forme de l'éprouvette. Afin de s'affranchir de cela et d'obtenir un paramètre intrinsèque au matériau, il convient de remonter à la valeur de la résistivité. Par simulation numérique à l'aide du logiciel COMSOL, il est possible de déterminer le facteur de forme des éprouvettes et donc de faire correspondre les valeurs de résistance électrolytique obtenues à une valeur de résistivité. Après modélisation de la structure des éprouvettes

employées lors des essais de polarisation, une différence de potentiel de 1V est arbitrairement appliquée entre la surface extérieure de l'éprouvette et la surface de l'acier. Il en résulte l'apparition d'un courant qu'il convient ensuite d'intégrer sur l'une des deux surfaces pour déterminer le facteur de forme, et ainsi pouvoir convertir les valeurs de résistance électrolytique (en Ohms), en des valeurs de résistivité (en Ohm.m) indépendantes de la morphologie des éprouvettes. La détermination du facteur de forme par modélisation est schématiquement rappelée à la Figure 51. Dans le cas des éprouvettes employées, le facteur de forme est équivalent à 1,8399.

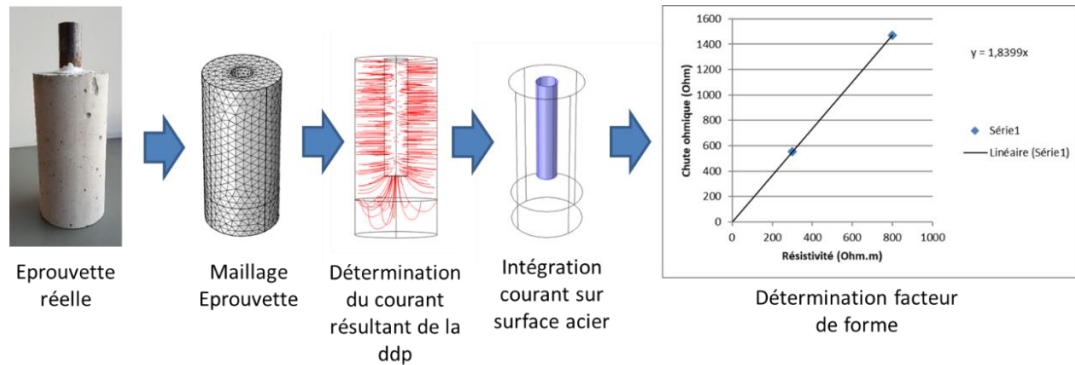


Figure 51 - Détermination du facteur de forme par modélisation sous COMSOL

2.4.6. Techniques d'observation de la corrosion

2.4.6.1. Autopsie des éprouvettes

Les autopsies des éprouvettes ont été réalisées au sein du chapitre 4 à la suite des essais de polarisation. Cette méthode consiste à venir fendre les éprouvettes dans le sens de la longueur (parallèle à l'armature) afin d'observer directement à la fois la surface de l'acier ainsi que la surface du mortier laissée libre par l'armature (Figure 52). Afin de quantifier les produits sur les surfaces corrodées observées, il est toutefois nécessaire d'utiliser la technique d'analyse d'images.

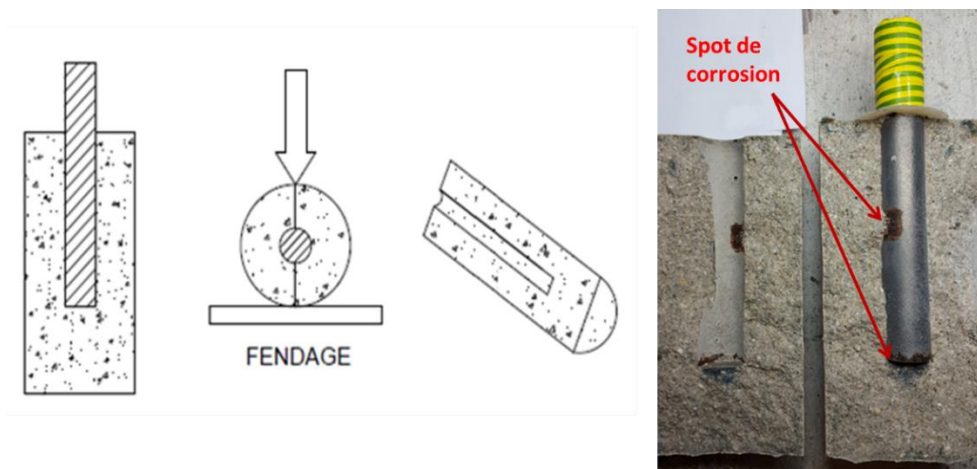


Figure 52 - Essai de fendage pour observation directe des spots de corrosion

2.4.6.2. Analyse d'images

Afin de quantifier la surface corrodée des armatures, la technique d'analyse d'images a été utilisée. Les spots de corrosion observés correspondent à des surfaces apparentes de corrosion, qui sont en fait des surfaces de précipitations des produits de corrosion et non uniquement la zone anodique débitant l'acier (Figure 53). La surface apparente de corrosion dépend du coup de l'intensité de la corrosion et également de la qualité de l'interface acier/mortier qui permettra aux produits de corrosion de précipiter plus ou moins loin. Dans le cas présent, comme les compositions sont semblables et que l'on travaille de façon comparative, cela reste indicatif de la présence de corrosion et de la durée du phénomène.

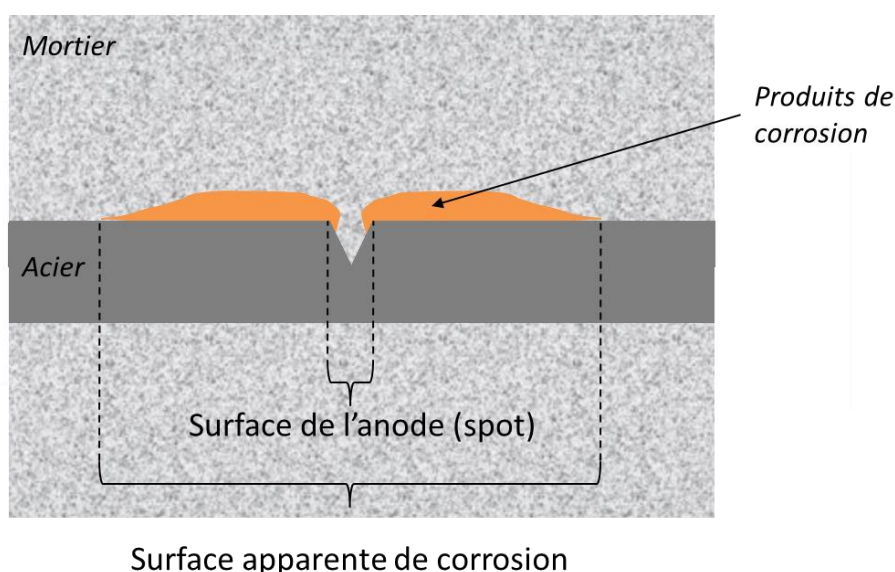


Figure 53 - Schéma de l'anode et surface apparente de corrosion

Ces résultats ont été obtenus par analyse d'images après cartographie de la surface de l'armature. Cette cartographie a été réalisée par deux méthodes. La première consiste en un assemblage d'images successives par rotation progressive de l'armature (Figure 54). Cette méthodologie n'a pas été retenue dans la suite des essais, au profit d'une cartographie à l'aide d'un calque enroulé sur les armatures, plus simple à mettre en place tout en présentant un degré de précision semblable.

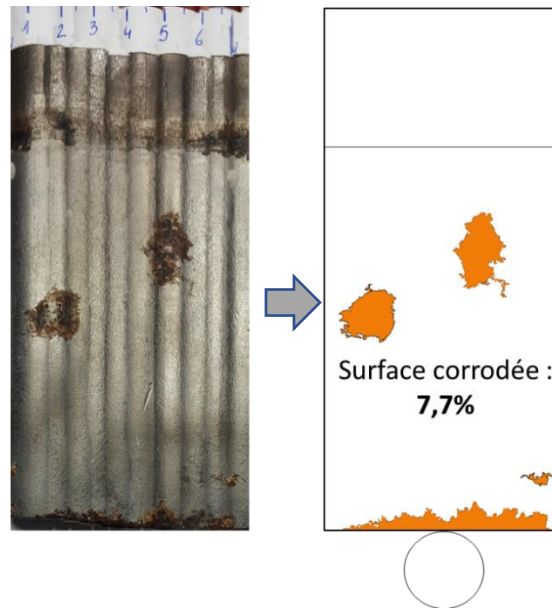


Figure 54 - cartographie de la surface de l'acier par superposition de clichés de la barre en surface dépliée et analyse de surface par le logiciel ImageJ

Afin de mesurer ces surfaces de corrosion, un calque de 10cm de haut x 6,28cm de large, correspondant à la surface étalée de l'acier de 2cm de diamètre a donc été utilisé. Ce calque est enroulé autour de l'acier puis les spots de corrosion sont relevés au marqueur. Les calques sont ensuite scannés et analysés via le logiciel de traitement d'images ImageJ. Le traitement suivant est appliqué aux images :

- Binarisation de l'image : Image → Type → 8-bit
- Suppression des traces de poussières à l'aide des fonctions dilate, erode, dilate ;
- Sélection uniquement des zones corrodées par seuillage de l'image : Image → Adjust → Treshold : l'image étant binaire il y a seulement des pixels noirs et blancs, Cette étape permet de sélectionner uniquement les pixels noirs ;
- Détermination du pourcentage de pixels noirs par rapport à la surface totale de l'image : Analyse → Analyse Particules puis Analyse → Measure

2.4.6.3. Détermination du moment de formation des spots de corrosion et suivi de leur cinétique d'évolution

Les autopsies ayant révélé la présence de spots de corrosion, il était nécessaire de parvenir à déterminer leur cinétique de formation. Deux méthodes ont été envisagées : la microtomographie aux rayons X ainsi qu'un suivi destructif sur plaques. La première méthode présente le principal avantage d'assurer un suivi en continu d'une même éprouvette et donc des mêmes spots de corrosion, avec toutefois la principale limite liée à la taille réduite des échantillons. Le suivi sur plaque permet d'avoir un échantillon de taille plus importante tout en présentant l'inconvénient majeur d'être destructif à chaque échéance et de ne pas pouvoir suivre un spot de corrosion dans le temps. Un autre inconvénient lié à cette méthode est la différence d'interface entre une plaque et une armature cylindrique.

Microtomographie

Les essais de microtomographie aux rayons X ont été réalisés au laboratoire CIRIMAT sur un tomographe à rayons X Nanotom 180 de General Electric – Phoenix (Figure 55). Il permet, par différence d'absorption d'un faisceau de rayons X, de mettre en évidence les différences de densité des matériaux traversés. Ainsi comme le montre la Figure 57 on distingue très bien l'acier (très absorbant) de la pâte cimentaire.

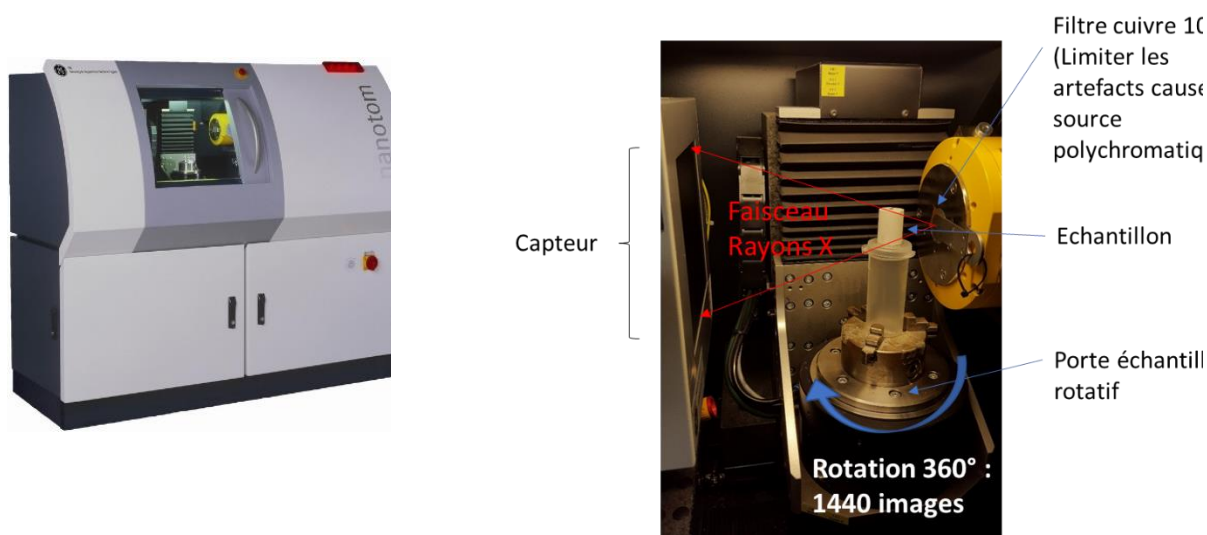


Figure 55 - Tomographe Phoenix Nanotom – photo et principe de fonctionnement

Les éprouvettes utilisées sont présentées en Figure 56. Il s'agit de pâte cimentaire à $E/L=0,4$. Elles sont démoulées à 24h et stockées dans du Parafilm, entre les échéances de mesures.

Les mesures sont faites sous une tension de 150 kV et un courant de 50 μA . Le filament est en tungstène. Le temps d'acquisition est de 750ms par plan en faisant une moyenne sur 3 valeurs. 1440 images sont acquises en faisant tourner progressivement l'échantillon à 360° autour de son axe (Figure 57). La définition est donnée par la taille du voxel (pixel en 3D) qui est ici inférieure à 10 μm . Un filtre en cuivre de 100 μm est placé en sortie du tube à rayons X afin de limiter la plage de longueur d'ondes de la source polychromatique et de focaliser les rayons traversant l'échantillon.

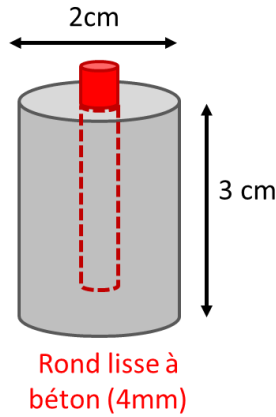


Figure 56 - Schéma de l'éprouvette utilisé en microtomographie

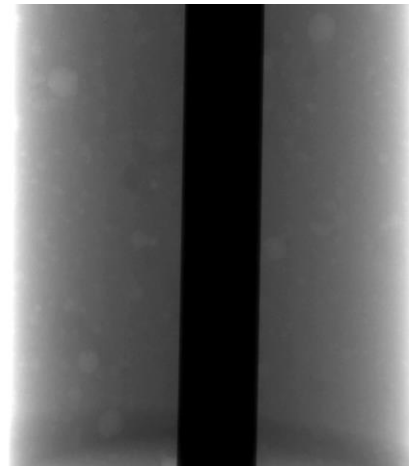


Figure 57 - Une des 1440 images nécessaires à la reconstruction en 3D de l'échantillon (en noir = armature ; en gris clair= pore ; en gris foncé=pâte)

Les essais sont menés à 7, 28 et 56 jours et traités à l'aide du logiciel Avizo. Afin de s'assurer de la possibilité de suivi de spots de corrosion par microtomographie, une situation de corrosion caverneuse a été créée au niveau de l'interface par résinage partiel de l'armature. Ainsi, l'acier sous la résine, privé d'oxygène, devient une anode alors que l'acier sans résine devient une cathode. Comme le montre les résultats obtenus à 7 et 56 jours (Figure 58), on remarque bien l'apparition de spots de corrosion. On remarque sur ces images que les éprouvettes sont bien dans la même position (présence de pores permettant de recalibrer les éprouvettes) et que l'armature affiche à 56j des creux non présents à 7 jours d'hydratation, preuve de l'apparition de spots de corrosion entre ces deux échéances. Ces observations valident donc la possibilité de suivi des spots de corrosion par microtomographie.

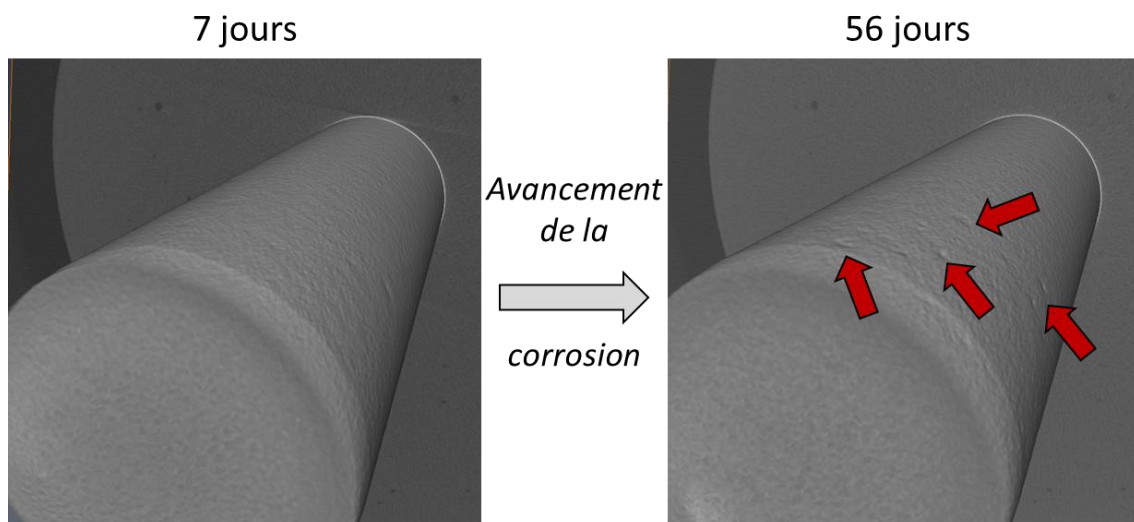


Figure 58 - Suivi de spots de corrosion par microtomographie à 7 et 56 jours sur mortier avec barre d'acier de 4mm de diamètre (apparition de spots de corrosion indiqué par les flèches rouges)

Essai de corrosion sur plaques

Afin de vérifier la cinétique de formation et d'évolution des spots de corrosion, des essais de corrosion sur plaques d'acier préalablement poncées ont également été entrepris. Une pâte de ciment est coulée par-dessus. Les observations de la surface des plaques ont été effectuées à 3, 7 et 28 jours. Les essais sont effectués sur 3 éprouvettes pour chaque échéance et pour chaque formulation.

Les résultats d'observations sont présentés à la Figure 59. Ils présentent une plaque ainsi que l'image résultante du traitement d'image permettant d'y associer une surface de corrosion apparente.

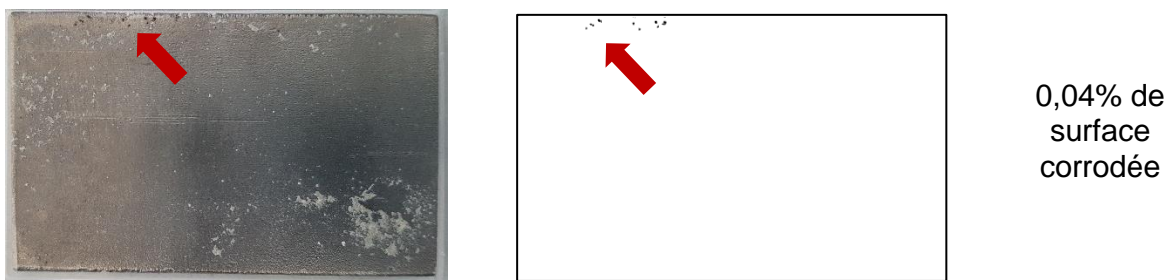


Figure 59 - Apparition de produits de corrosion à 3 jours d'hydratation pour un mélange 50/50 activé à 0,4% Cl- (les pourcentages de surfaces corrodées apparentes sont déterminés par traitement d'image)

2.5. Caractérisation physico-chimique

2.5.1. Granulométrie laser

Cette technique permet de mesurer la distribution, en taille et en quantité, de particules contenues dans un échantillon en poudre. La mesure se fait par analyse de la diffraction globale d'un faisceau laser traversant l'échantillon, en sachant que l'intensité de lumière diffractée est proportionnelle à la quantité de particules et que l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille de particule [Cyr, 1999]. Cette technique est représentée à la Figure 60.

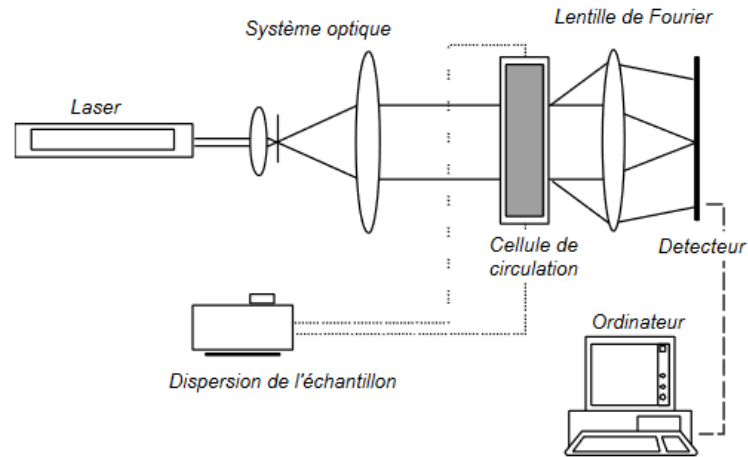


Figure 60 - Schéma simplifié d'un granulomètre laser [Cyr, 1999]

Les distributions granulométriques sont mesurées à l'aide d'un granulomètre laser CILAS 1090 LD, présenté en Figure 61. Les matériaux ont été caractérisés en voie humide sous éthanol, afin d'éviter tout commencement d'hydratation causant des imprécisions de mesure par agglomération de particules. Les mesures ont été faites en prenant comme indice de réfraction optique les valeurs du Tableau 16, afin de pouvoir appliquer le modèle mathématique de Mie. En effet, des erreurs sur les particules inférieures à 5 μm peuvent apparaître lorsque l'approximation de Fraunhofer est utilisée [Cyr, 1999 ; Cyr et al., 2001].

Tableau 16 - Indices de réfraction optique retenus pour les matériaux utilisés

	Partie réelle	Partie imaginaire
CEM I	1,73 [Cyr, 1999 ; Cyr et al., 2001]	0,003 [Cyr, 1999 ; Cyr et al., 2001]
GGBS	1,65 [Samson et al., 2017 ; Jewell et al., 2009]	0,1 [Samson et al., 2017 ; Jewell et al., 2009]



Figure 61 - Granulomètre laser

2.5.2. Porosimétrie au mercure

Cette technique, par injection de mercure par pression croissante au sein de l'échantillon, permet la caractérisation de la distribution des diamètres de pores. Plus la pression est grande et plus le diamètre de pores atteignables est petit. Cette technique se base sur l'hypothèse que le réseau poreux est composé uniquement de cylindres et permet de déduire via la loi de Laplace quel diamètre de pores correspond à une pression, selon la relation définie à l'équation 41.

$$D = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P} \quad [\text{Eq. 41}]$$

Avec :

D , le diamètre de pore (m)

γ , la tension superficielle du mercure (0,485 N/m)

θ , l'angle de contact du mercure dans les pores (supposé égal à 130°)

P , la pression exercée (en Pa) pour laquelle les pores de diamètre supérieur à D seront entièrement remplis alors que les pores de diamètre inférieur à D seront entièrement vides.

Les essais de porosimétrie au mercure sont réalisés avec un porosimètre Micromeritics Autopore IV présenté en Figure 62, sur fraction stabilisée de pâtes de ciment à 2 ans d'hydratation en cure en boîte étanche.

Avant de procéder à l'essai, l'éprouvette de pâte cimentaire est démoulée et sciée en disques de 2 à 3mm d'épaisseur. Ces disques sont ensuite placés dans un récipient contenant de l'isopropanol, afin d'arrêter l'hydratation par échange de solvant et surtout sortir l'eau résiduelle de l'échantillon, afin de bien exposer le réseau poreux à la pénétration du mercure. Après 3 jours d'échange de solvant, les disques sont séchés pendant 5 minutes en étuve à 40°C afin de garantir une bonne évaporation de l'isopropanol résiduel, tout en évitant de déstabiliser les hydrates. Ils sont ensuite placés en dessiccateur sous vide 24h minimum afin d'effectuer les analyses (en présence de gel de silice et pastilles de NaOH, afin de se prémunir de toute réhydratation et carbonatation, respectivement).



Figure 62 - Porosimètre mercure Micromeritics Autopore IV



Figure 63 - Pénétrromètre

Afin d'effectuer l'essai, les disques sont ensuite fractionnés en morceaux de 6mm de côté environ. Un même pénétromètre de volume 3,5180 mL est utilisé pour l'ensemble des essais, tel que celui présenté en Figure 63.

La gamme de pression s'étale de 0,0034 MPa à 400 MPa avec 70 points de mesure en pression croissante et un temps de stabilisation de chaque mesure de 20 secondes pour les basses et hautes pressions.

2.5.3. Analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'EDS

Cette technique permet l'observation et l'analyse chimique semi-quantitative de la microstructure. Le MEB est un JEOL modèle JSM 6380LV et la sonde EDS associée est de type XFlash 6130 de marque Bruker, comme le présente la Figure 64.

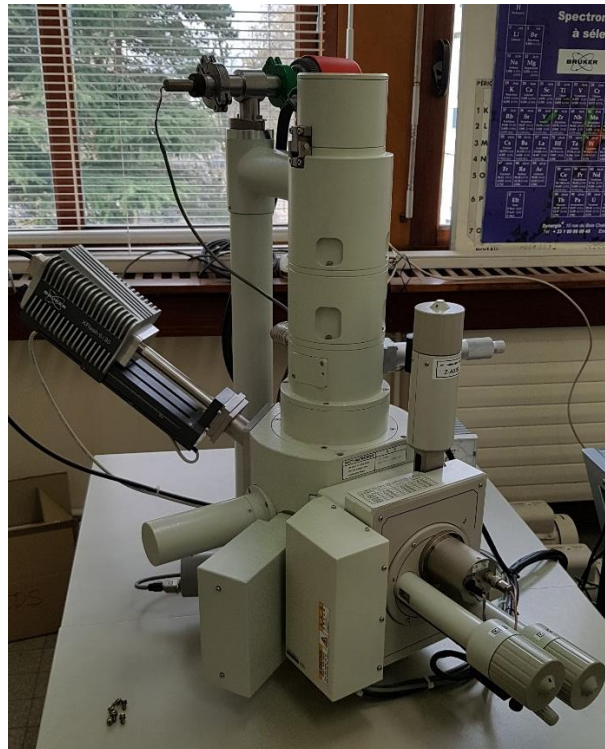


Figure 64 - Microscope électronique à balayage et sonde EDS

2.5.4. Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode permet de caractériser les produits cristallisés. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE, équipé d'un passeur d'échantillons, présenté en Figure 65. Il est équipé d'une anticathode en cuivre.

Avant d'analyser les matériaux hydratés, il est nécessaire de les broyer jusqu'à 80 μ m. Ce broyage est réalisé à l'aide d'un mortier en agate. Les conditions d'acquisitions sont les suivantes :

- Plage angulaire de 4° à 70° (2theta),
- Pas de 0,02°,
- Temps d'acquisition par pas de 2 secondes

Les diffractogrammes obtenus sont ensuite analysés à l'aide du logiciel EVA afin de déterminer les minéraux présents.

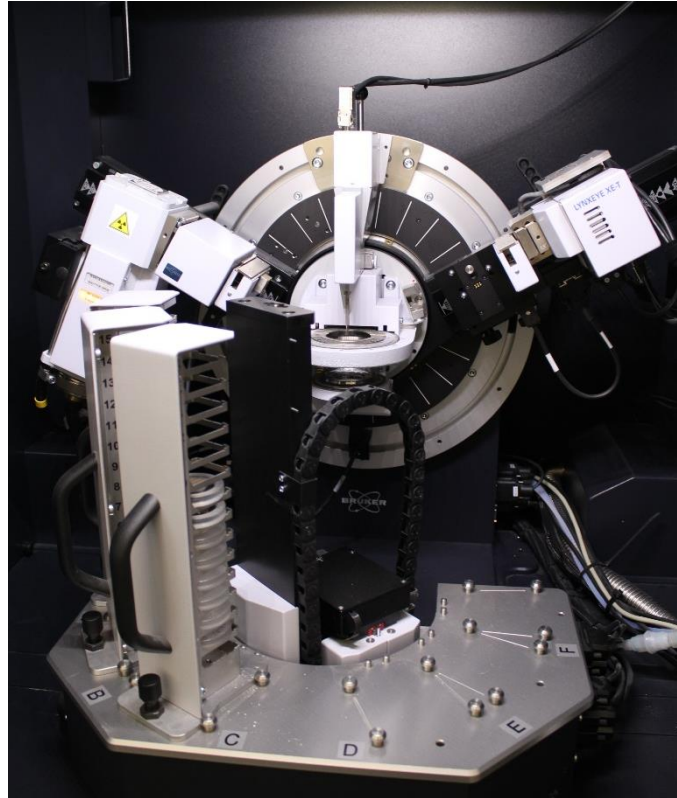


Figure 65 - Diffractomètre avec passeur d'échantillons

2.5.5. Caractérisation chimique des solutions porales

Afin d'effectuer une caractérisation chimique des solutions porales des mélanges, celles-ci sont prélevées par extraction. Des mesures du pH sont ensuite faites avant de préparer les solutions pour déterminer les concentrations en cations tels que Si^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , ... par ICP-OES d'une part, et les concentrations en anions (chlorure et sulfates) par chromatographie ionique d'autre part.

2.5.5.1. Extraction de solutions porales

Les extractions de solutions porales sont effectuées à 3, 7, 28 et 56 jours d'hydratation en concassant grossièrement 280g de pâte de ciment, en morceaux de 2 à 4 cm. La quantité de pâte restante permet de déterminer la teneur en eau initiale de l'échantillon par différence de pesée avant et après séchage en étuve à 50°C , afin de ne pas déstabiliser l'eau contenue dans les hydrates, jusqu'à stabilisation de la masse.

Les extractions de solutions porales sont réalisées sur une presse de force maximale 3000kN. L'appareil utilisé pour effectuer l'essai est schématisé en Figure 66. La pression exercée sur le piston (F_p) dépend du matériau et de l'échéance considérée. Ces valeurs sont précisées dans le Tableau 17. En effet, il est nécessaire d'ajuster la pression afin d'extraire suffisamment de solution porale pour mener à bien les analyses chimiques, mais sans exercer une pression trop importante entraînant le passage de pâte cimentaire dans le collecteur de solution.

La pression maximale indiquée est atteinte par augmentation progressive avec une rampe de 1MPa/s afin d'avoir une durée totale de l'essai suffisamment courte pour éviter la carbonatation de la solution, tel que le préconise ce protocole issu de la littérature [Cyr et al., 2008]. La pression maximale atteinte est ensuite maintenue pendant 2 minutes afin de s'assurer de prélever un échantillon de solution porale suffisamment représentatif (autour de 5ml). Le matériau après extraction est également placé à l'étuve afin de déterminer l'eau résiduelle qu'il contient et ainsi pouvoir déterminer l'efficacité de l'extraction.

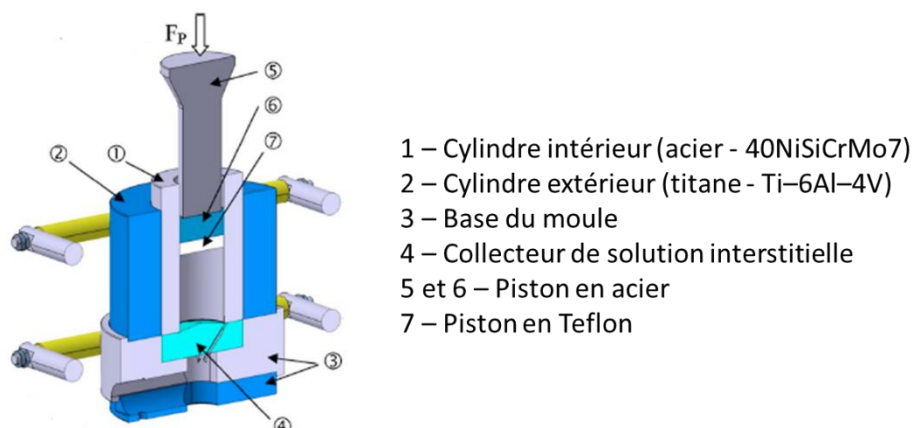


Figure 66 - Schéma du moule utilisé pour les extractions de solution porale [d'après Cyr et al., 2008]

Tableau 17 - Pressions exercées en fonction du type de matériau et de l'échéance considérée

Mélanges étudiés	Echéance d'essai (jours)	Force exercée (kN)	Pression exercée (MPa)
100% CEM I	3	1500	530
	7, 28 et 56	2000	700
50% CEM I + 50% Laitier	3	1000	350
	7	1600	560
	28 et 56	2000	700

Le fait d'utiliser des pressions d'extractions différentes ne semble pas modifier les concentrations des solutions extraites mais uniquement le volume total (Figure 67).

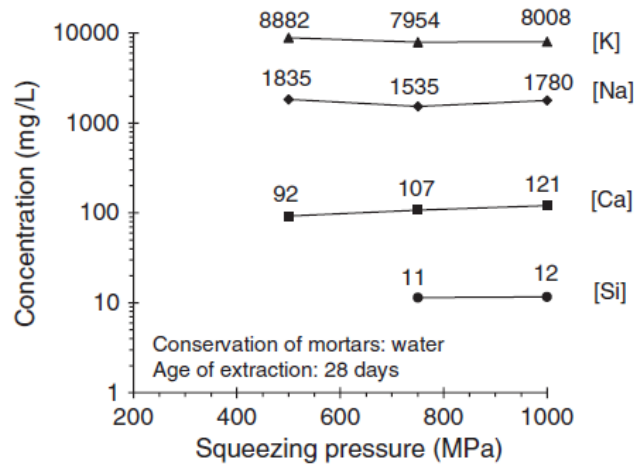


Figure 67 – Effet de la pression d'extraction sur la concentration de plusieurs éléments contenus dans la solution porale [Cyr et al., 2008]

2.5.5.2. *Mesure de pH et acidification pour études chimiques*

Une fois l'échantillon de solution porale prélevé, le pH peut être directement mesuré à l'aide d'un pH-mètre électronique LPH430T (Figure 68) préalablement étalonné pour des valeurs de pH comprises entre 11 et 13.



Figure 68 - pH-mètre électronique

Après mesure du pH, les solutions interstitielles sont filtrées à 0,45µm puis acidifiées à l'aide de 2% d'acide nitrique de qualité analytique, afin que le pH des solutions devienne inférieur à 2. Cette acidification permet d'éviter la précipitation de phases stables à pH élevé et est donc garant de la précision des concentrations déterminées par la suite.

2.5.5.3. Chromatographie ionique

Le dosage des concentrations en anions tels que les chlorures et les sulfates est réalisé par chromatographie ionique. L'appareil utilisé est un Dionex ICS-3000 (Figure 69).



Figure 69 - Chromatographie ionique

Il est composé d'une colonne de séparation contenant une résine chargée positivement afin de séparer les anions, ainsi qu'un éluant afin de permettre leur migration. Une fois les différents anions séparés, on mesure en sortie de colonne la conductivité. L'amplitude des signaux recueillis est tributaire du type d'anions étudié, de sa charge électrique et de sa concentration. Avant les essais, un étalonnage est réalisé avec des solutions aux concentrations connues suivantes : 0,10, 0,20, 0,50, 1,00, 2,00, 5,00, 10,0 et 20,0mg/L. Si une concentration sort de la gamme d'étalonnage, il est nécessaire de diluer de façon plus importante la solution pour obtenir une valeur avec une précision suffisante.

2.5.5.4. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry)

Les concentrations en cations des solutions porales extraites sont mesurées par ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry. Les éléments suivants sont mesurés : Si^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Al^{2+} , Na^{2+} , K^{+} , qui constituent les principaux cations présents dans la solution interstitielle.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Optima 7000DV. La mesure de concentration se déroule en plusieurs étapes. La solution à tester est d'abord nébulisée puis elle est ionisée dans un plasma d'argon, dont la température est comprise entre 6000 et 8000°C. Suivant cette ionisation, les atomes passent par un niveau d'énergie supérieur puis en revenant à leur état de base, ils émettent un rayonnement dont l'intensité lumineuse est caractéristique à chaque atome. L'intensité du rayonnement est directement en lien avec la concentration. Comme pour les essais de chromatographie ionique, le passage d'une gamme d'étalons est nécessaire avant de passer les solutions dont on veut connaître les concentrations en cations, ainsi qu'un blanc composé d'une solution au même pourcentage d'acidification en HNO_3 que les solutions à tester. La gamme étalon est composée des concentrations suivantes : 0,01, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00, 5,00, 10,0, 20,0 et 40,0 mg/L pour les éléments mesurés.

Conclusion

La thèse a pour objectif d'étudier l'impact sur la durabilité de l'activation à base de chlorures sur les mélanges composés d'au moins 50% de laitier. Plusieurs systèmes d'activations sont étudiés de l'échelle de la pâte de ciment à celle de béton. La durabilité est qualifiée sur béton à l'aide des indicateurs de durabilités caractérisant tant le système poreux que les propriétés de transfert. L'impact sur la carbonatation est également regardé. Ensuite, des techniques électrochimiques sont employées afin de vérifier que les chlorures ajoutés ne causent pas directement de la corrosion. Cette technique est complétée par de l'observation au travers d'autopsies mais également de microtomographie. Enfin, des essais de caractérisations microstructurales et chimiques sont employés afin de comprendre ce que deviennent les chlorures dans les mélanges à base de laitier.

CHAPITRE 3

-

EFFETS DE L'ACTIVATION SUR LES PROPRIETES DE DURABILITE

Table des matières

Introduction	111
1. Etude de la prise sur pâte et des résistances mécaniques et du retrait sur mortier.....	112
1.1. Effet de l’activation sur la prise de pâte de ciment.....	112
1.2. Effet de l’activation sur les résistances mécaniques en compression...	113
1.3. Mesure de retrait endogène sur mortiers.....	117
2. Etude sur bétons.....	119
2.1. Choix des liants à étudier	119
2.2. Compositions des bétons	120
2.3. Effets de l’activation sur les propriétés à l’état frais	121
2.4. Résistances mécaniques en compression	123
3. Durabilité des mélanges activés avec chlorures	126
3.1. Caractérisation du système poreux	126
3.1.1. Porosité accessible à l’eau	126
3.1.2. Absorption capillaire	129
3.1.3. Porosité par intrusion de mercure.....	131
3.2. Propriétés de transferts	133
3.2.1. Perméabilité à l’air	133
3.2.2. Diffusion des ions chlorures.....	136
3.3. Carbonatation accélérée et naturelle.....	139
3.3.1. Carbonatation accélérée.....	139
3.3.2. Carbonatation naturelle	140
Conclusion.....	144

Liste des figures

Figure 70 - Temps de début et de fin de prises pour des mélanges 50/50 activés par différentes quantités de chlorures	113
Figure 71 - Quantité de chlorures contenue dans quatre CEM III/A commerciaux et quantité normative selon l'utilisation des bétons [NF EN 206/CN, 2014]. *Complément national NF EN 206/CN.....	114
Figure 72 - Résistances mécaniques en compression de mortiers composés de 50% de laitier et 50% de CEM I activés par différentes quantités de chlorures.....	115
Figure 73 - Résistance mécanique relative par rapport au mélange 50% laitier non activé en fonction de la teneur en chlorures ajoutés au moment du gâchage	116
Figure 74 - Mesure de retrait sur mortiers pour différentes quantités de chlorures ajoutés au gâchage entre 1 et 7 jours	118
Figure 75 - Mesure de retrait sur mortiers pour différentes quantités de chlorures ajoutés au gâchage entre 1 et 150 jours.....	119
Figure 76 - Essai de consistance et quantité de superplastifiant par rapport à la quantité de liant total pour les différentes formulations de béton étudiées.....	122
Figure 77 - Résistance mécanique en compression relative par rapport au béton 50/50 non activé à 1, 28 et 90 jours	123
Figure 78 - Résistance en compression relative en fonction du temps pour différentes activations de mélange 50/50	125
Figure 79 - Porosité accessible à l'eau des bétons selon leur activation	126
Figure 80 - Porosité accessible à l'eau en fonction de la résistance en compression à 90 jours	127
Figure 81 - Résultats de l'étude actuelle (entourés en rouge) par rapport aux résultats de la littérature (d'après Baroghel-Bouny, 2005).....	128
Figure 82 - Absorption capillaire des mélanges entre 0 et 24h (avec un agrandissement de la période 0-1h).....	130
Figure 83 –Volume de pore cumulé en fonction du diamètre de pores obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure pour 3 pâtes cimentaires à base de 50% de laitier activé ou non initialement par des chlorures au bout de 2 ans d'hydratation (arrêt d'hydratation par isopropanol).....	131
Figure 84 - Phénomène de bouteille d'encre en porosité par intrusion de mercure où de larges pores sont accessibles uniquement via des pores plus étroits [Berodier et al., 2016]	132
Figure 85 – Courbes dérivées du volume de pore en fonction du diamètre obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure pour 3 pâtes cimentaires à base de 50% de laitier activé ou non initialement par des chlorures au bout de 2 ans d'hydratation (arrêt d'hydratation par isopropanol).....	132
Figure 86 - Détermination de la perméabilité intrinsèque de différentes formulations de bétons selon mode opératoire AFPC AFREM 1998	134

Figure 87 - Perméabilité apparente au gaz à 2 bars et une humidité relative de 0% pour différentes formulations de bétons	135
Figure 88 - Perméabilité intrinsèque aux gaz de bétons avec différentes activations... ..	135
Figure 89 - Résultats de l'étude actuelle (entourés en rouge) par rapport aux résultats de la littérature (d'après Baroghel-Bouny, 2005).....	136
Figure 90 - Fracture fraîche de béton après essai de diffusion des ions chlorures et pulvérisation de nitrate d'argent	137
Figure 91 - Coefficient de diffusion apparent sur bétons activés par des chlorures obtenu par essai de migration en régime non-stationnaire avec indication de la durabilité potentielle d'après le guide AFGC.....	138
Figure 92 - Profondeur de carbonatation absolue par rapport à la quantité initiale en chlorure (carbonatation accéléré 3% CO ₂).....	139
Figure 93 - Profondeur de carbonatation relative par rapport à la quantité initiale en chlorure (carbonatation accélérée à 3% CO ₂).....	140
Figure 94 – Exemple de fracture fraîche de béton pulvérisée de phénolphtaléine (échantillon 50/50)	141
Figure 95 - Carbonatation moyenne relative des mélanges composés à 50 et 70% de laitier de haut-fourneau activé par 0, 0,4 et 0,65% de chlorures par rapport à une référence 100% ciment	141
Figure 96 - Carbonatation moyenne relative des mélanges composés à 50 et 70% de laitier de haut-fourneau par rapport au mélange non activé en fonction de la quantité de chlorures au gâchage	142
Figure 97 - Profondeur de carbonatation en fonction de la quantité de laitier et de la quantité de chlorures	143
Figure 98 - Profondeur de carbonatation comparative entre méthode accélérée à 3% CO ₂ sur mortier et naturelle sur béton	143

Liste des tableaux

Tableau 18 - Extrait de la norme NF EN 206 [NF EN 206 :2013+A1, 2016] (*= exception française ajouté par le complément national à la norme [NF EN 206/CN, 2014]).....	113
Tableau 19 - Equivalence entre quantité de chlorures et de NaCl	114
Tableau 20 - Liste des mélanges étudiés pour les mesures de retrait	117
Tableau 21 - Composition des bétons coulés	121
Tableau 22 - Quantité d'activant à ajouter aux formulations de bétons	121
Tableau 23 - Résultats des mesures effectuées à l'état frais sur les bétons étudiés....	123
Tableau 24 - Valeurs des coefficients d'absorption capillaire à 1h et 24h	129
Tableau 25 – Bilan des résultats sur les indicateurs de durabilité et la profondeur de carbonatation par rapport à l'activation	145

Introduction

Durabilité des bétons aux laitiers

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, les bétons formulés à base de ciment contenant un taux de 50% de laitier de haut fourneau (type CEM III A) possèdent globalement une meilleure durabilité que les bétons sans addition minérale. L'ajout de laitier de haut fourneau permet d'augmenter la résistance aux attaques acides, aux attaques sulfatiques, à la réaction alcali-silice des granulats ou encore à la pénétration des chlorures externes. Cette dernière propriété, combinée à une résistivité électrique plus faible, contribue à conférer à ces bétons de bonnes performances pour la résistance à la corrosion. Ils sont néanmoins plus sensibles que des systèmes contenant essentiellement du ciment Portland au risque de carbonatation en raison d'une plus faible disponibilité de la portlandite.

Effet des activants et objectif de ce chapitre

L'ajout d'un activant chloré dans un ciment de type CEM III/A a pour objectif d'augmenter les performances mécaniques à jeune âge, typiquement à 1 et 2 jours. La quantité optimale de cet ajout dépend vraisemblablement des constituants du mélange cimentaire (ciment Portland, laitier de haut fourneau, E/L, nature de l'activant chloré, granulats utilisés, etc.). Un suivi des propriétés mécaniques en compression sur mortier et sur béton activés est réalisé dans ce chapitre. Différents activants chlorés et différentes teneurs d'ajout sont considérés.

Néanmoins, une amélioration des propriétés mécaniques à jeune âge pourrait avoir un effet néfaste sur la durabilité des bétons aux laitiers à plus long terme, par exemple en raison d'une limitation de la réaction du laitier de haut fourneau dans le temps. Il a souvent été observé qu'une montée rapide des résistances pouvait limiter le gain de performances à long terme.

L'objectif principal de ce chapitre est donc d'effectuer une analyse des indicateurs de durabilité afin de voir comment les activants modifient la structuration du réseau poreux ainsi que les propriétés de transfert du matériau durci. Cela permet de vérifier que l'activation à jeune âge ne réduit pas sensiblement la durabilité des bétons avec laitier à long terme.

Indicateurs de durabilité

Dans ce chapitre, nous avons vérifié d'une part que les résistances mécaniques à 28 et 90 jours ne sont pas impactées négativement par les activants. Des mesures de retrait sont également effectuées sur mortier.

D'autre part, nous nous sommes appuyés sur une approche performantielle par la mesure de plusieurs indicateurs de durabilité (cf. chapitre 1) pour évaluer les impacts des

activants sur la durabilité des bétons avec laitier activés par des chlorures. Ces indicateurs incluent la porosité accessible à l’eau (NF P18-459), l’absorption par capillarité (AFPC-AFREM 1998), la perméabilité aux gaz (AFPC-AFREM 1998), et le coefficient de diffusion des ions chlorures (NT Build 492 - essai de migration en régime transitoire). Ils permettent de définir les caractéristiques de la porosité et leur aptitude à permettre la diffusion d’espèces chimiques, notamment jusqu’aux armatures en acier dans le cas de l’évaluation du risque de corrosion. Ils sont généralement utilisés pour des études comparatives des performances de différents mélanges. Une grande partie de ces procédures d’essai est en cours de réévaluation dans le cadre du projet national PERFDUB qui devrait se finaliser en 2019. La perméabilité à l’air, effectuée dans le cadre de ces travaux, a d’ailleurs été réalisée en suivant le protocole V2 défini dans le cadre de ce projet national. D’autres indicateurs spécifiques de durabilité sont évalués pour compléter ces données. Les mesures de porosité sont complétées par des analyses de porosimétrie par intrusion de mercure sur pâte de ciment, afin d’obtenir une information sur la distribution de taille de la porosité. La résistance à la carbonatation en condition accélérée (3% CO₂) et naturelle est également étudiée afin d’évaluer un éventuel impact en fonction de la teneur en chlorures.

1. Etude de la prise sur pâte et des résistances mécaniques et du retrait sur mortier

1.1. Effet de l’activation sur la prise de pâte de ciment

La Figure 70 illustre les temps de prise de pâtes de ciment 50% CEM I et 50% laitier Fos avec différents ajouts d’activants NaCl (exprimé en % massique de chlorures entre 0% et 2%) comparé à une référence 100% CEM I. On remarque que le mélange 50/50 non activé a un début de prise et une fin de prise plus tardive comparé à la référence 100% CEM I. Toutefois, une tendance nette permet d’affirmer que pour les mélanges 50/50 contenant de 0 à 1% Cl⁻, plus la quantité de chlorures initiaux est importante, plus les temps de début et de fin de prise sont rapides. Le temps de prise évolue très faiblement entre 1 et 2%.

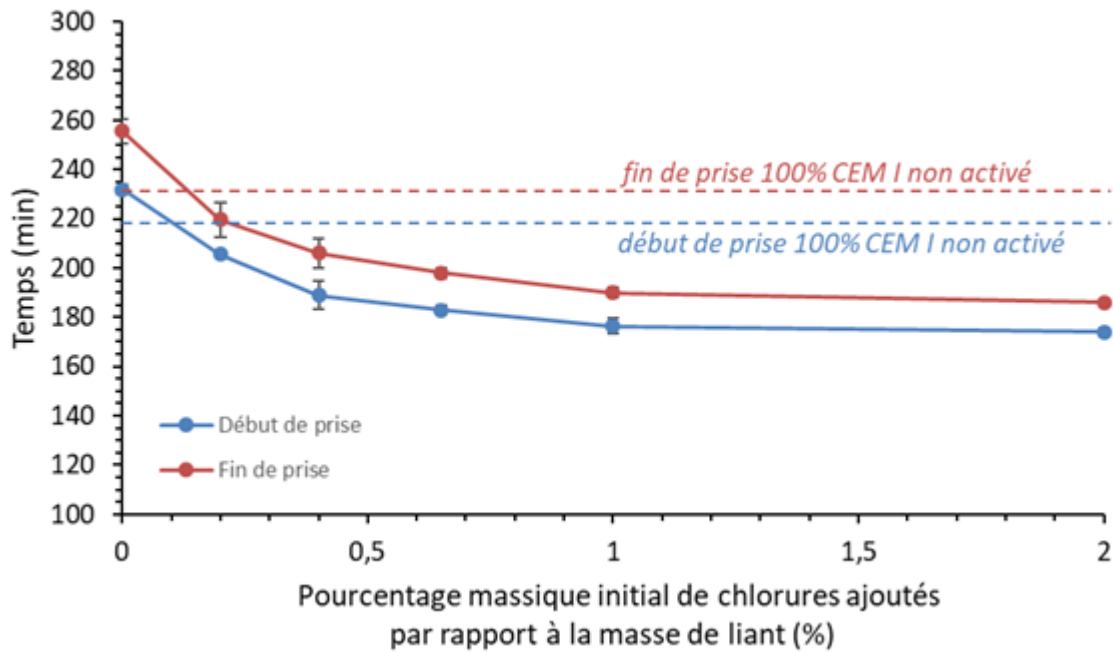


Figure 70 - Temps de début et de fin de prises pour des mélanges 50/50 activés par différentes quantités de chlorures

1.2. Effet de l'activation sur les résistances mécaniques en compression

D'après la norme européenne NF EN 206 (2016), la quantité de chlorures maximale pouvant être ajoutée au béton dépend de son utilisation, comme le présente le Tableau 18. Ainsi, la quantité maximale de chlorure admise pour un béton non armé est de 1% par rapport à la masse de liant total. La teneur maximale en chlorures est logiquement réduite pour le béton armé et le béton précontraint en raison de la présence des armatures en acier. Le complément national français de la norme (NF EN 206/CN de 2014) permet une teneur de 0,65% dans le cas de l'utilisation de CEM III.

Tableau 18 - Extrait de la norme NF EN 206 [NF EN 206 :2013+A1, 2016] (*= exception française ajoutée par le complément national à la norme [NF EN 206/CN, 2014])

Type d'utilisation du béton	% maximum Cl ⁻ / masse de liant
Béton précontraint	0,20
Béton armé	0,40
Béton armé formulé avec CEM III*	0,65
Béton non armé	1,00

L’activation aux chlorures des mélanges cimentaires à base de laitier n’est pas nouvelle et de nombreux fabricants de ciment utilisent déjà cette activation, comme le présente la Figure 71 récapitulative, détaillant la quantité de chlorures contenue dans quatre CEM III/A commercialisés en France. On remarque que l’ensemble de ces CEM III/A commerciaux disponibles permet une utilisation dans des bétons armés, conformément à la norme EN 206 et son complément national français. De plus, les deux ciments dont la concentration en chlorures ne dépasse pas 0,4% peuvent également être utilisés normativement dans des bétons armés en Europe.

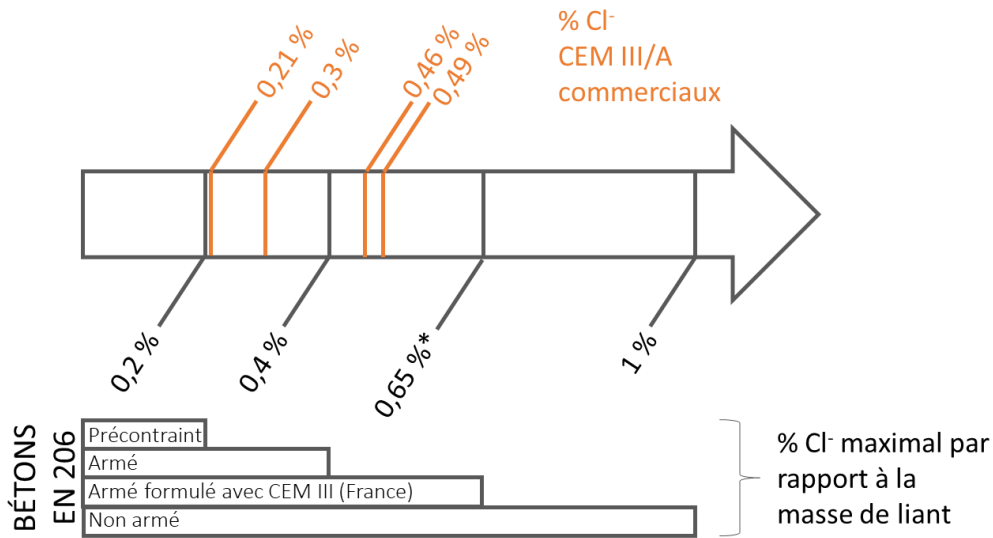


Figure 71 - Quantité de chlorures contenue dans quatre CEM III/A commerciaux et quantité normative selon l'utilisation des bétons [NF EN 206/CN, 2014]. *Complément national NF EN 206/CN

Des mortiers normalisés conformes à la norme NF EN 196-1 ont été réalisés avec 50% de laitier de haut-fourneau de Fos/mer et 50% de CEM I 52,5R Lafarge Le Teil (E/L = 0,50). L’activation retenue dans le cadre de cette étude est une activation par NaCl sous forme solide. Le Tableau 19 donne l’équivalence entre les taux massiques de chlorures et de NaCl. Dans la suite du manuscrit, le taux d’activation en pourcentage massique de chlorures est utilisé (en se basant sur une répartition massique du NaCl de 60,66% de chlore pour 39,34% de sodium).

Tableau 19 - Equivalence entre quantité de chlorures et de NaCl

Quantité de chlorures (%)	Quantité de NaCl (%)
0,20	0,33
0,40	0,66
0,65	1,07
1,00	1,65

Les résistances mécaniques en compression ont été déterminées à 1, 2, 7, 28, 56 et 90 jours de cure selon la norme NF EN 196-1. Contrairement à la préconisation normative qui impose une cure sous eau, il a été préféré une cure en sac étanche en pièce régulée en température à 20°C, afin d’éviter toute lixiviation des chlorures initialement ajoutés. Les résultats des valeurs moyennes sont présentés à la Figure 72, les barres d’erreurs représentant un intervalle de confiance avec α égal à 5%. On observe globalement une amélioration des résistances des mélanges activés entre 1 et 7 jours. A partir de 28 jours, les plus faibles taux en activant maintiennent les performances plus élevées, mais ce n’est pas le cas des forts taux, pour lesquels les résistances passent sous celle de la référence non activée. Néanmoins, les résistances de l’ensemble des mélanges à 28 jours demeurent au-dessus de 54,5 MPa, ce qui permet de maintenir la classe du ciment (52,5).

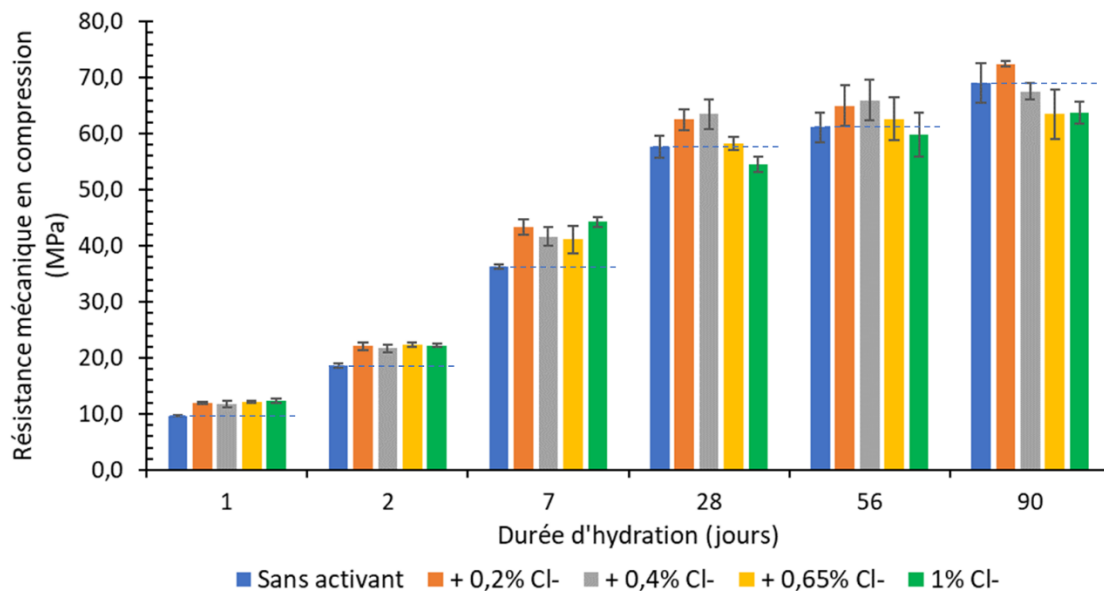


Figure 72 - Résistances mécaniques en compression de mortiers composés de 50% de laitier et 50% de CEM I activés par différentes quantités de chlorures

Afin de quantifier l’impact de l’activation, les résistances mécaniques en compression relatives (par rapport aux valeurs du mélange contenant 50% laitier de haut-fourneau sans activant à la même échéance) déterminées à partir de l’équation 42 sont représentées en Figure 73.

$$R_{c_{act. relatif}} tx = \frac{R_{c_{act. tx}}}{R_{c_{réf. tx}}} \quad [Eq. 42]$$

Avec,

- $R_{c_{act. tx}}$, la résistance mécanique au temps x
- $R_{c_{réf. tx}}$, la résistance mécanique du mélange 50% laitier + 50% CEM I non activé au temps x

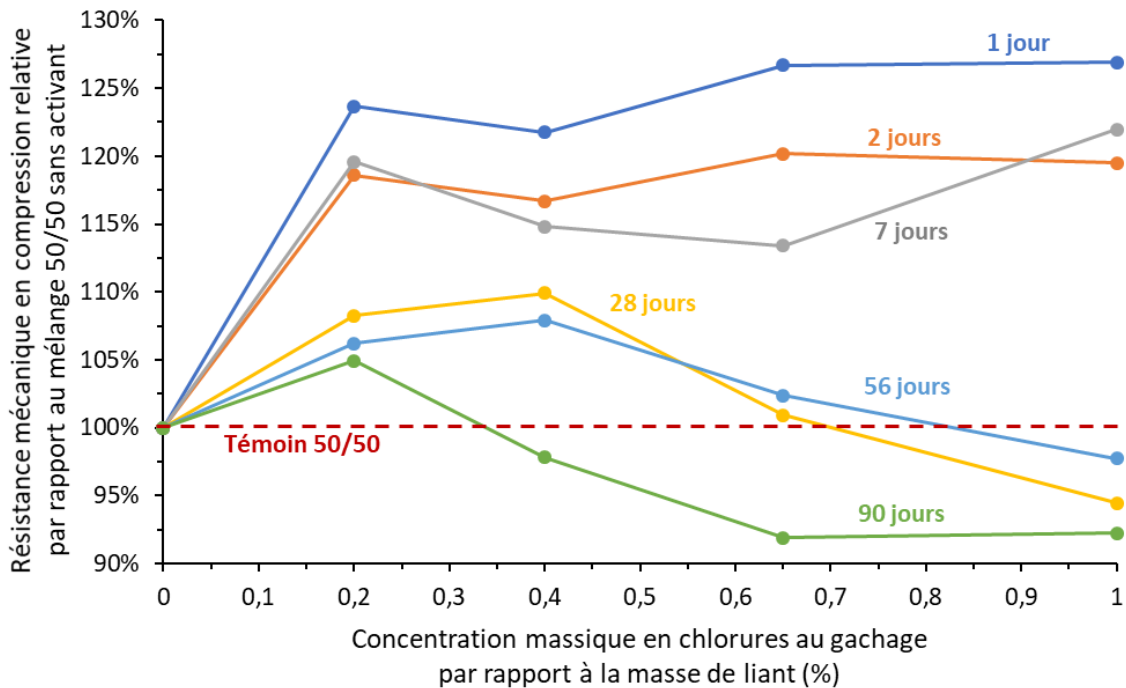


Figure 73 - Résistance mécanique relative par rapport au mélange 50% laitier non activé en fonction de la teneur en chlorures ajoutés au moment du gâchage

Les observations suivantes peuvent être faites :

- A 1 jour d’hydratation, il y a un gain net (autour de 25%) des résistances mécaniques en compression relatives, dès 0,2% de chlorures ajoutés au gâchage. Ce gain évolue relativement peu (très légère augmentation) à 0,65% et 1% de chlorures.
- A 2 et 7 jours d’hydratation, l’augmentation relative de résistance en compression est moins importante. Les activations entre 0,4% et 1% ne permettent pas d’obtenir des performances mécaniques significativement meilleures à 2 jours par rapport au mélange contenant 0,2% de chlorures. Au contraire, ces performances sont diminuées à 0,4 et 0,65% de chlorures à 7 jours par rapport à l’activation avec 0,2% de chlorures.
- A partir de 28 jours d’hydratation, le gain de résistance est présent uniquement pour les mélanges activés à 0,2 et 0,4% Cl⁻. Le mélange activé à 0,65% possède une résistance équivalente à la référence et le mélange activé à 1% a une résistance autour de 95% de celle du témoin.
- A partir de 90 jours d’hydratation, seul le mélange le moins activé (0,2% Cl⁻) a une résistance en compression supérieure au témoin non activé.

L’ajout de chlorures au gâchage, dès 0,2% par rapport à la masse de liant, permet un gain important de résistance au jeune âge. Par contre à long terme, cette tendance s’inverse et les mélanges les plus riches en chlorures présentent globalement la diminution de résistance la plus grande. Toutefois, la baisse observée reste acceptable pour ces

mélanges activés par rapport à la référence (maintien de la classe 52,5). La diminution de résistance en compression relative à plus long terme peut provenir de phénomènes de ralentissement de l’hydratation du laitier, soit par manque d’eau disponible, soit à cause d’un passage plus rapide à des processus diffusionnels lors de la précipitation des hydrates. Une hydratation accélérée à jeune âge pourrait entraîner la formation plus rapide d’hydrates en surface des grains de laitiers pouvant limiter leur dissolution dans le temps.

L’activation avec 0,2% Cl⁻ permet pour ce système type mortier d’augmenter à la fois les résistances au jeune âge tout en assurant des performances toujours supérieures à la référence au bout de 90 jours. Dans le cas d’une application élargie de cette technologie d’activation, il est probable que les différents paramètres de formulation jouent un rôle sur la quantité optimale d’activant devant être ajoutée. Ainsi, la nature du ciment Portland, du laitier de haut-fourneau et leurs finesses respectives, ainsi que la quantité d’eau ajoutée, la nature précise de l’activant chloré ou encore les caractéristiques des granulats pourront faire varier cet optimum. Dans la partie 2.4, des essais de résistance en compression complémentaires seront ainsi réalisés sur béton.

1.3. Mesure de retrait endogène sur mortiers

Bien que la mesure de retrait sur mortiers ne soit pas intégrée aux indicateurs de durabilité, il est important de s’assurer que l’activation, par une accélération de l’hydratation, ne provoque pas un retrait qui pourrait induire des efforts de traction trop importants à jeune âge. Le retrait endogène correspond au retrait en l’absence d’échange hydrique avec le milieu extérieur (conservation de la masse). Il est la conséquence de la contraction de Le Chatelier provoquée par le fait que le volume des hydrates formés occupe un volume plus faible que le ciment anhydre et l’eau [Pons et Torrenti, 1992] et du retrait d’auto-dessiccation. Le Tableau 20 résume les activations retenues dans le cadre de cette mesure.

Tableau 20 - Liste des mélanges étudiés pour les mesures de retrait

Quantité de chlorures ajoutés au gâchage	Nature des chlorures ajoutés
0% (référence 50/50)	-
0,2%	NaCl
0,4%	NaCl
0,4%	CaCl ₂
0,65%	NaCl
1%	NaCl
2%	NaCl

La mesure de retrait est effectuée selon la méthode présentée au Chapitre 2. Dans un premier temps, la Figure 74 présente les résultats sur les premiers jours d’hydratation suivant le décoffrage (entre 1 et 7 jours). On remarque que la quasi-totalité

des mélanges activés présente plus de gonflement entre 1 et 3 jours que la valeur moyenne de la référence, qui a tendance à présenter du retrait ou un très faible gonflement. Ce comportement se retrouve également avec le mélange activé à 0,65% Cl⁻ (1,07% NaCl). Le mélange présentant le plus de gonflement est le mélange le plus activé à 2% Cl⁻ (3,3% NaCl) à 2 et 3 jours. Le mélange activé avec CaCl₂ présente la phase de gonflement la plus longue et ne bascule en retrait qu’au bout du 7^{ème} jour, alors que les autres formulations présentent un retrait entre le 4^{ème} et le 5^{ème} jour d’hydratation. Toutefois, les erreurs relatives, correspondant à un intervalle de confiance pris sur 3 valeurs, sont relativement importantes au regard des faibles écarts entre les différentes formulations. On peut donc par conséquent considérer que les comportements au retrait sont semblables entre les différentes formulations.

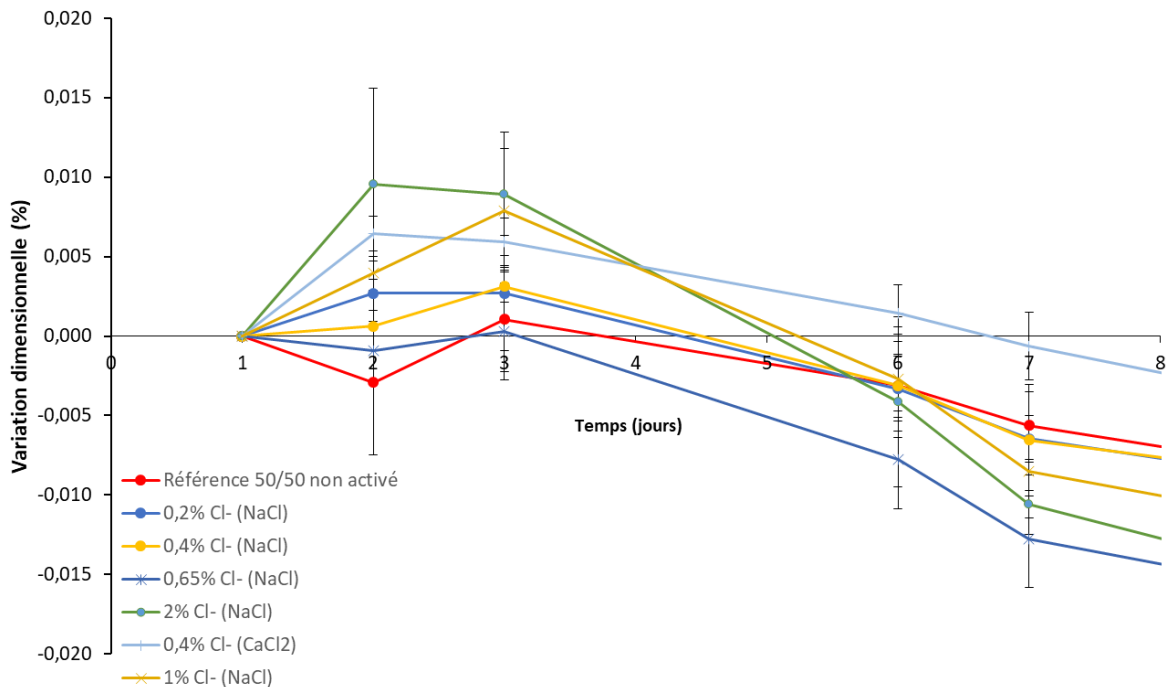


Figure 74 - Mesure de retrait sur mortiers pour différentes quantités de chlorures ajoutés au gâchage entre 1 et 7 jours

La Figure 75 présente les valeurs de retrait jusqu’à 140 jours pour les différents systèmes étudiés. On remarque que l’ensemble des retraits évolue dans un fuseau (en gris sur la figure) relativement stable tout au long de la mesure, pour finir à des valeurs comprises entre -0,04 et -0,06% de variation dimensionnelle. Le mélange référence 50/50 semble démarrer son retrait plus lentement par rapport aux formulations activées. Cette observation va dans le sens de l’efficacité de l’activation des chlorures sur les formulations 50/50. De plus, le fait que le retrait du mélange référence rattrape au fil du temps ceux des mélanges activés illustre également le ralentissement du développement des résistances mécaniques à plus long terme pour les mélanges activés.

Il ne semble donc pas y avoir de problématique réelle liée à l'activation en ce qui concerne le retrait de ces formulations.

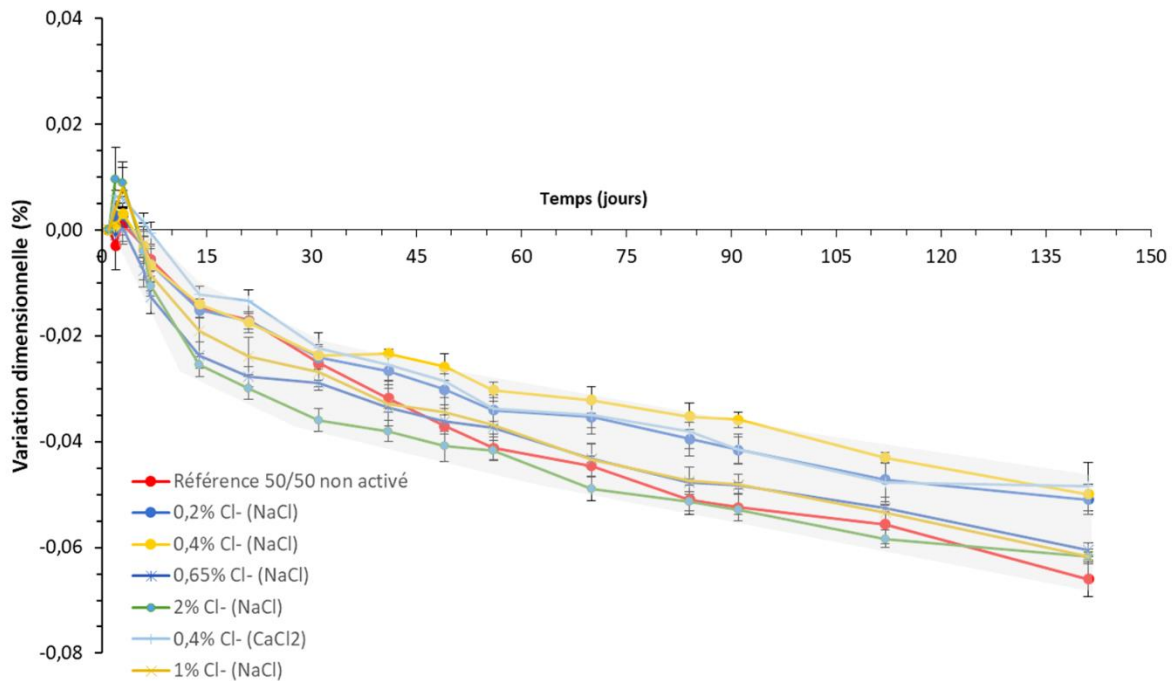


Figure 75 - Mesure de retrait sur mortiers pour différentes quantités de chlorures ajoutés au gâchage entre 1 et 150 jours

2. Etude sur bétons

2.1. Choix des liants à étudier

L'objectif de la caractérisation sur béton est de mesurer les indicateurs de durabilité, pour déterminer s'il y a un impact de l'activation sur les propriétés à long terme. Parmi les activations testées, deux niveaux d'activants sont retenus à 0,4 et 1% de chlorures par rapport à la masse de liant total. Deux activateurs commerciaux déjà développés par la société Ecocem sont également testés et sont identifiés sous la dénomination R+ et Accel'R8 (taux de chlorures d'environ 0,12% pour les deux activants).

Les essais effectués sur ces bétons sont les suivants :

- Résistance mécanique en compression (sur cubes 10x10x10cm) à 1, 28 et 90j,
- Porosité accessible à l'eau à 90 jours de cure,
- Perméabilité à l'air à 90 jours de cure,
- Migration des ions chlorures en régime non-stationnaire selon NT-Build 492 permettant de déterminer le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures à 90 jours de cure,

- Absorption capillaire, à 90 jours de cure.

Ces essais sont également complétés par des essais sur bétons, effectués en Irlande au University College of Dublin (UCD), pour déterminer la profondeur de carbonatation naturelle et complétés par des essais sur mortier en carbonatation accélérée à 3% CO₂. Enfin, des mesures de porosité par intrusion de mercure sont également entreprises à l'échelle de la pâte. L'étude de ces paramètres permettra de déterminer l'impact de l'activation sur les propriétés de transfert des matériaux activés et ainsi de mieux appréhender leur durabilité.

2.2. Compositions des bétons

Les bétons sont composés d'un mélange de liant à 50% de laitier de haut-fourneau de Fos/mer (4500cm²/g) et de CEM I 52,5R Lafarge le Teil. La formule est adaptée à partir d'une composition issue de la littérature [San Nicolas et al, 2014], pour viser une classe d'exposition XS3 / XD3, soit une classe de résistance minimale correspondant à un C35/45. La composition des bétons est rappelée au Tableau 21.

A cette composition type vient ensuite s'ajouter les activateurs à base de chlorures (Tableau 22) :

- 0,4 et 1% Cl⁻ avec NaCl,
- 0,4% Cl⁻ avec CaCl₂,
- Et enfin deux systèmes d'activation commerciaux : R+ et Accel'R8, composés en partie par des chlorures. Pour une formule composée de 50% de laitier, ces systèmes d'activation permettent d'apporter 0,12%Cl⁻ par rapport à la quantité de liant, (les chlorures proviennent de NaCl). Le R+ est un laitier déjà activé et l'Accel'R8 est une activation sous forme liquide.

Ces 5 activations viennent constituer, avec le béton référence composé de 50% CEM I et 50% laitier sans activant, la gamme des 6 bétons étudiés dans le cadre de cette étude. Il est important de souligner que lorsqu'il est fait mention au mélange référence dans la suite de ce chapitre, il s'agit du mélange 50% laitier et 50% CEM I non activé, et non pas d'un mélange 100% CEM I, absent de cette étude.

Tableau 21 - Composition des bétons coulés

Constituants		Composition pour 1m ³ (en kg)	Composition pour une gâchée de 45L (en kg)
<i>Liant</i>	CEM I 52,5R Lafarge Le Teil	184	8,29
	Laitier Fos/mer	184	8,29
<i>Granulats</i>	0 - 0,315	267,6	12,04
	1 - 4	499,5	22,48
	4 - 8	321,1	14,45
	8 -12,5	695,8	31,31
<i>Adjuvant</i>	Superplastifiant (0,58%) <i>Chryso Premia 150L</i>	2,14	0,0962
<i>Eau</i>	E _{eff.} /L _{éq.}	0,45	0,45
	Eau à ajouter	167,38	7,532

Tableau 22 - Quantité d'activant à ajouter aux formulations de bétons

Activation	Composition pour 1m ³ (en kg)	Composition pour une gâchée de 45L (en kg)
0,4%Cl- (en masse de NaCl)	2,43	0,10933
1%Cl- (en masse de NaCl)	6,07	0,27331
0,4%Cl- (en masse de CaCl2)	3,06	0,13751
R+ (en remplacement de la masse de laitier) *	184,22	8,29
1,5% Accel'R8 ** (en masse d'activant)	3,68	0,2487

*Le R+ est un laitier déjà activé.

**Accel'R8 est composé de 70% d'eau qu'il a fallu déduire de l'eau à ajouter à cette gâchée. De plus, de par sa forme liquide, cet activateur a été ajouté directement avec l'eau de gâchage.

2.3. Effets de l'activation sur les propriétés à l'état frais

Les bétons ont été réalisés afin de respecter une classe de consistance S3, correspondant à un affaissement au cône d'Abrams compris entre 10 et 15 cm. Le rapport E/L étant fixé à 0,45, le seul levier pour parvenir à cette consistance est de modifier la quantité de superplastifiant à ajouter. Les résultats de mesures de l'affaissement au cône d'Abrams sont présentés à la Figure 76, en croisant ces valeurs avec les quantités de superplastifiant ajouté.

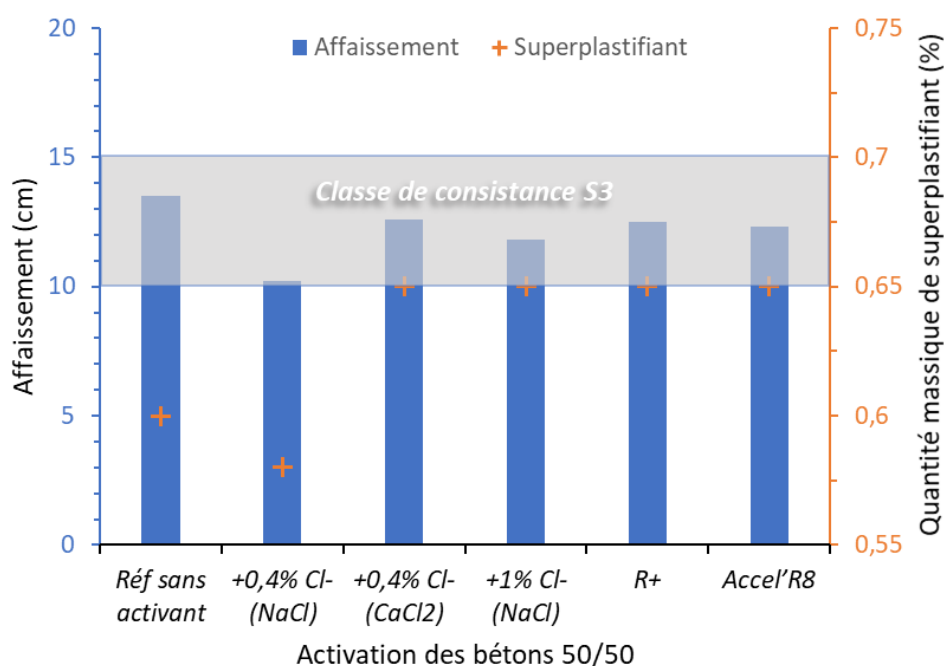


Figure 76 - Essai de consistance et quantité de superplastifiant par rapport à la quantité de liant total pour les différentes formulations de béton étudiées

Lors de la réalisation du premier béton de référence, 50/50 sans activant, la quantité de superplastifiant a été fixée à 0,60% afin d'obtenir la consistance visée (S3). Ainsi, lors de la réalisation du deuxième béton activé avec 0,4%mass. de Cl⁻ à partir de chlorure de sodium, la valeur de superplastifiant a été revue légèrement à la baisse afin de viser la moyenne de cette classe de consistance. Il est vraisemblable de penser que cette baisse de la quantité de superplastifiant, ainsi que le fait que le mélange soit activé, doit être en partie responsable de la diminution de l'affaissement observé entre le mélange référence et le mélange activé à 0,4%mass. Cl⁻ (NaCl). Afin de conserver un affaissement adéquat, la quantité de superplastifiant a été augmentée à nouveau jusqu'à être fixée à 0,65% pour les 4 autres formulations de béton. On remarque que cette augmentation a permis de restabiliser la valeur dans l'intervalle normatif défini pour la classe de consistance S3. Il semble donc nécessaire d'ajouter une quantité légèrement plus importante de superplastifiant quand les mélanges sont activés.

La teneur en air ainsi que la masse volumique ont également été mesurées lors de la confection des bétons et sont précisées dans le Tableau 23, récapitulant l'ensemble des résultats obtenus à l'état frais.

Tableau 23 - Résultats des mesures effectuées à l'état frais sur les bétons étudiés

Activation de mélange 50/50	Affaissement (cm)	Superplastifiant (%mass.)	Teneur en air (%)	Masse volumique (kg/m ³)
Non activé (réf.)	13,5	0,60	3,4	2382
+0,4% Cl ⁻ (NaCl)	10,2	0,58	3,2	2393
+0,4% Cl ⁻ (CaCl ₂)	12,1	0,65	3,5	2365
+1% Cl (NaCl)	12,4	0,65	3,1	2415
R+	12,8	0,65	3,5	2390
Accel'R8	13,2	0,65	3,3	2395

La teneur en air et la masse volumique des bétons sont globalement semblables. Après avoir caractérisé le comportement à l'état frais, les bétons sont mis en moule par vibration et des essais à l'état durci sont réalisés. Les parties à venir caractérisent les résistances mécaniques et les indicateurs de durabilité de ces bétons.

2.4. Résistances mécaniques en compression

Les résistances mécaniques en compression ont été mesurées après 1, 28 et 90 jours de cure humide à 95% d'humidité relative. Les résultats sont présentés à la Figure 77, sous forme de résistance relative par rapport au mélange 50/50 non activé (équation 42). Pour rappel, une valeur égale à 100% équivaut à une résistance équivalente à celle de la référence à la même échéance. Les valeurs absolues des résistances mécaniques moyennes sont affichées au-dessus de chaque histogramme et les erreurs correspondent toujours à un intervalle de confiance pris sur 3 éprouvettes avec α égal à 5%.

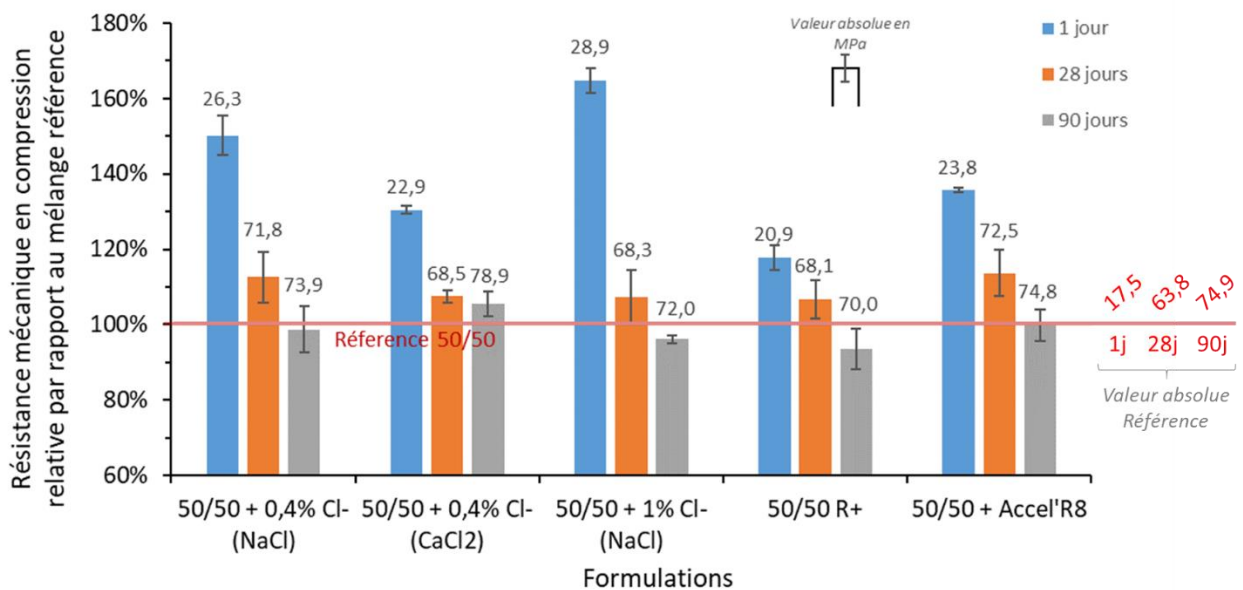


Figure 77 - Résistance mécanique en compression relative par rapport au béton 50/50 non activé à 1, 28 et 90 jours

On remarque que l'activation est bien effective et significative à 1 jour d'hydratation : de 20% pour le mélange R+, jusqu'à 60% de gain pour le mélange activé avec 1% Cl⁻ à partir de NaCl. Les valeurs absolues de résistance sont élevées et respectent la prescription normative fixée à 28 jours. En effet, pour une classe XS3/XD3, la classe de béton est C35/45, soit une résistance caractéristique égale à 45 MPa à 28 jours sur éprouvette cubique. Dans le cadre de ces gâchées, l'ensemble des bétons coulés respecte ce critère avec des résistances supérieures à 64 MPa environ pour le mélange référence. Ces valeurs peuvent s'expliquer par une valeur de E/L relativement faible, ainsi qu'une température relativement importante lors du coulage (mois de juillet). Toutefois, bien que ces bétons s'apparentent à des bétons hautes performances (BHP), l'effet de l'activation sur les résistances est parfaitement marqué avec un gain au jeune âge important, mais conduisant à des résistances équivalentes ou légèrement plus faibles à 90 jours. En effet, tous les mélanges présentent une résistance moyenne plus faible à 90 jours, sauf le mélange activé avec 0,4% de chlorures à partir de CaCl₂. Ces résultats montrent donc une tendance similaire à celle observée sur mortier, mais dont l'amplitude en termes de gain à jeune âge est plus importante. De plus, quel que soit la solution d'activation retenue, on remarque qu'à 28 jours, contrairement à l'étude faite sur mortier, les résistances mécaniques en compression sont supérieures au mélange de référence.

Par comparaison entre les différentes activations, les observations suivantes peuvent également être faites :

- À 1 jour d'hydratation, l'activation avec 1% Cl⁻ permet un gain de résistance plus important qu'avec 0,4% de Cl⁻, comme sur mortier.
- À 28 et 90 jours la moyenne du gain de résistance en compression est plus faible pour 1%Cl⁻ que pour 0,4%Cl⁻ (NaCl).

L'activation à base de CaCl₂ comparée à celle avec NaCl à iso-chlorures (0,4%mass.) montre l'impact du cation divalent associé. Ainsi, avec CaCl₂, l'activation est moins importante à jeune âge mais le phénomène de ralentissement apparaissant à plus long terme est moins marqué, les résistances continuant à se développer significativement entre 28 et 90 jours. La Figure 78 présente les résultats de résistances relatives en compression en fonction du temps.

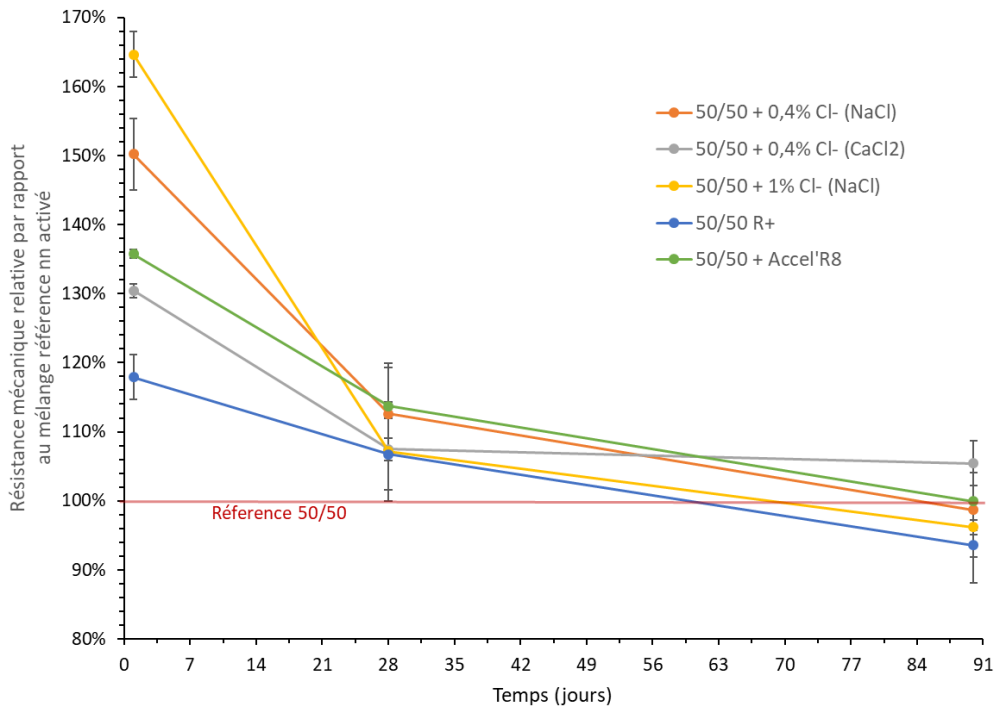


Figure 78 - Résistance en compression relative en fonction du temps pour différentes activations de mélange 50/50

Ces résultats viennent compléter ceux présentés à la figure 7. On remarque que, parmi les activateurs commerciaux, R+ est celui présentant l'activation la moins efficace : seulement 20% de gain à 1j et les résistances les plus faibles parmi les autres solutions d'activation. Par ailleurs, l'Accel'R8 présente une activation à 1j importante, autour de 35%, plus importante que la référence et possède la résistance moyenne la plus élevée à 28 jours.

Les écarts de résistances mécaniques aux différentes échéances sont la conséquence de modifications microstructurales. L'activation permet bien un gain de résistance à jeune âge, mais il est important de s'assurer que l'ajout de chlorures n'entraîne pas une perte de durabilité à plus long terme. En effet, bien que le gain jusqu'à 28 jours soit bien présent, les formulations activées avec NaCl affichent une perte de résistance mécanique dès 90 jours vis-à-vis de la référence sans chlorure. La partie suivante présente l'étude des indicateurs généraux de durabilité afin de mesurer un éventuel impact de l'ajout de chlorures sur les propriétés de durabilité. L'étude est faite sur béton pour être conforme aux recommandations des essais de durabilité réalisés.

3. Durabilité des mélanges activés avec chlorures

Les indicateurs de durabilité permettent de caractériser le système poreux ainsi que les propriétés de transfert des matériaux cimentaires. Ces caractéristiques sont intrinsèquement associées à la durabilité, qui consiste le plus souvent à la pénétration de gaz ou solution extérieure venant modifier l’équilibre de la structuration des hydrates formés lors de l’hydratation. Cette partie présente donc les indicateurs de durabilité, afin de déterminer si l’activation, à l’aide de chlorures, a un impact sur les propriétés de durabilité. Cette approche par comparaison s’intègre totalement dans la démarche visant à promouvoir l’approche performantielle, notamment au travers du Projet National PERFDUB. Plusieurs modes opératoires utilisés dans le cadre de ces travaux de recherche s’appuient d’ailleurs sur les dernières recommandations de ce projet national.

3.1. Caractérisation du système poreux

3.1.1. Porosité accessible à l’eau

La porosité accessible à l’eau des bétons est mesurée à 90 jours de cure selon la norme NF P18-459 [Afnor, 2010]. Les résultats sont présentés à la Figure 79. D’après le guide AFGC de 2004, une porosité donnée peut-être associée à une durabilité potentielle. Entre 12 et 14%, la porosité est associée à une durabilité potentielle moyenne, alors qu’une porosité entre 9 et 12% correspondra à une durabilité potentielle élevée [AFGC, 2004]. On peut considérer les résultats significativement différents à partir d’un écart de 1% sur la porosité.

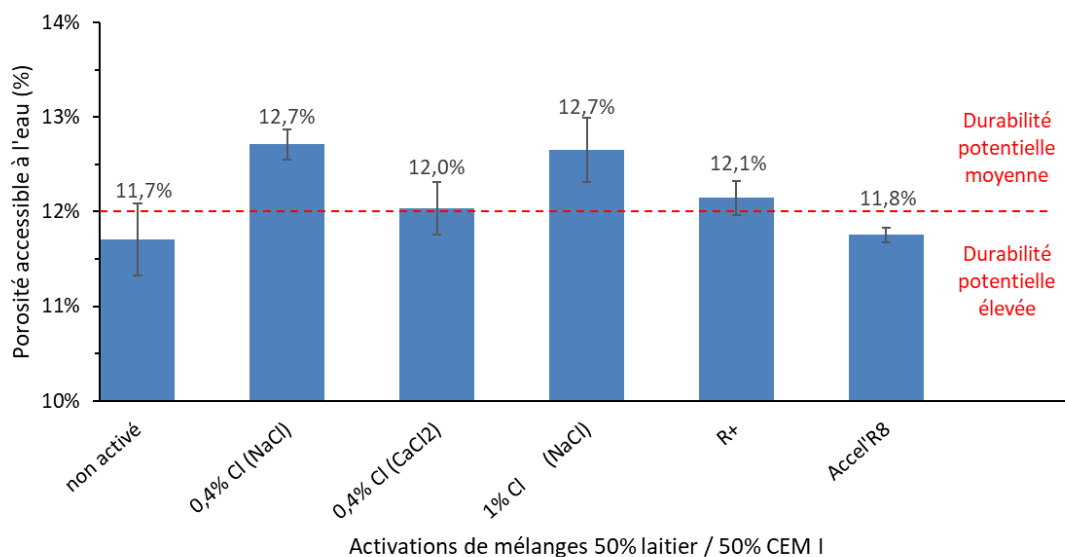


Figure 79 - Porosité accessible à l’eau des bétons selon leur activation

A partir de ces résultats, les observations suivantes peuvent être faites :

- Les bétons présentent des porosités accessibles à l'eau relativement faibles, entre 12,7 et 11,7%. La durabilité associée à ces valeurs de porosité correspond à une durabilité potentielle moyenne à élevée. La valeur du E/L employé égal à 0,45 doit être en grande partie responsable de la valeur des porosités rencontrées, comme présenté dans la littérature [Cyr, 2013 ; Luo 2003 ; Divsholi, 2014].
- Les intervalles de confiance étant relativement restreint sur cet essai, il est éventuellement possible de différencier les mélanges en trois catégories, en fonction de la similitude de leur porosité moyenne :
 - Le mélange référence et celui activé avec l'Accel'R8 avec une porosité autour de 11,7% associée à une durabilité potentielle élevée ;
 - Les mélanges activés avec CaCl₂ et R+ avec une porosité autour de 12%, associé à une durabilité potentielle moyenne ;
 - Les mélanges activés avec NaCl (à 0,4 et 1% Cl⁻), avec une porosité autour de 12,7%, associée à une durabilité potentielle moyenne également.

Toutefois, il est important de souligner que les différences entre les mélanges restent faibles. Seule la différence entre le mélange non activé et ceux activés avec NaCl peut être discutée. En effet, dans ce cas, la différence est de l'ordre de 1%, ce qui est à la limite de devenir significatif.

Ces résultats ont également été croisés avec les valeurs de résistances mécaniques en compression, obtenues après 90 jours de cure humide (Figure 80).

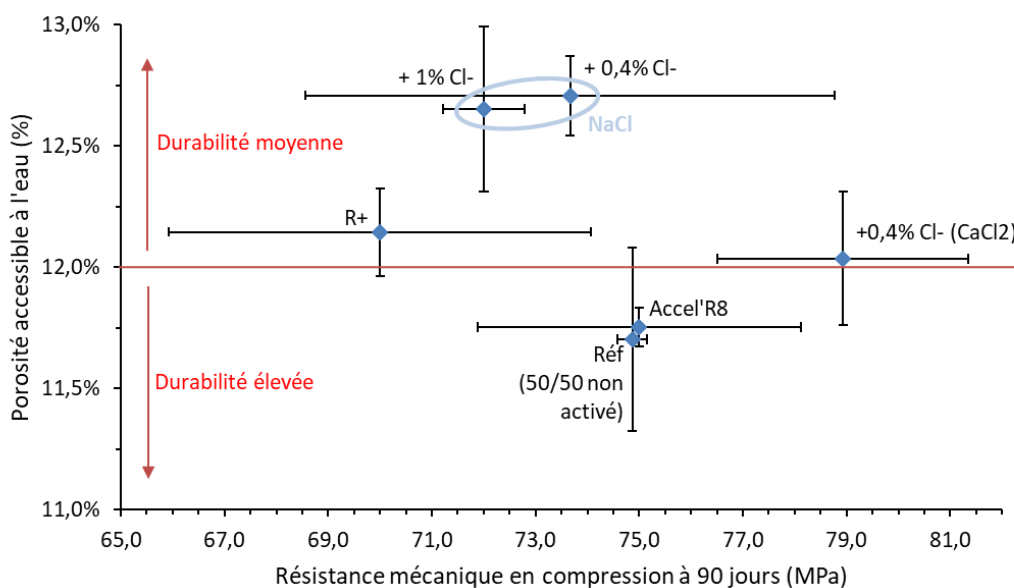


Figure 80 - Porosité accessible à l'eau en fonction de la résistance en compression à 90 jours

A partir de cette représentation, on remarque que le mélange activé avec Accel’R8, en plus d’avoir une porosité semblable au mélange non activé, présente également la même résistance en compression moyenne. La valeur de sa porosité est donc relativement logique, car il existe d’après la littérature une bonne corrélation entre porosité et résistance mécanique, comme présenté à la Figure 81 [Baroghel-Bouny, 2005].

Cette corrélation a toutefois été déterminée sur des mélanges présentant des différences beaucoup plus importantes, tant en termes de résistance mécanique qu’en termes de porosité. En outre, les résultats de l’étude entourés en rouge à la Figure 81, s’inscrivent relativement bien dans les résultats présents dans la littérature [Baroghel-Bouny, 2005]. Ils respectent la tendance globale de diminution de la porosité avec l’augmentation des résistances mécaniques et restent à l’intérieur d’un fuseau assez large de dispersion. On pourrait donc pratiquement affirmer que les écarts de porosité sont finalement assez peu significatifs entre les mélanges de la présente étude.

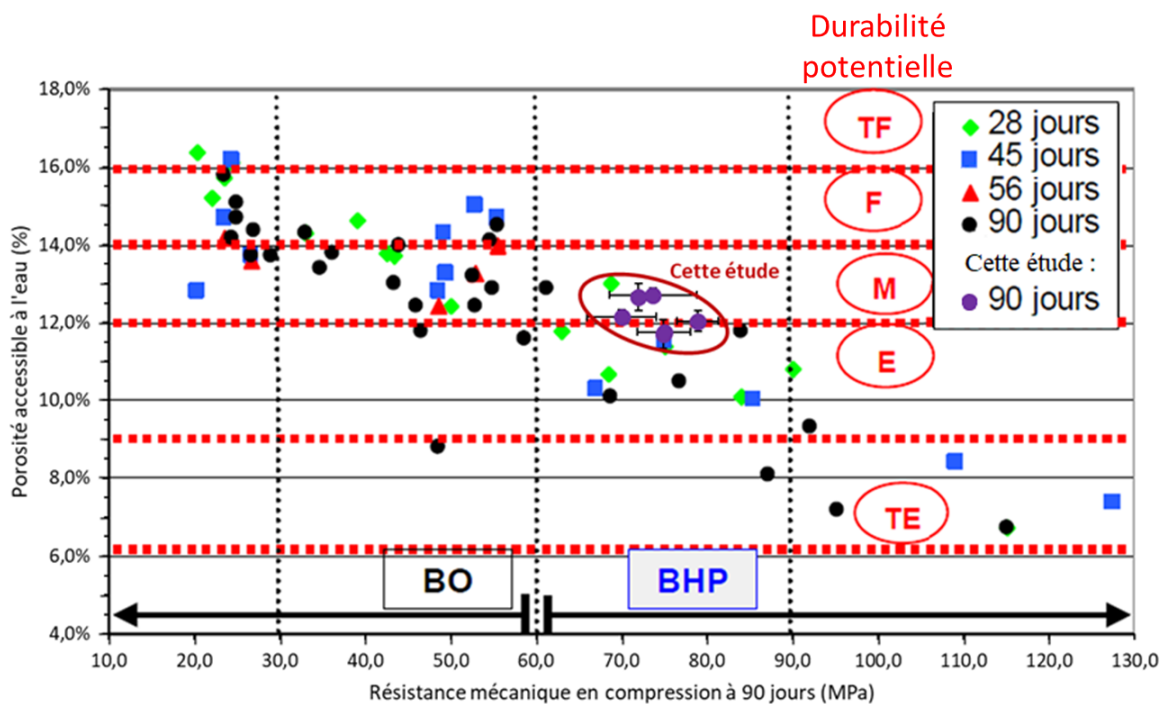


Figure 81 - Résultats de l’étude actuelle (entourés en rouge) par rapport aux résultats de la littérature (d’après Baroghel-Bouny, 2005)

3.1.2. Absorption capillaire

L'absorption capillaire est mesurée à 90 jours selon le protocole du guide AFPC AFREM avec ajout d'échéances à très jeune âge entre 2 et 15 min tel que décrit au chapitre 2 - Matériaux et méthodes.

Le coefficient d'absorption capillaire est défini selon l'équation 43 et permet de retranscrire une quantité d'eau absorbée relative à la surface en contact.

$$C_{a,t} = \frac{M_x - M_0}{A} \quad [Eq. 43]$$

Avec,

$C_{a,t}$ le coefficient d'absorption à l'instant t (en kg/m²)

M_x la masse de l'éprouvette à l'échéance t (en kg)

M_0 la masse initiale de l'éprouvette (en kg)

A la section de l'éprouvette en contact avec l'eau (en m²)

Les résultats de mesure de ce coefficient, entre 0 et 24h, sont présentés en fonction de la racine du temps à la Figure 82. Les valeurs à 1h et 24h sont précisées dans le Tableau 24.

Tableau 24 - Valeurs des coefficients d'absorption capillaire à 1h et 24h

Coefficient d'absorption capillaire (en kg/m²)	Référence 50/50	0,4% Cl- (NaCl)	0,4% Cl- (CaCl2)	1% Cl- (NaCl)	R+	1,5% Accel'R8
à 1h	1,02	0,98	0,85	0,79	0,84	0,88
<i>Intervalle de confiance</i>	<i>0,12</i>	<i>0,06</i>	<i>0,03</i>	<i>0,04</i>	<i>0,03</i>	<i>0,02</i>
à 24h	4,25	3,40	3,48	2,88	3,47	3,56
<i>Intervalle de confiance</i>	<i>0,41</i>	<i>0,11</i>	<i>0,05</i>	<i>0,13</i>	<i>0,07</i>	<i>0,15</i>

Entre 0 et 1h se déroule une phase d'absorption initiale qui correspond au remplissage des plus gros pores supérieurs à 12µm, d'après les calculs théoriques explicités au chapitre 2 – Matériaux et méthodes. A partir de 1h et jusqu'à la fin de l'essai a lieu le remplissage des pores de plus en plus fins. Cette phase correspond à l'absorptivité du matériau [Hall, 1989 ; Balayssac et al., 1993].

On remarque que les courbes de l'ensemble des mélanges se comportent de façon linéaire entre 0 et 24h. On peut discerner trois groupes :

- le mélange référence, qui présente le coefficient d'absorption capillaire le plus grand ;
- le mélange activé avec 1%Cl⁻ (NaCl) qui présente le plus faible ;
- les autres mélanges activés qui présentent un coefficient intermédiaire entre ces deux valeurs.

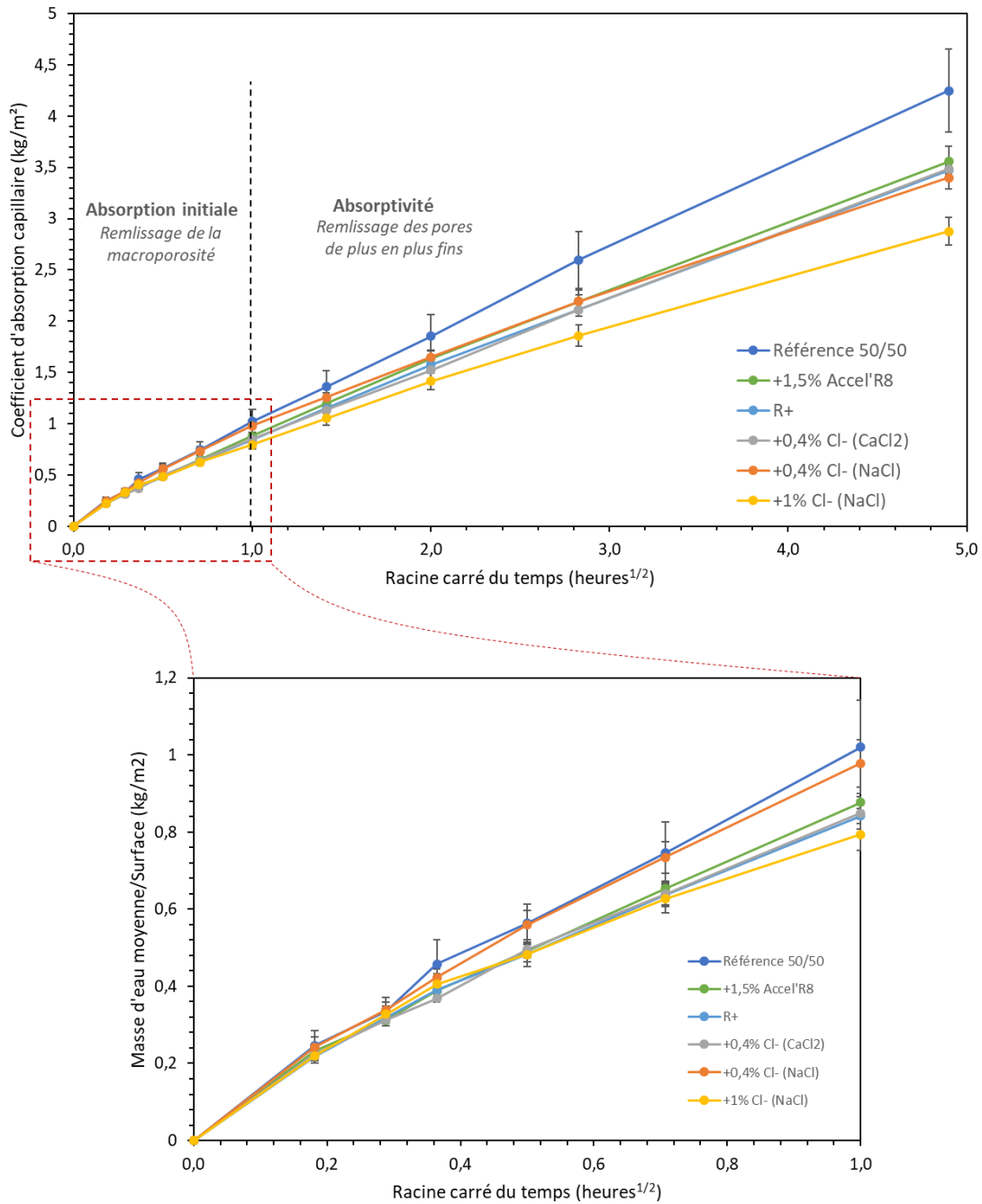


Figure 82 - Absorption capillaire des mélanges entre 0 et 24h (avec un agrandissement de la période 0-1h)

La distinction de ces groupes se fait en prenant en compte les intervalles de confiance sur les mesures effectuées. Ces écarts de valeurs traduisent donc une structuration poreuse différente. De ce fait, le mélange activé à 1%Cl⁻ (1,65% NaCl) doit posséder une distribution porale différente composée de pores de diamètre plus fins.

Entre 0 et 1h, les courbes sont relativement semblables, bien que l'on puisse considérer une différence entre le mélange activé à 1%Cl⁻ et le mélange référence. En effet, ce mélange activé présente une valeur de coefficient d'absorption à 1h inférieure au mélange référence, ce qui traduit une quantité moins importante de pores de diamètre les plus larges.

Si l'on croise ces résultats avec les valeurs de porosité accessible à l'eau, on peut conclure qu'il semblerait que les mélanges activés par NaCl (à 0,4 et 1%) présentent une porosité globale supérieure en raison de la présence de plus de pores de petites dimensions. Ces résultats nous seront également confirmés dans la partie suivante mettant en avant les résultats de porosité sur pâtes de ciment par intrusion de mercure.

3.1.3. Porosité par intrusion de mercure

Les résultats d'absorption capillaire ont mis en évidence des différences de structuration des réseaux poreux. Afin de confirmer ces observations, des essais de porosité par intrusion de mercure ont été réalisés sur pâtes de ciment à des échéances de deux ans. La répartition en fonction des diamètres de pores est présentée à la Figure 83 (volume cumulé) et la Figure 85 (dérivée du volume).

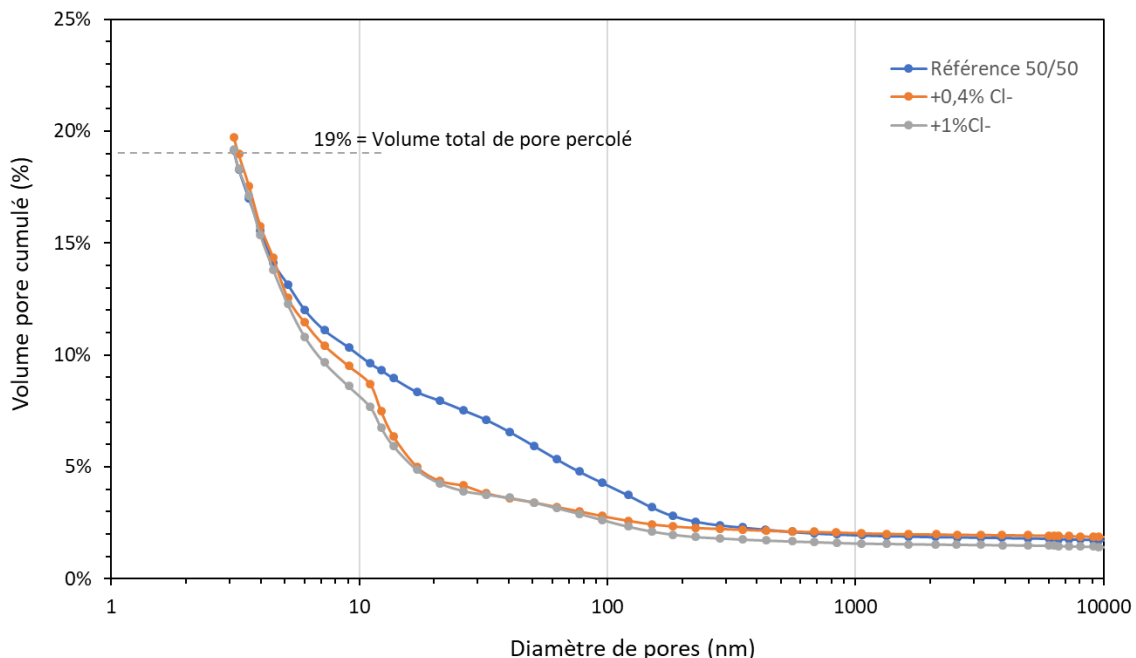


Figure 83 – Volume de pore cumulé en fonction du diamètre de pores obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure pour 3 pâtes cimentaires à base de 50% de laitier activé ou non initialement par des chlorures au bout de 2 ans d'hydratation (arrêt d'hydratation par isopropanol)

Le volume total de porosité est sensiblement identique pour les 3 formulations étudiées et se situe autour de 19%. Or, les courbes cumulées n'ont pas la même allure principalement entre 10 et 100nm. Le mélange non activé semble présenter une porosité plus grossière. Le rayon seuil à partir duquel le mercure pénètre de façon importante au sein du matériau est plus grand pour le mélange non activé que pour les mélanges avec chlorures initiaux. Il peut s'agir d'une illustration du phénomène de bouteille d'encre qui nécessite une pression importante pour franchir un col étroit avant de pouvoir remplir un pore de diamètre plus grand comme l'illustre la Figure 84. Cette observation va dans le sens d'un affinement global de la porosité.

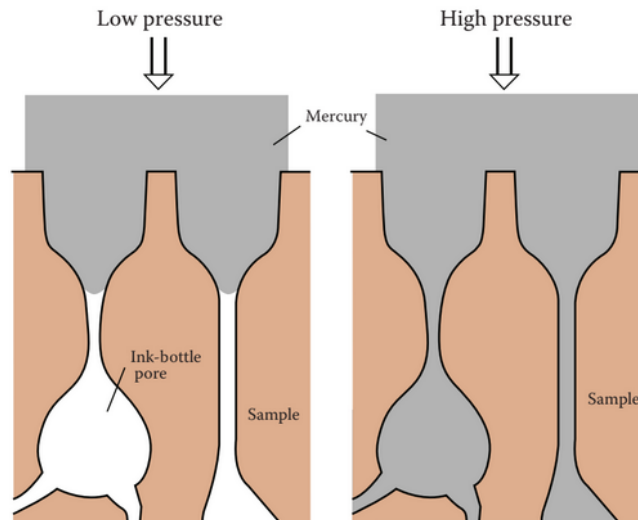


Figure 84 - Phénomène de bouteille d'encre en porosité par intrusion de mercure où de larges pores sont accessibles uniquement via des pores plus étroits [Berodier et al., 2016]

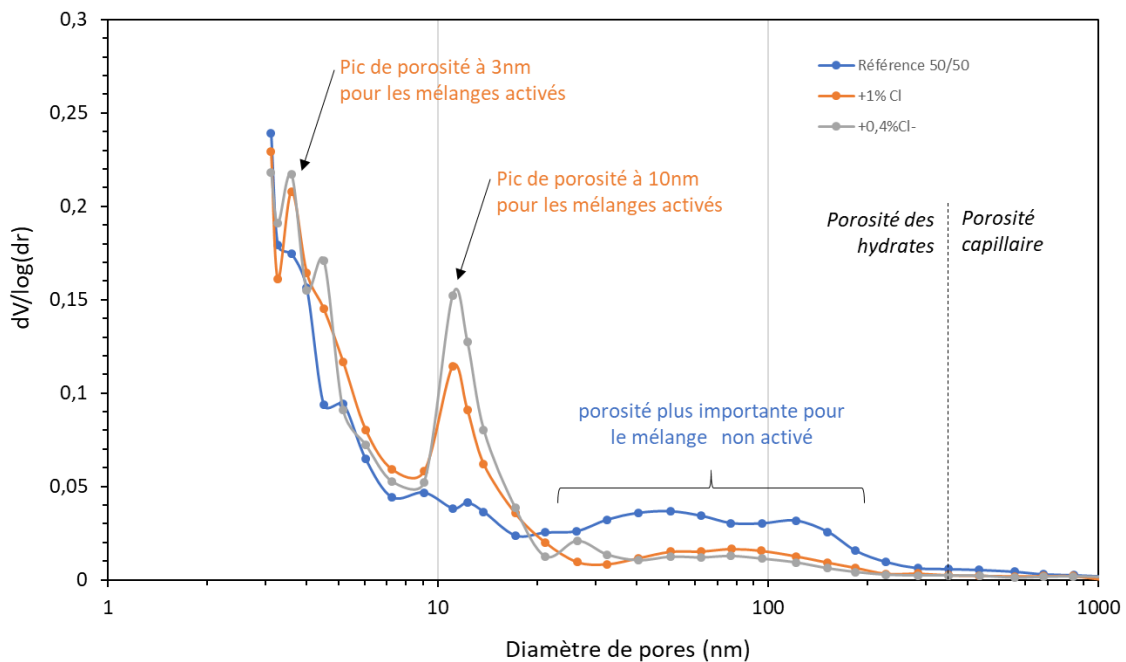


Figure 85 – Courbes dérivées du volume de pore en fonction du diamètre obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure pour 3 pâtes cimentaires à base de 50% de laitier activé ou non initialement par des chlorures au bout de 2 ans d’hydratation (arrêt d’hydratation par isopropanol)

On remarque que la distribution porale présente 3 zones de différences notables :

- Entre 20nm et 110nm, le mélange non activé présente une quantité de pores plus importante à ces diamètres, contrairement aux mélanges avec chlorures ;
- Autour d’un diamètre poral de 10nm, un pic est parfaitement visible sur les mélanges activés à 0,4 et 1% chlorures. Etant donné les différences de structuration, il s’agit vraisemblablement d’un affinement global de la porosité. Elle peut également être complétée par la formation d’un nouveau type d’hydrate causé par la présence de chlorures initiaux, tel que le sel de Friedel [Diaz et al., 2006] ;

- Autour d'un diamètre de pore de 3nm, il semblerait, de façon moins prononcée qu'à 10nm, que les mélanges activés présentent, ici aussi, un pic de porosité associable également à l'affinement global du réseau poreux ainsi que la présence de sels de Friedel [Diaz et al., 2006].

L'essai ne nous permet pas d'étudier les pores de diamètre inférieur à 3nm. Pourtant, les pentes des courbes dérivées nous laissent penser qu'il subsiste des pores de diamètre inférieur à cette limite.

Les mélanges activés présentent donc bien une quantité de pores fins plus importants que les mélanges non activés, qui possèdent davantage de pores de diamètre plus important. Ces différences de porosité pourraient donc s'expliquer par un affinement global du réseau poreux et, éventuellement, par la présence de sels de Friedel, comme nous le détaillerons dans le chapitre suivant. Ces résultats de structuration poreuse sont en adéquation avec les tendances déterminées par absorption capillaire.

3.2. Propriétés de transferts

3.2.1. Perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est mesurée selon le mode opératoire AFPC AFREM [AFPC, 1998] sur un appareil de type Cembureau. La perméabilité est une grandeur qui dépend de la teneur en eau du matériau, au moment de la mesure, ainsi que de la pression appliquée lors de l'essai. Afin de s'affranchir des conditions d'essai et obtenir un paramètre intrinsèque au matériau, il est possible de déterminer la perméabilité intrinsèque k_i du matériau. Elle correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite reliant les valeurs de perméabilité apparente k_a en fonction de l'inverse de chaque pression d'essai pour un matériau préalablement séché à 105°C, comme le détaille plus amplement le chapitre 2 – Matériaux et Méthodes.

La Figure 86 présente les différentes valeurs de perméabilités apparentes obtenues pour les 4 valeurs de pression imposées : respectivement 2, 3, 4 et 5 bars, présentées ici en valeurs inverse, soit : 0,5, 0,33, 0,25 et 0,2. La droite reliant les différentes valeurs de k_a permet de déterminer la valeur de k_i pour chaque formulation. Chaque point correspond à la moyenne effectuée sur 3 éprouvettes différentes. Les barres d'erreurs représentent un intervalle de confiance de ces mesures avec α égal à 5%.

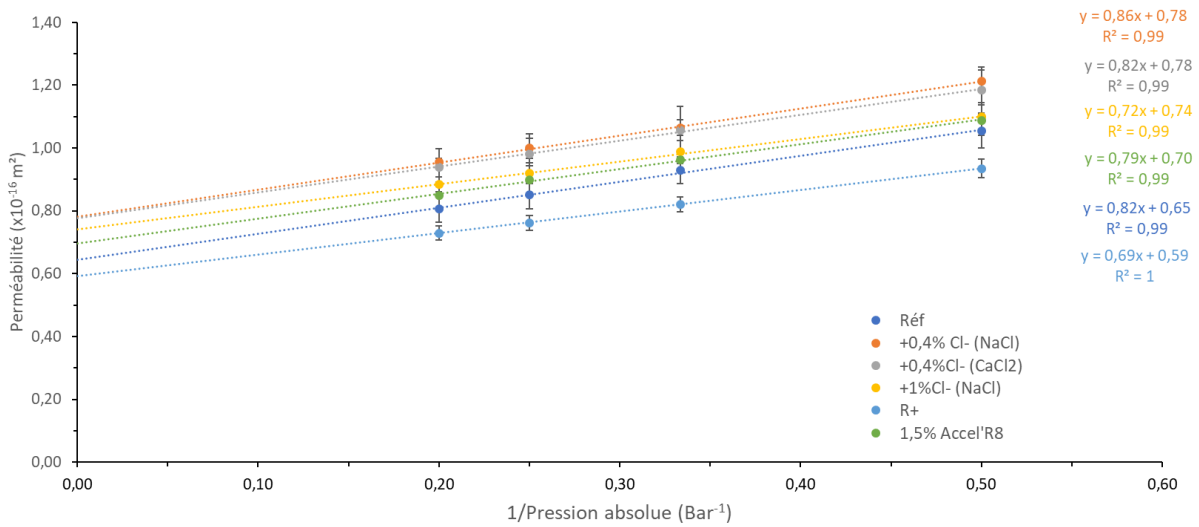


Figure 86 - Détermination de la perméabilité intrinsèque de différentes formulations de bétons selon mode opératoire AFPC AFREM 1998

On remarque que les valeurs obtenues pour chaque formulation ont une dispersion très faible et sont relativement semblables. Afin de caractériser la durabilité potentielle de ces formulations, selon le guide AFGC de 2004, il est possible de comparer les perméabilités apparentes à 2 bars de chaque béton. Cette comparaison est effectuée à la Figure 87. L'ensemble des bétons possède des valeurs comprises autour de $100 \times 10^{-18} \text{m}^2$, qui correspond à la valeur inférieure du palier d'une durabilité potentielle moyenne. Les valeurs de perméabilités apparentes à 2 bars des bétons activés sont donc semblables à celle du mélange référence 50/50 non activé. Les valeurs de perméabilité intrinsèque sont présentées à la Figure 88 et confirment la même tendance que celle observé à la Figure 87. Il n'y a donc pas d'effet de l'activation sur la perméabilité aux gaz des mélanges 50% laitier / 50% CEM I.

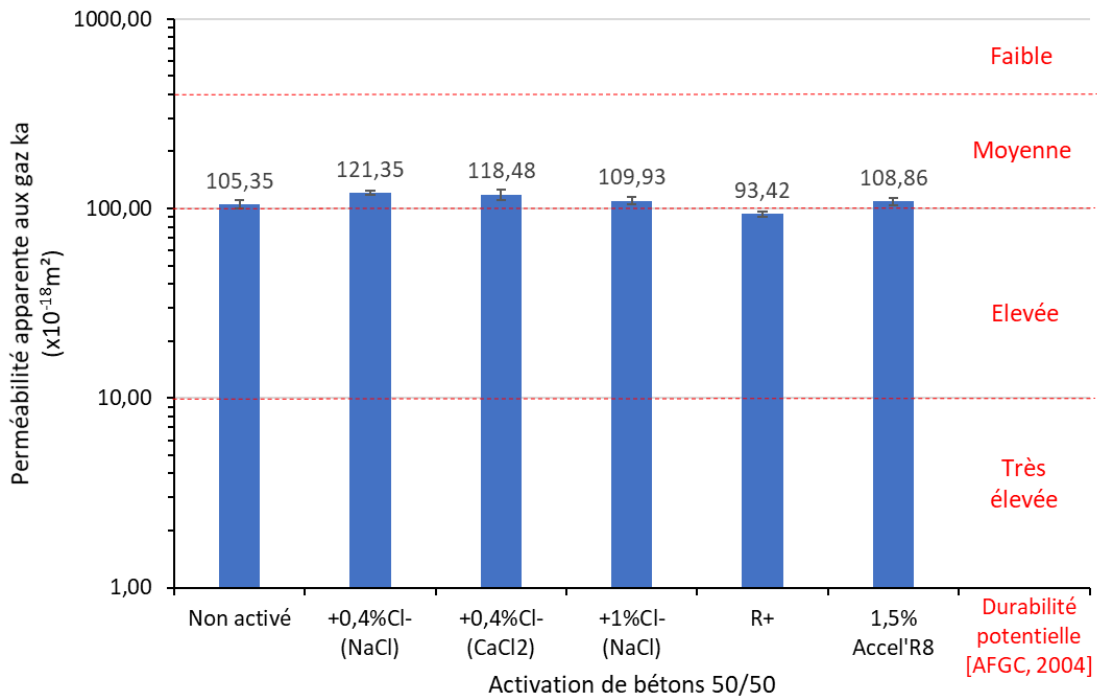


Figure 87 - Perméabilité apparente au gaz à 2 bars et une humidité relative de 0% pour différentes formulations de bétons

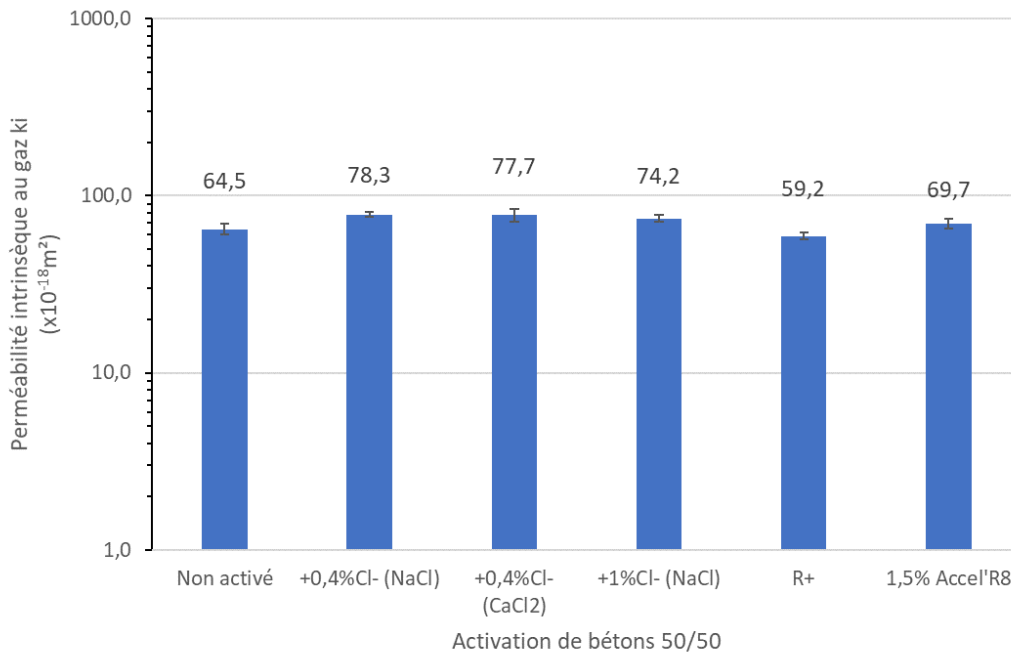


Figure 88 - Perméabilité intrinsèque aux gaz de bétons avec différentes activations

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont également comparés à ceux obtenus dans la littérature à la Figure 89. On remarque une dispersion plus importante des résultats par rapport à ceux obtenus sur porosité accessible à l'eau. Il semble toutefois exister un fuseau assez large reliant l'augmentation de la résistance mécanique à une

diminution de la perméabilité apparente au gaz. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude s’inscrivent à l’intérieur de ce fuseau. Il n’y a pas de différence notable sur la perméabilité à l’air des mélanges activés par rapport à une référence 50/50 ne contenant pas de chlorures.

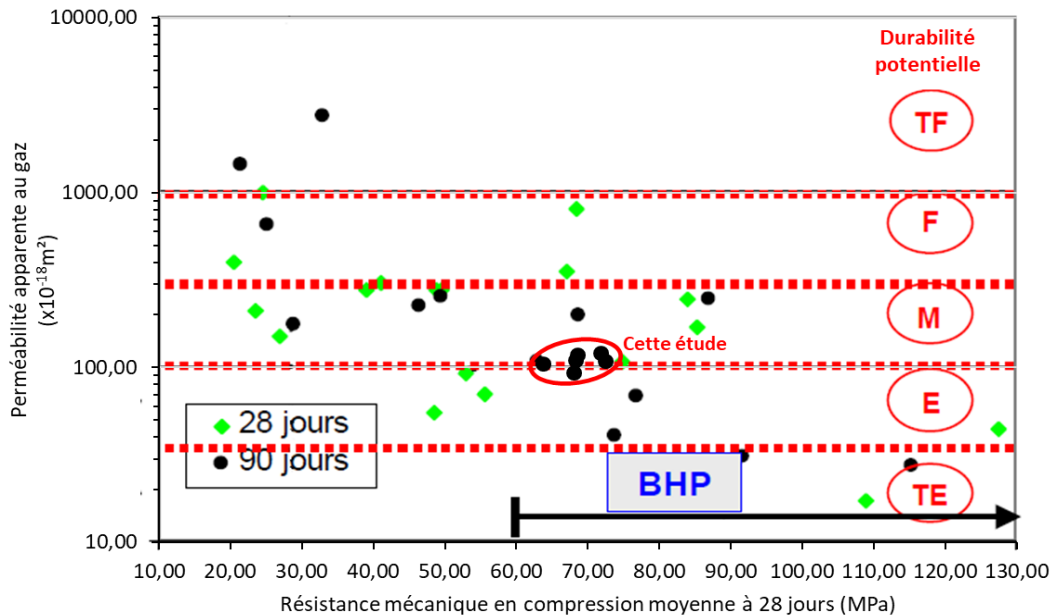


Figure 89 - Résultats de l'étude actuelle (entourés en rouge) par rapport aux résultats de la littérature (d'après Baroghel-Bouny, 2005)

3.2.2. Diffusion des ions chlorures

La diffusion des ions chlorures est réalisée sur les mêmes bétons que les essais précédents après 90 jours de cure humide. La norme suivie pour réaliser cet essai est la NT Build 492. Il s'agit d'une mesure du coefficient de diffusion via un essai de migration en régime non stationnaire. Les conditions de l'essai ainsi que ces limites sont explicitées au chapitre 2 – Matériaux et méthodes. Après essai, des fractures sont réalisées dans les 3 éprouvettes cylindriques, puis sont pulvérisées de nitrate d'argent afin de visualiser le front de pénétration des ions chlorures, comme le montre par exemple les photos en Figure 90, réalisées sur la formulation référence ainsi que sur la formulation 50/50 activé avec 0,4% Cl^- (NaCl).

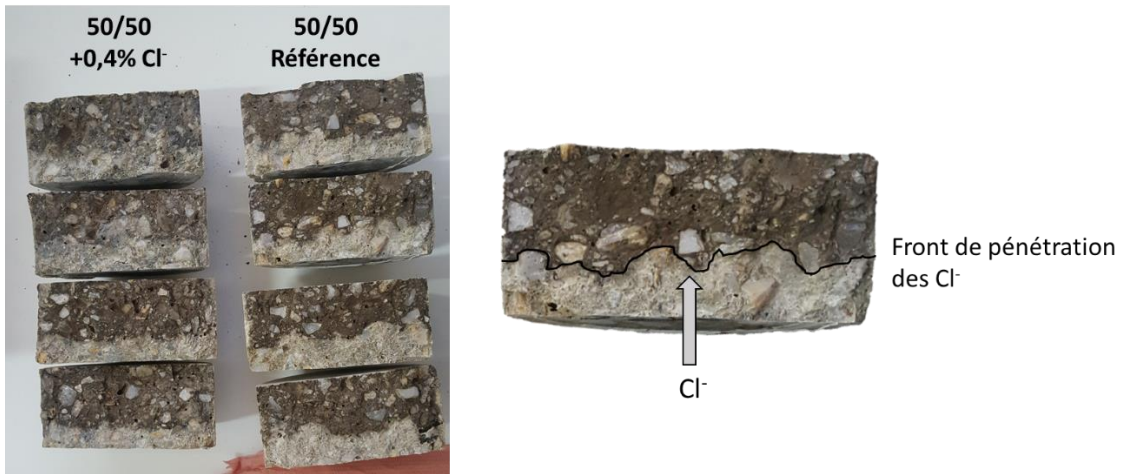


Figure 90 - Fracture fraîche de béton après essai de diffusion des ions chlorures et pulvérisation de nitrate d'argent

On remarque dans un premier temps que la présence de chlorures, initialement ajoutés, ne perturbe pas la lecture du front de pénétration des ions chlorures (front de couleur argent). De plus, la formulation activée par 0,4% Cl⁻ et le mélange référence semble présenter un profil de pénétration semblable.

Le coefficient de migration apparent est déterminé selon l'équation 44. Les résultats pour l'ensemble des bétons de l'étude sont présentés à la Figure 91.

$$D_{nssm} = \frac{0,0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad [Eq. 44]$$

Avec :

D_{nssm} le coefficient de diffusion apparent ($\times 10^{-12}$ m²/s) ;

U le voltage appliqué (V) ;

T la température moyenne de la solution (°C) ;

L l'épaisseur de l'échantillon (mm) ;

x_d la profondeur de pénétration des ions chlorures (mm) ;

t la durée du test (heures) ;

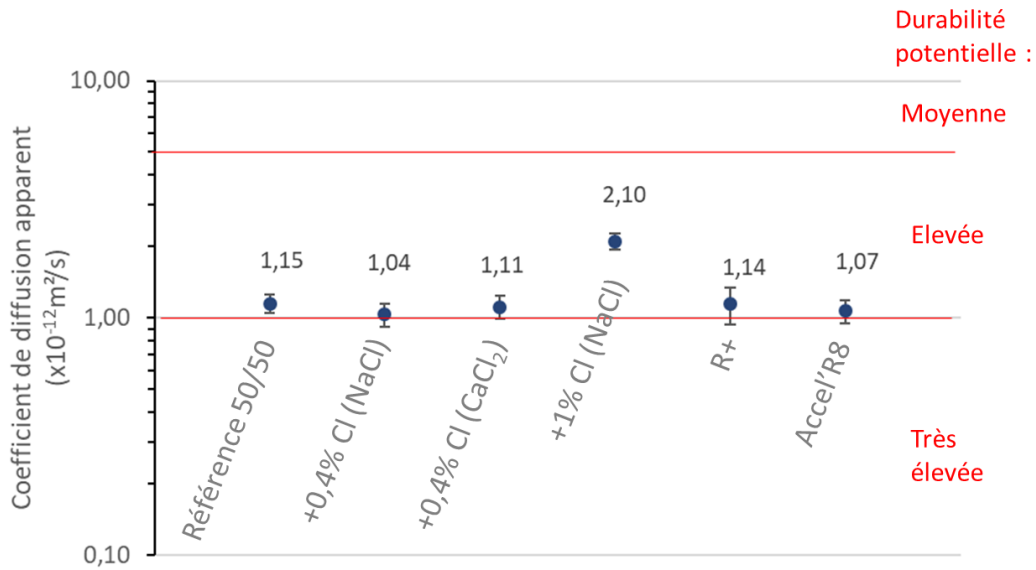


Figure 91 - Coefficient de diffusion apparent sur bétons activés par des chlorures obtenu par essai de migration en régime non-stationnaire avec indication de la durabilité potentielle d’après le guide AFGC

Les valeurs seuils affichées sur la Figure 91 sont tirées du guide AFGC [AFGC, 2004]. On remarque que l’ensemble des bétons ont un coefficient de diffusion apparent compris entre 1 et 2 $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, appartenant donc à la classe de durabilité potentielle élevée. En effet, le remplacement important de CEM I par du laitier de haut-fourneau est responsable des faibles valeurs de coefficient mesurées [Luo, 2003 ; Cyr, 2013 ; Ha-Won Song, 2006]. Seul le mélange le plus activé (1% Cl⁻) possède un coefficient plus élevé que le mélange référence. Ce dernier reste toutefois très proche en termes de valeur absolue.

Les mélanges contenant 50% de laitier activé par des chlorures s’opposent donc toujours bien à la pénétration de chlorures au sein de leur matrice cimentaire, comme le béton non activé. Cette capacité des mélanges à s’opposer à la diffusion des ions chlorures est due en partie à la porosité du béton, relativement faible dans le cadre de cette étude (autour de 12%). D’autre part, la plus grande capacité de fixation des ions chlorures des mélanges à base de laitier joue vraisemblablement un rôle important. Il apparaît donc, d’un point de vue comparatif, que les mélanges activés avec 0,4% Cl⁻ possèdent les mêmes propriétés de diffusion des ions chlorures qu’un mélange non activé. La consommation des chlorures par les hydrates du laitier ne semble donc pas impactée par les chlorures initiaux amenés par l’activant. Un mélange activé à 1% Cl⁻ possède quant à lui un coefficient plus élevé, possiblement dû à une capacité moins importante à fixer des chlorures par occupation préalable des sites de fixation, car la porosité ouverte est identique à celle déterminée sur le mélange activé avec 0,4% Cl⁻.

3.3. Carbonatation accélérée et naturelle

La carbonatation des mélanges à base de laitier de haut-fourneau est plus importante que celle des mélanges n'en contenant pas [Lye et al, 2016]. L'objectif ici est de déterminer si l'activation, sous forme de chlorures ajoutés lors du gâchage, augmente cette profondeur de carbonatation. Dans un premier temps l'étude est menée sur mortier en enceinte de carbonatation à 3% CO₂, comme le préconise le projet national PERFDUB. Dans un second temps des bétons sont étudiés en carbonatation naturelle.

3.3.1. Carbonatation accélérée

Après 90 jours de cure humide, les mortiers sont stabilisés en salle régulée à 20°C et 60% d'humidité relative, puis placés en enceinte de carbonatation à 3% CO₂ pendant 3 mois. Deux mesures de profondeur de carbonatation sont effectuées au bout de 1 mois et au bout de 3 mois. Ces résultats de carbonatation accélérée sur mortiers sont présentés à la Figure 92 en valeur absolue ainsi qu'à la Figure 93 en valeur relative par rapport au mélange référence 50/50 non activé.

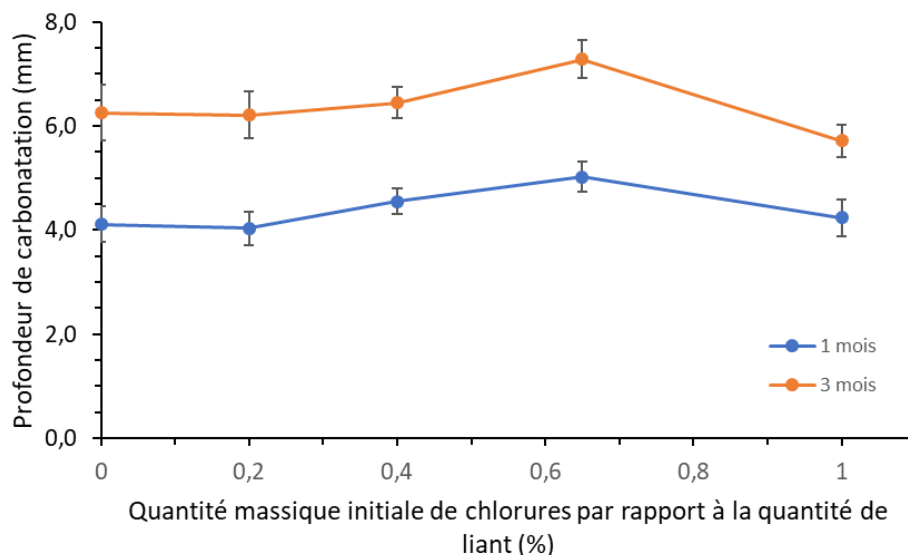


Figure 92 - Profondeur de carbonatation absolue par rapport à la quantité initiale en chlorure (carbonatation accélérée 3% CO₂)

On remarque des valeurs équivalentes de carbonatation entre 0 et 0,2% Cl⁻, puis une augmentation de la profondeur de carbonatation avec la quantité de chlorures ajoutés jusqu'à 0,65% Cl⁻. Enfin, les valeurs semblent revenir aux valeurs de référence non activé si l'activation est égale à 1% Cl⁻, voire très légèrement inférieures au mélange non activé. Il est possible que cette baisse provienne de l'affinement du réseau poreux comme l'ont montré les résultats d'absorption capillaire et de porosimétrie par intrusion de mercure.

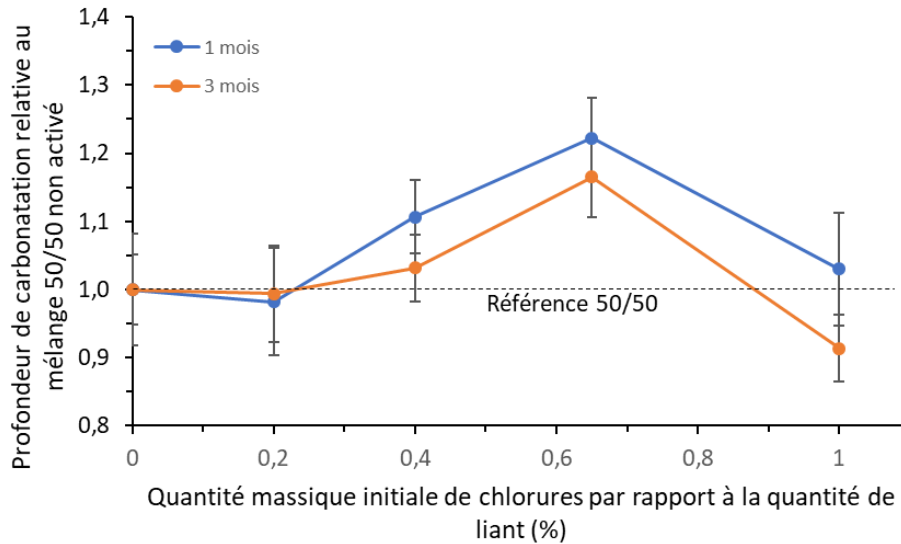


Figure 93 - Profondeur de carbonatation relative par rapport à la quantité initiale en chlorure (carbonatation accélérée à 3% CO₂)

3.3.2. Carbonatation naturelle

Dans le cadre d’une campagne d’essai au University College à Dublin, des éprouvettes de béton composé de 50 et 70% de laitier activé par 0, 0,4 et 0,65% de chlorures ont été testées en carbonatation naturelle dans une salle régulée en température à 20°C.

Après 1 an et demi d’essai, les différentes éprouvettes ont été fracturées et pulvérisées de phénolphtaléine afin d’étudier la profondeur de pénétration du CO₂ responsable de la baisse du pH de la matrice cimentaire. Deux faces de mesure ont été retenues conformément à la Figure 94, car la surface sur laquelle étaient stockées les éprouvettes a forcément limité la pénétration du CO₂ ambiant, tout comme la face supérieure sur laquelle d’autres éprouvettes sont stockées (empilement).

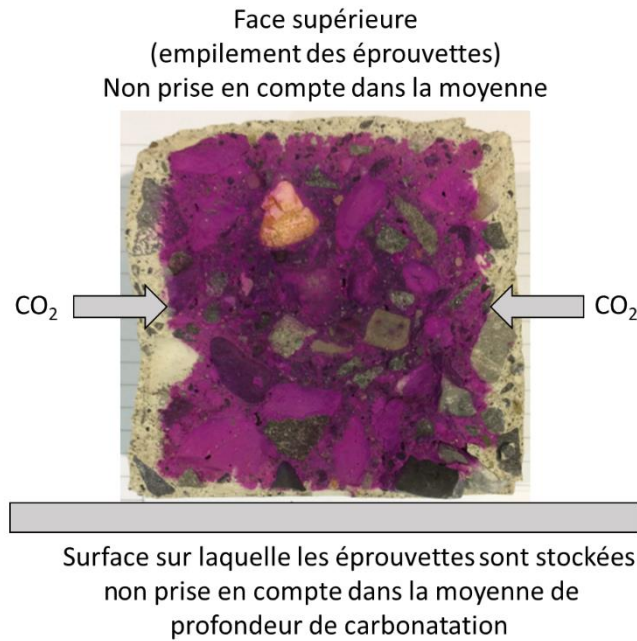


Figure 94 – Exemple de fracture fraîche de béton pulvérisée de phénolphtaléine (échantillon 50/50)

Les résultats de suivi de profondeur de carbonatation naturelle sont présentés à la Figure 95 en valeur relative par rapport au mélange 100% ciment, et à la Figure 96 en valeur relative par rapport au mélange contenant autant de laitier mais sans activation.

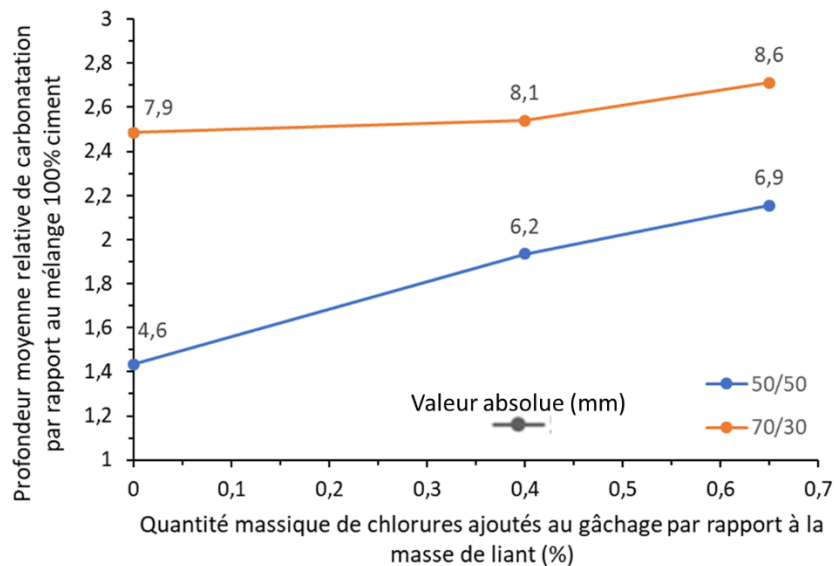


Figure 95 - Carbonatation moyenne relative des mélanges composés à 50 et 70% de laitier de haut-fourneau activé par 0, 0,4 et 0,65% de chlorures par rapport à une référence 100% ciment

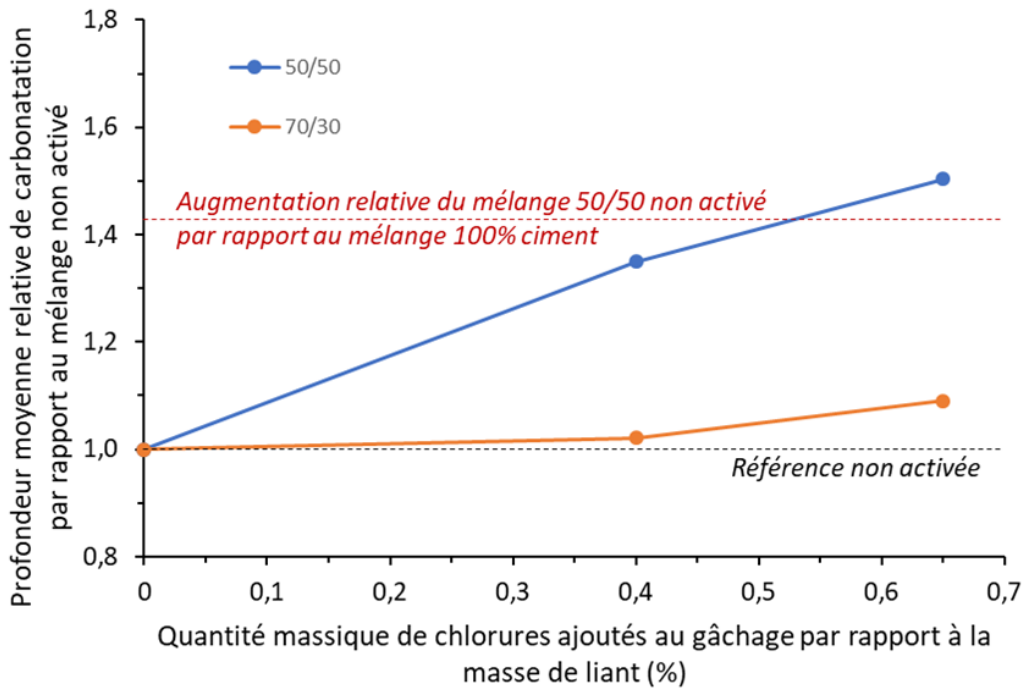


Figure 96 - Carbonatation moyenne relative des mélanges composés à 50 et 70% de laitier de haut-fourneau par rapport au mélange non activé en fonction de la quantité de chlorures au gâchage

On remarque que plus les mélanges sont activés, plus leur profondeur de carbonatation est importante. Cet effet est plus marqué pour les mélanges à 50% de laitier qu'à 70% de laitier pour les mélanges non activés et activés à 0,4% Cl⁻. Entre 0,4 et 0,65% Cl⁻, les mélanges contenant 50 et 70% de laitier suivent la même tendance.

La profondeur de carbonatation d'un mélange composé à 50% de laitier non activé est plus importante de 40% par rapport au mélange 100% ciment. De plus, un mélange activé à 0,4% Cl⁻ a une profondeur de carbonatation presque deux fois plus importante que cette même référence 100% ciment.

Comme le montre la Figure 27, il est connu, et on le voit également lors de cette étude, que plus un mélange contient du laitier, plus la profondeur de carbonatation est importante.

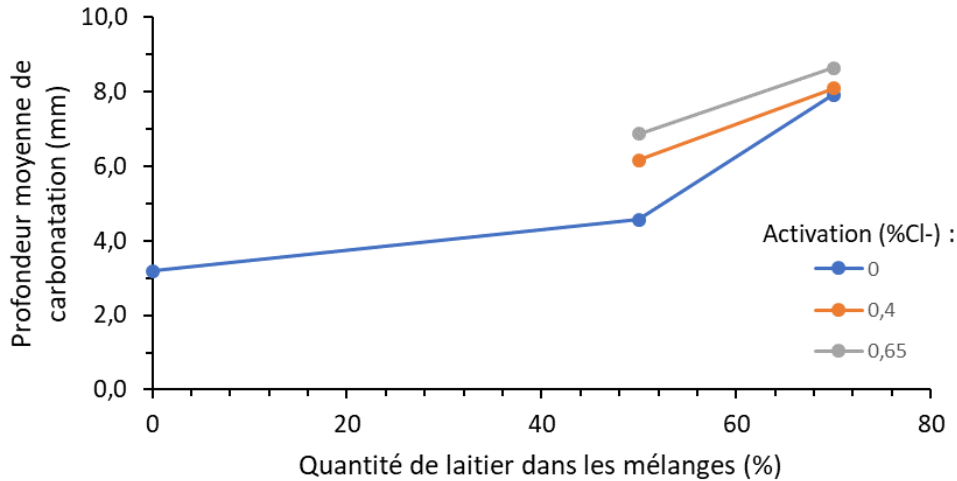


Figure 97 - Profondeur de carbonatation en fonction de la quantité de laitier et de la quantité de chlorures

On remarque dans ce cas que l'activation d'un mélange composé à 50% de laitier provoque une augmentation de la profondeur de carbonatation relativement linéaire au regard des 2 valeurs mesurées. La pénétration du CO₂ est 35% plus importante si le mélange est activé à 0,4% Cl⁻ et 50% plus importante si l'activation est de 0,65% Cl⁻. De plus, l'activation de mélange à 70% de laitier n'a quasiment pas d'impact sur la profondeur de carbonatation. Avec à peine 2% si le mélange est activé à 0,4% Cl⁻ et autour de 10% si le mélange est activé avec 0,65% Cl⁻.

Enfin, par comparaison avec les résultats obtenus sur mortiers, il semble que la carbonatation accélérée à 3% CO₂ surévalue sensiblement la profondeur de carbonatation réelle des mélanges non activés. La tendance entre un mélange non activé et une activation à 0,4% et 0,65% de chlorures est par ailleurs similaire avec une augmentation de la carbonatation avec l'augmentation de l'activation comme le montre la Figure 98.

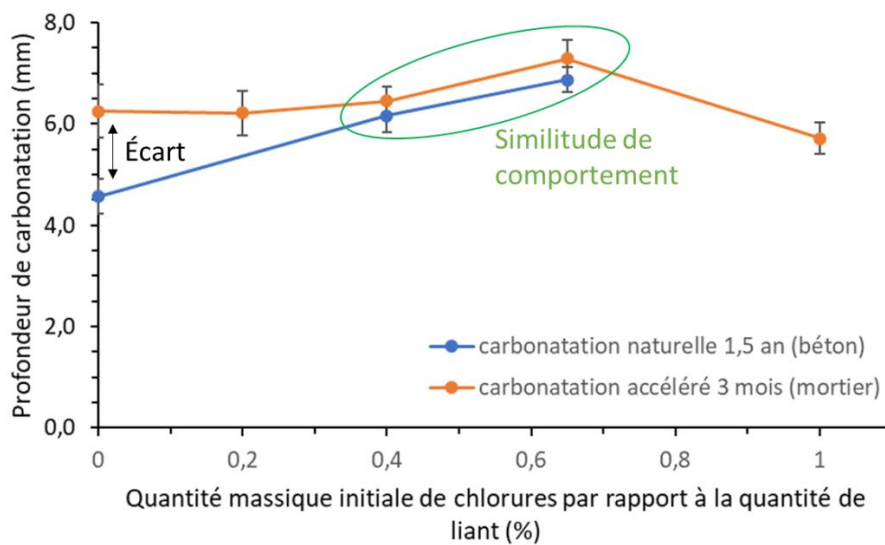


Figure 98 - Profondeur de carbonatation comparative entre méthode accélérée à 3% CO₂ sur mortier et naturelle sur béton

On peut donc retenir que les mélanges à base de laitier activé possèdent une profondeur de carbonatation plus importante que les mélanges non activés. Cela peut s'expliquer par des différences de tortuosité du réseau poreux ainsi que par des écarts de quantité de portlandite. De plus, l'état hydrique des éprouvettes ainsi que leur cinétique de séchage peuvent également expliquer ces différences. Ce sujet ne sera pas développé davantage dans le cadre de ces travaux, bien que le chapitre 5 traite de la carbonatation de ces mélanges, ces différences de profondeur de carbonatation entre mélange activé ou non ne seront pas considérées. Toutefois, il faut noter que ces différences restent relativement moins importantes que celle provoquée par la présence d'une quantité plus importante de laitier de haut fourneau dans le mélange et cet aspect sera bien considéré par le modèle utilisé au chapitre 5.

Conclusion

Ce chapitre a permis de déterminer quels sont les impacts de l'activation sur les indicateurs de durabilité en s'intéressant aux propriétés du réseau poreux ainsi qu'aux propriétés de transferts. La mesure du retrait ainsi que la profondeur de carbonatation des différentes formulations activées ont également été déterminées.

L'activation aux chlorures permet une amélioration des résistances mécaniques en compression à jeune âge. Le taux optimal de chlorures à ajouter est fonction de la formulation (E/L, ciment utilisé, mortier ou béton). L'ajout d'une trop grande quantité de chlorures induit une perte de résistance mécanique à long terme par rapport au mélange référence sans activation.

Le retrait des mélanges activés semble plus rapide que le mélange non activé, preuve de l'activation au jeune âge. Puis, le mélange référence rattrape au fil du temps le retrait des mélanges activés, ce qui traduit le ralentissement du développement des résistances mécaniques à plus long terme pour les mélanges activés.

Les mélanges activés présentent des indicateurs de durabilité semblables avec toutefois certaines différences notables sur la structuration de la porosité la plus fine, comme le montre les résultats de porosité mercure et d'absorption capillaire. La porosité accessible à l'eau ainsi que la perméabilité à l'air sont semblables, même si l'activation est importante (jusqu'à 1%) dans le cadre des bétons testés. La mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures par migration en régime non-stationnaire est également comparable jusqu'à 0,65% Cl⁻ et devient plus importante à partir de 1% Cl⁻. Les valeurs des indicateurs de durabilité permettent donc de conclure que l'on reste sur des systèmes durables en présence d'activation. Toutefois, il faut également s'assurer que les chlorures ajoutés ne peuvent pas causer de corrosion, ce qui est étudié dans le chapitre 4.

Enfin, la carbonatation des mélanges activés est sensiblement plus importante que celle des mélanges qui ne le sont pas, avec toutefois un impact de l’activation moins important que le remplacement de ciment par du laitier. La relation entre carbonatation et diffusion des ions chlorures est développée de façon plus approfondie dans le chapitre 5, au travers de l’utilisation d’un modèle couplé.

Le Tableau 25 récapitule la variation des paramètres étudiés en fonction de l’activation.

Tableau 25 – Bilan des résultats sur les indicateurs de durabilité et la profondeur de carbonatation par rapport à l’activation (= pas de différence ; ↗ augmentation du paramètre ; ↘ diminution du paramètre étudié)

Paramètres étudiés	Impact de l’activation par rapport au mélange référence 50/50				
	+0,4% (NaCl)	+0,4% (CaCl ₂)	+ 1% (NaCl)	R+	Accel’R8
Porosité accessible à l’eau	↗	=	↗	=	=
Perméabilité à l’air	=	=	=	=	=
Coefficient de diffusion Cl ⁻	=	=	↗	=	=
Absorption capillaire	↘	↘	↘↘	↘	↘
Profondeur de carbonatation	↗		↘		

Il apparaît important de s’intéresser maintenant à l’impact de la présence de chlorures sur le risque de corrosion en présence d’armatures. Par ailleurs, le couplage de la carbonatation avec la diffusion des ions chlorures, qui comme on vient de le voir est un paramètre important à prendre en considération, fera l’objet du chapitre 5.

CHAPITRE 4

-

ÉVALUATION DE L'ÉTAT DE CORROSION ASSOCIÉ À L'AJOUT DE CHLORURES

Table des matières

Introduction.....	152
1. Étude paramétrique du risque de corrosion par essais Tafel.....	153
1.1. Formules étudiées.....	153
1.2. Méthodologie d'exploitation des courbes Tafel.....	156
1.3. Exploitations des paramètres électrochimiques – tendances générales	158
1.3.1. Résistance électrolytique.....	159
1.3.2. Stratégie de présentation des résultats électrochimiques	163
1.3.3. E_{CORR}	164
1.3.4. Beta A et Beta C.....	166
1.3.5. i_{corr}	168
1.3.6. Corrélation entre les paramètres électrochimiques.....	169
1.4. Observation directe des armatures et de l'interface	173
1.5. Discussion : analyses du risque de corrosion selon l'influence des paramètres de formulation.....	178
1.5.1. Nature du ciment	178
1.5.2. Taux de substitution du laitier	179
1.5.3. Type et quantité de chlorures ajoutés	180
2. Risque de corrosion associé à l'ajout de chlorures	182
2.1. Objectif et modification des paramètres de mesure.....	182
2.2. Mesure des paramètres électrochimiques par essai Tafel	182
2.2.1. Potentiel de corrosion	182
2.2.2. Résistance électrolytique.....	184
2.2.3. Densité de courant apparent.....	185
2.3. Présence de spots de corrosion et cinétique de formation	188
2.3.1. Surfaces corrodées.....	188
2.3.2. Cinétique de formation des spots	190
2.4. Devenir des chlorures dans les matrices contenant des laitiers	194
2.4.1. Rôle des chlorures libres	195
2.4.2. Evolution des sulfates en solution.....	200
2.4.3. pH de la solution porale et constante Cl/OH	201
Conclusion.....	203

Liste des figures

Figure 99 - Structuration schématique du chapitre.....	153
Figure 100 – Schéma et photo des éprouvettes utilisées pour l'étude électrochimique (dimension en mm)	155
Figure 101 - Principe de mesure des essais électrochimiques.....	156
Figure 102 - Courbes de polarisation présentant les différents paramètres déterminés.....	158
Figure 103 – Représentation schématique du circuit équivalent de Randles	159
Figure 104 - Schéma de fonctionnement d'une l'interface électrochimique, adapté de [El Hajjar, 2008].....	160
Figure 105 - Détermination du facteur de forme par modélisation sous COMSOL.....	160
Figure 106 – Résistance et résistivité électrolytiques en fonction du ciment utilisé et de l'activation	161
Figure 107 - Résistance électrolytique en fonction de la teneur en chlorure initiale et de la teneur en laitier	162
Figure 108 -Méthode de présentation des résultats électrochimiques et nomenclature utilisée.....	163
Figure 109 - Potentiel de corrosion E_{CORR} pour l'ensemble des formules étudiés	164
Figure 110 - Valeurs du coefficient de Tafel anodique Beta A pour l'ensemble des formules étudiées	166
Figure 111 - Valeurs du coefficient de Tafel cathodique Beta C pour l'ensemble des formules étudiées.....	167
Figure 112 - Valeurs de la densité de courant de corrosion i_{CORR} pour l'ensemble des formules étudiées.....	168
Figure 113 - Corrélation entre le coefficient de Tafel anodique et la densité de courant de corrosion.....	170
Figure 114 – Corrélation entre la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.....	171
Figure 115 - Autopsies des armatures des formules 50% laitier activé avec $CaCl_2$ (à gauche) et $R+$ (à droite)	173
Figure 116 - Protocole d'autopsie des éprouvettes utilisées pour les essais électrochimiques (cas d'une éprouvette composé de 50% de laitier et 50% de CEM I Lafarge Le Teil activé avec 0,4% de Cl^-).....	174
Figure 117 – Autopsies de mélange formulé avec CEM I Irish Cement (4001) avec ou sans laitier activé par différentes teneurs en chlorures.....	174
Figure 118 - Autopsies d'éprouvettes formulées avec CEM I Lagan (4002) avec 100% de ciment ou 50% de laitier activé avec 0,65% de Cl^- dont l'une des armatures présente un spot de corrosion	175

Figure 119 – Observations au MEB d'une bulle au contact de l'armature et cartographie EDS pour une formulation à base de 50% de laitier activé par 1% Cl ⁻	176
Figure 120 - Observations directes des armatures d'éprouvettes Tafel coulées avec CEM II-laitier activés par la plus grande quantité de chlorures (0,65%)	177
Figure 121 - Densité de courant de corrosion en fonction du ciment et de la nature de l'activation	178
Figure 122 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction de la quantité de laitier dans les mélanges	179
Figure 123 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction de la quantité massique de chlorures ajouté au moment du gâchage	180
Figure 124 - Evolution du potentiel de corrosion par rapport à la concentration en chlorures au gâchage	184
Figure 125 - Chute ohmique en fonction de la teneur en chlorures	184
Figure 126 - Densité de courant de corrosion apparent en fonction de la concentration initiale en chlorures par rapport à la masse de liant	185
Figure 127 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction du potentiel de corrosion	187
Figure 128 - Schéma de l'anode et surface apparente de corrosion	188
Figure 129 - Rappel du protocole de détermination des surfaces corrodées par cartographie à l'aide d'un calque analysé par traitement d'images (ImageJ) – la photo à gauche représente l'image binarisée obtenue (les taches noires correspondent à des surfaces apparentes de corrosion).....	189
Figure 130 - Surface relative de corrosion apparente par rapport à la quantité de chlorures ajoutés au moment du gâchage	189
Figure 131 - Comparaison de l'apparition de produits de corrosion à 3 jours d'hydratation entre un mélange 50/50 activé à 0,4% Cl ⁻ et un avec 2% Cl ⁻ (les pourcentages de surfaces corrodées apparentes sont déterminés par traitement d'image)	191
Figure 132 - Surface apparente de corrosion relative en fonction du temps (essai destructif à chaque échéance) pour deux formules à 50% de laitier activé avec 0,4 ou 2% Cl ⁻ par rapport à la masse du liant.....	192
Figure 133 - Schéma de l'éprouvette utilisé en microtomographie	193
Figure 134 - Une des 1440 images nécessaires à la reconstruction en 3D de l'échantillon (en noir = armature ; gris clair= bulle ; en gris foncé=pâte)	193
Figure 135 – A droite : visualisation de l'armature au travers du mortier par traitement d'image sous Avizo d'une pâte 50/50 à 56 jours d'hydratation, activé par 0,4% de chlorures (les pores sont représentés par des sphères colorées). A gauche : Autopsie de la même éprouvette au même âge (la pâte s'est fracturée lors du fendage)	194
Figure 136 - Concentration en chlorures libres en fonction de la quantité de chlorures ajoutée à des mélanges contenant 50% de laitier à 7, 28 et 56 jours d'hydratation	195

Figure 137 - Suivi temporel de la concentration en chlorures libres de la solution interstitielle de différentes pâtes.....	196
Figure 138 - Bilan de masse en chlorures libres par rapport à la quantité totale de chlorures ajoutée en fonction de l'activation	197
Figure 139 - Isothermes d'adsorption appliqués aux résultats expérimentaux	197
Figure 140 - Densité de courant de corrosion apparent en fonction de la concentration en chlorures libres à 56 jours	198
Figure 141 - Diagramme DRX de mélanges contenant 50% de laitier et des teneurs croissantes en chlorures (E: ettringite; Cl-AFm : chloro-AFm, H : Hydrotalcite, P: portlandite, C : calcite, D : dolomite)	199
Figure 142 – Diagramme DRX à 120 jours d'hydratation de matrice à base de 50% de laitier et 50% de CEM I actives avec une teneur croissante en chlorures (NaCl)	200
Figure 143 - Concentration en sulfates en fonction de la concentration initiale en chlorures	201

Liste des tableaux

Tableau 26 - Récapitulatif des essais électrochimiques irlandais.....	154
Tableau 27 - Différences entre les deux campagnes d'essais de polarisation	155
Tableau 28 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de E_{corr} (mV) en fonction des formules	164
Tableau 29 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de Beta A (mV/décade) en fonction des formules.....	166
Tableau 30 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de Beta C (mV/décade) en fonction des formules.....	167
Tableau 31 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de i_{CORR} ($\mu A/cm^2$) en fonction des formules	168
Tableau 32 - Plage de densité de courant de corrosion associée à une durée de vie de l'armature en termes de vitesse de diminution de section [Andrade et al., 2004]	180
Tableau 33 - Caractéristiques des isothermes utilisés	198
Tableau 34 - pH des solutions interstitielles de pâtes à 7 et 56 jours activées avec différentes teneurs en chlorures.....	202
Tableau 35 - critère de Hausmann Cl-/OH- en fonction de la quantité de chlorures au gâchage	202

Introduction

L'activation chimique à l'aide de chlorures permet d'améliorer les performances mécaniques à jeune âge des mélanges à base de laitier, sans impacter les indicateurs de durabilité (sauf la carbonatation), comme le montre l'étude du chapitre précédent. Néanmoins, l'une des problématiques majeures de durabilité en présence de chlorures concerne le risque potentiel de corrosion des armatures en acier au sein du béton. Dans la majorité des études de la littérature, les chlorures sont présents dans l'environnement extérieur au béton et pénètrent avec le temps par diffusion au sein du matériau jusqu'à atteindre les armatures métalliques. Dans cette étude, l'ajout des chlorures lors du mélange initial des constituants entraîne une répartition de ces derniers en tout point du matériau, et notamment, au contact des armatures métalliques. Il est donc primordial de pouvoir étudier l'état et la cinétique de corrosion afin d'assurer la pérennité de ce type de formule dans des applications de béton armé. Il est notamment nécessaire de vérifier que la vitesse de corrosion estimée reste faible, comparée à la durée de vie de l'ouvrage. Pour cela, différents paramètres électrochimiques caractérisant l'état de corrosion⁴ à l'interface mortier/acier sont mesurés à l'aide d'un essai électrochimique de polarisation, appelé essai Tafel, en faisant varier différents paramètres propres aux formules (teneur en laitier, nature et quantité d'ajout de l'activant chloré, nature du ciment, ...). Des essais complémentaires menés sur un nombre restreint de mélanges sont également menés, en traitant l'état de surface des armatures de l'étude afin de minimiser la dispersion des résultats. Cette étude a pour but de mettre en évidence le risque limité de corrosion en présence de chlorures ajoutés initialement jusqu'à des proportions significatives. Ces mesures sont confrontées à des observations directes par microscopie/microtomographie d'éventuels produits de corrosion

Les chlorures présents dans le béton sont soit liés aux hydrates (physiquement ou chimiquement), soit libres au sein du réseau poreux dans la solution interstitielle [Baroghel-Bouny et al, 2008]. Il est admis en général que seuls les chlorures libres participent aux réactions de corrosion. Ils sont présents à l'interface acier/mortier et sont donc susceptibles d'entraîner une corrosion localisée des armatures. Afin de comprendre l'influence de la quantité de chlorures ajoutés initialement sur la présence de chlorures libres ainsi que le rôle des phases associées au laitier dans le processus de durabilité, des analyses chimiques de solutions porales ainsi que des caractérisations minéralogiques des produits de réaction contenant des chlorures sont réalisées. Afin de simplifier l'étude, les essais sont réalisés sur mortiers à base de sable normalisé et/ou des pâtes de ciment.

Ce chapitre est constitué de deux parties. Dans la première partie, de nombreux paramètres sont étudiés (nature du ciment, quantité de laitier, nature des chlorures,

⁴ La caractérisation d'un état de corrosion signifie décrire la situation électrochimique de l'interface acier-béton. Il peut s'agir d'une situation de corrosion active ou bien au contraire d'une situation de passivation ou d'immunité, sans danger pour l'armature.

quantité de chlorures) afin de déterminer de grandes tendances électrochimiques. Dans la seconde partie, seule la quantité de chlorures est retenue comme variable entre les différents mélanges. Cela permet d'étudier de façon plus approfondie son impact sur la corrosion au travers d'une étude électrochimique et également au travers de caractérisation physico-chimique. La structure du chapitre est schématisée à la Figure 99.

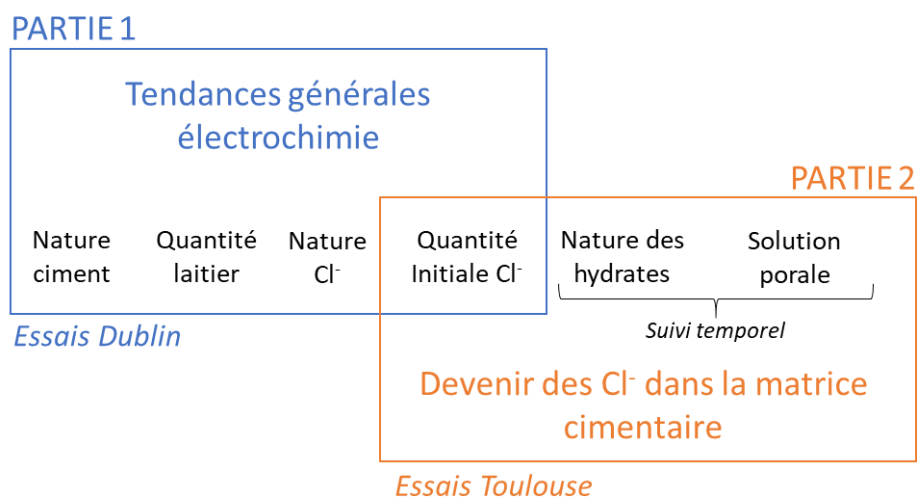


Figure 99 - Structuration schématique du chapitre

1. Étude paramétrique du risque de corrosion par essais Tafel

1.1. Formules étudiées

Deux campagnes d'essais Tafel ont été réalisées : la première à Dublin (Irlande) au University College of Dublin (UCD) et la seconde à Toulouse, au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC). Lors de la première campagne, différents paramètres propres aux formules (nature du ciment, teneur en laitier, nature et quantité d'ajout de l'activant chloré) ont été étudiés en vue de dégager les grandes tendances relatives au risque de corrosion. Puis, des essais complémentaires menés sur un nombre restreint de mélange ont ensuite été réalisés lors de la seconde campagne à Toulouse en polissant la surface des armatures utilisées afin de minimiser la dispersion des résultats. Les essais quantitatifs de cette deuxième campagne se sont focalisés sur l'influence de la quantité d'ajout d'activant chloré sur le développement de corrosion. Les résultats de la première campagne sont présentés dans cette première partie, alors que ceux de la deuxième campagne sont présentés dans la deuxième partie.

La première campagne a été réalisée avec le laitier granulé de haut fourneau provenant de l'usine Ecocem de Dublin ainsi que des ciments et sables irlandais (les données relatives à ces matériaux sont données dans le chapitre 2). Les ciments utilisés sont :

- CEM I 42,5R par Irish Cement, référencé 4001
- CEM I 42,5R par Lagan, référencé 4002
- CEM II/A-V 42,5N par Quinn Cement, référencé 4004
- CEM II/A-L 42,5N par Lagan, référencé 4008

Les armatures en acier, dont les caractéristiques sont données au chapitre 2, ont été utilisées à l'état brut, pré-oxydés, en conformité avec l'état des armatures couramment rencontrées sur chantier. Trois taux de substitution de laitier (0%, 50% et 60%) ainsi que plusieurs niveaux d'activation chimique (0%, 0,4% et 0,65% de chlorures par rapport à la masse de liant), apportés sous forme de chlorures de sodium ou de chlorure de calcium, ont été testés. Le choix des niveaux d'activation a été fait en fonction du contexte normatif dans une optique d'application industrielle (Chapitre 1 section 2.1). Le Tableau 26 récapitule les mélanges évalués. Pour chaque formule 5 éprouvettes sont confectionnées.

Tableau 26 - Récapitulatif des essais électrochimiques irlandais

Quantité laitier	0% laitier		50% laitier					60% laitier		
Quantité de Cl- (%)	0	0,65	0	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	X		X			X	X			
4002	X		X	X		X	X	X	X	X
4004	X		X			X	X			
4008	X	X	X		X	X	X			

Les essais effectués lors de la deuxième campagne, au LMDC, ont été réalisés avec le laitier de haut-fourneau français de Fos-sur-Mer (Ecocem), du CEM I 52,5R Le Teil (Lafarge-Holcim) et du sable normalisé. Les mélanges ont été réalisés conformément à la norme EN 196-1.

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes cylindriques en mortier avec une armature en acier lisse de 2cm de diamètre, noyée au centre de celles-ci (Figure 100).

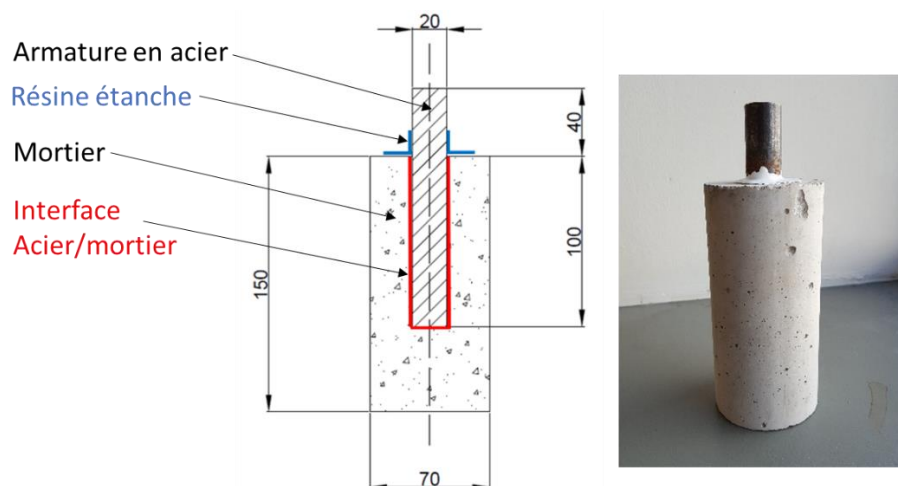


Figure 100 – Schéma et photo des éprouvettes utilisées pour l'étude électrochimique (dimension en mm)

La présence de résine étanche à l'interface acier/mortier en partie supérieure permet d'éviter la création d'un chemin préférentiel pour la carbonatation ainsi que pour l'eau. Cela permet d'éviter d'instaurer un climat favorable à la corrosion qui ne serait pas représentatif du type de corrosion étudié.

Le Tableau 27 récapitule les différences entre les deux campagnes d'essais. Les protocoles de préparations détaillés des éprouvettes sont disponibles dans le chapitre 2 – Matériaux et méthodes.

Tableau 27 - Différences entre les deux campagnes d'essais de polarisation

Paramètres	Campagne UCD	Campagne LMDC
Ciments	CEM I et CEM II Irlande	CEM I 52,5 Lafarge Le Teil
Laitiers	Dublin	Fos
Sable	Local, non normalisé	Normalisé
Armature	Utilisée brut, telle que reçue	Poncée
Rapport E/L	0,6	0,5
Cure	90 jours en sac étanche	56 jours en salle humide

Les matériaux locaux ont été utilisés dans le cadre des deux études. La cure des éprouvettes irlandaises a été faite en sac étanche pendant 90 jours, alors que les éprouvettes françaises ont suivi une cure de 56 jours en salle humide (20°C, 95% d'humidité relative), afin de permettre au laitier d'acquérir une réactivité suffisante et d'être caractéristique de situations à long terme, sans avoir de délais d'attente trop importants.

Les armatures en acier lisse des essais français ont été entièrement poncées puis nettoyées afin de limiter la dispersion des résultats observée lors de la première campagne. L'utilisation d'un sable possédant plus de particules fines qu'un sable normalisé (campagne irlandaise) a nécessité l'ajout de plus d'eau que la norme EN 196-1 l'exige. La raison est liée à l'obtention d'une rhéologie au malaxage semblable à celle obtenue lors des essais en France. Le rapport eau/liant final pour ces essais est de 0,6.

1.2. Méthodologie d'exploitation des courbes Tafel

La caractérisation électrochimique de l'interface acier/mortier permet d'obtenir des renseignements sur l'état thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction associées à la corrosion. Cela permet de savoir notamment si l'armature se trouve dans un état de passivation, ou au contraire dans une situation de corrosion active et d'estimer alors une vitesse de corrosion.

Les essais Tafel sont réalisés à l'aide d'un module Gamry® DC. Un montage à trois électrodes (Figure 101) a été utilisé pour obtenir des courbes de polarisation. L'électrode de travail en acier reçoit une sollicitation en potentiel et répond par un courant qui est enregistré par le dispositif. Les éprouvettes sont entourées d'un treillis en titane MMO⁵ qui joue le rôle de contre électrode. 5 éprouvettes sont utilisées pour chaque formule de mortier. La contre-électrode est utilisée pour imposer un courant ou un potentiel pour polariser l'électrode de travail.

La troisième électrode est une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé) qui mesure le potentiel instantané. Le protocole de l'essai est détaillé au Chapitre 2.

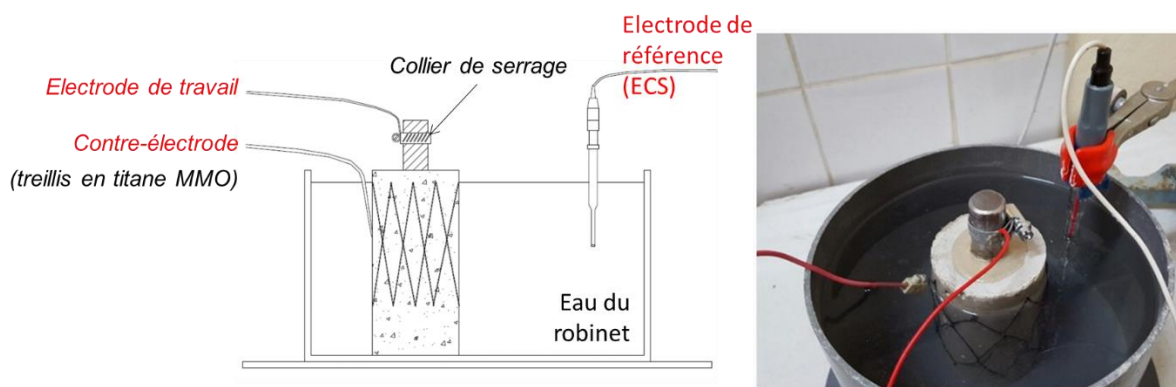


Figure 101 - Principe de mesure des essais électrochimiques

En l'absence de polarisation, c'est-à-dire avant d'imposer une tension entre les électrodes de travail et la contre électrode, le courant est nul. Lorsqu'on vient perturber l'état d'équilibre, en lui imposant une tension, le système répond par un courant. Plus le potentiel est déplacé de son équilibre initial, plus la valeur en courant augmente. C'est cette évolution par rapport au déplacement de potentiel qui permet de déterminer si un système se trouve dans un état de corrosion passif ou actif.

Le potentiel (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont déterminés à l'aide des courbes de polarisation, dites courbes de Tafel, qui représentent l'évolution du courant en fonction du potentiel ou de la surtension. Les valeurs de surtension correspondent aux potentiels mesurés après soustraction du potentiel libre. Cette représentation permet de

⁵ Treillis en titane MMO = titane recouvert d'une couche électro-catalytique à base d'oxydes mixtes métalliques, afin de garantir sa stabilité et donc sa longévité

comparer le comportement de l'interface entre les mélanges en ne prenant pas en compte les différences de potentiel libre entre les différents mélanges.

Les densités de courants de corrosion sont généralement normalisées par rapport à la surface de corrosion à l'anode (équation 45a). L'utilisation d'une barre d'armature unique, regroupant anode et cathode sur le même acier, rend difficile la détermination de la surface de corrosion à l'anode, mais présente l'avantage d'être plus représentatif d'un système réel. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, les courants sont répartis sur la surface complète d'échange possible correspondant à la surface de l'armature en contact avec le mortier (équation 45b). Il en résulte l'obtention d'une densité de courant dite apparente. Dans la suite du chapitre, afin d'alléger les notations, lorsqu'il sera fait mention de densité de courant de corrosion apparente seul le terme « i_{corr} » sera employé.

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{S_c} \quad [Eq. 45a]$$

Avec,

i_{corr} , la densité de courant de corrosion en A/cm²

I_{corr} , le courant de corrosion en A

S_c , la surface de corrosion en cm²

$$i_{corr\ apparent} = \frac{I_{corr}}{S_{contact}} \quad [Eq. 45b]$$

Avec,

$i_{corr\ apparent}$, la densité de courant de corrosion moyenné sur la surface d'acier noyée dans l'éprouvette en A/cm²

I_{corr} , le courant de corrosion en A

$S_{contact}$, la surface totale d'acier au contact du mortier en cm²

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) traduit l'état d'équilibre électrochimique du système couplé Fer-O₂, sans toutefois prédire la vitesse à laquelle cette corrosion va se produire. Différentes valeurs de potentiel de corrosion entre différents mélanges et/ou échéances pourront seulement renseigner sur la probabilité de présence d'une réaction de corrosion sans en donner pour autant son intensité.

La densité de courant (i_{corr}) permet donc de déterminer la cinétique des réactions d'oxydo-réduction à l'interface acier/mortier. Ainsi, une éprouvette qui possède une densité de courant de corrosion élevée présente une cinétique de corrosion rapide au

niveau de l'interface acier/mortier. Au contraire si l'éprouvette présente une densité de courant faible cela traduit plutôt une vitesse de corrosion réduite, voire négligeable, si l'interface se trouve dans un état de corrosion passif.

Enfin, deux autres paramètres sont déterminés lors de l'essai Tafel : il s'agit des pentes des pseudo-droites de Tafel traduites par deux paramètres : Beta A et Beta C, respectivement pentes anodique et cathodique. La Figure 102 présente une courbe expérimentale permettant de faire la synthèse sur la façon dont sont déterminés ces paramètres.

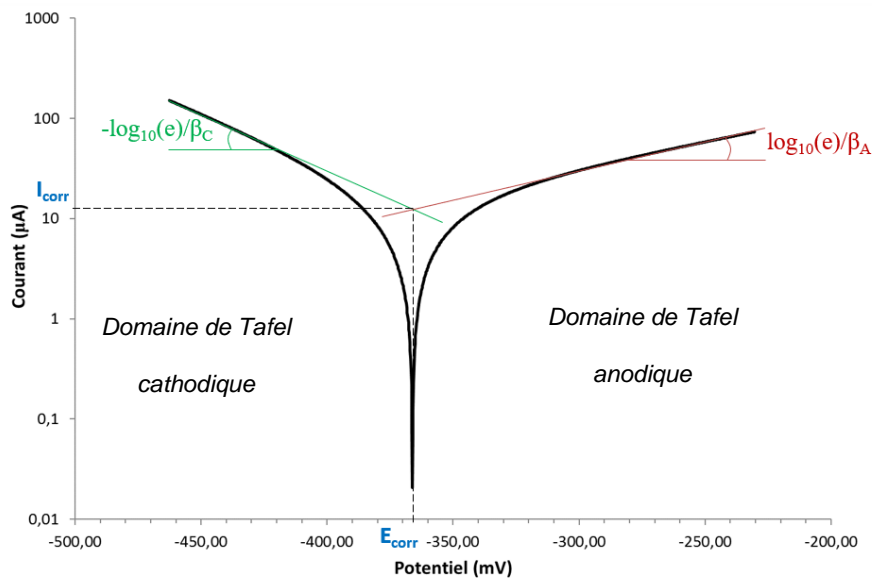


Figure 102 - Courbes de polarisation présentant les différents paramètres déterminés

Beta C caractérise donc la partie cathodique et traduit les réactions se déroulant à la cathode (réduction du dioxygène). Beta A caractérise quant à lui la partie anodique de la courbe de polarisation. Il est donc directement relié aux réactions se déroulant à l'anode (oxydation du fer) (Chapitre 2).

Un acier en état de corrosion actif présente des droites de Tafel inclinées alors qu'un état de passivation se traduit généralement par une pente anodique quasi horizontale (courant constant avec l'évolution du potentiel).

1.3. Exploitations des paramètres électrochimiques – tendances générales

Cette première campagne d'essai a pour objectif de dégager de grandes tendances. Les résultats d'un point de vue global sont donc étudiés ici, puis l'impact de chaque paramètre est détaillé dans la section 1.5. Avant de s'intéresser aux valeurs électrochimiques, déterminées par l'essai Tafel, la résistance électrolytique est définie et les résultats des différentes formules sont présentés.

1.3.1. Résistance électrolytique

La résistance électrolytique permet d'effectuer la correction de la chute ohmique. Elle correspond à la résistance de l'épaisseur de mortier qui s'oppose au passage du courant, entre l'armature au centre de l'éprouvette et la contre-électrode à l'extérieur. En effet, on mesure le potentiel en surface de l'éprouvette et l'on cherche à déterminer sa valeur au niveau de l'armature, en connaissant la valeur du courant. La valeur mesurée du potentiel est donc plus faible car atténuée par l'épaisseur de mortier. Cette résistance correspond à R_e dans la représentation schématique du circuit équivalent de Randles (Figure 103), qui est un modèle simplifié de comportement d'une interface électrochimique. Il existe plusieurs autres modèles, plus complets et complexes, de représentation schématique de l'interface électrochimique. Ces représentations sont surtout utilisées pour exploiter des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique. Une synthèse de ces représentations est notamment proposée par El Hajjar dans ces travaux de thèse de 2008.

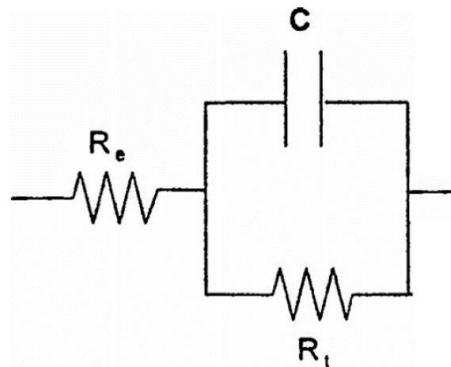


Figure 103 – Représentation schématique du circuit équivalent de Randles

Dans cette représentation schématique, R_e correspond à la résistance de l'électrolyte, c'est-à-dire la solution interstitielle contenue dans l'épaisseur de béton entre l'armature et la surface de l'éprouvette. Le courant circule dans la solution qui est plus conductrice que les hydrates. La porosité du mélange ainsi que sa tortuosité influencent donc le passage du courant. R_t correspond à la résistance de transfert de charge et C correspond à un condensateur décrivant le comportement capacitif de l'interface électrochimique. Le schéma explicatif (Figure 104) permet de mieux appréhender le rôle de chacun des éléments du circuit équivalent de Randles par rapport à l'interface mortier/acier, sans toutefois correspondre à la réalité électrique du circuit (R_t et C sont parallèles).

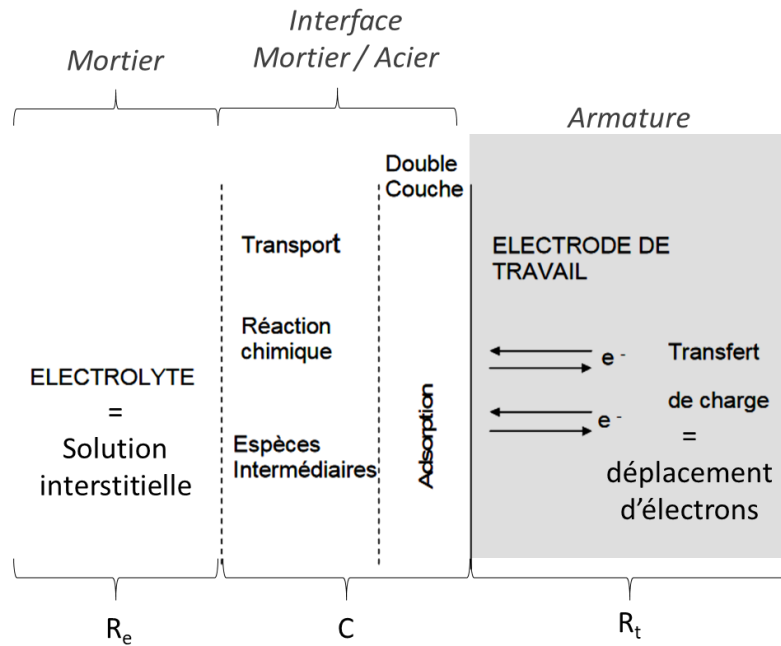


Figure 104 - Schéma de fonctionnement d'une l'interface électrochimique, adapté de [El Hajjar, 2008]

Afin de pouvoir plus facilement appréhender les résultats de résistance électrolytique et les comparer à la littérature, il est important de revenir à un paramètre intrinsèque au matériau et de s'affranchir de la morphologie des éprouvettes. En modélisant la morphologie des éprouvettes sous COMSOL Multiphysics[®], il est possible de déterminer le facteur de forme, qui est un coefficient dépendant de la géométrie de l'éprouvette uniquement. Pour cela, la structure des éprouvettes employées est modélisée, puis une différence de potentiel de 1V est arbitrairement appliquée entre la surface extérieure de l'éprouvette et la surface de l'acier. Il en résulte l'apparition d'un courant qu'il convient ensuite d'intégrer sur l'une des deux surfaces pour déterminer le facteur de forme, et ainsi pouvoir convertir les valeurs de résistance électrolytique (en Ohm) en des valeurs de résistivité (en Ohm.m) indépendantes de la morphologie des éprouvettes. La détermination du facteur de forme par modélisation est schématiquement rappelée à la Figure 105 et complètement détaillée dans le chapitre 2 - Matériaux et méthodes. Dans le cas des éprouvettes employées, le facteur de forme vaut 1,8399.

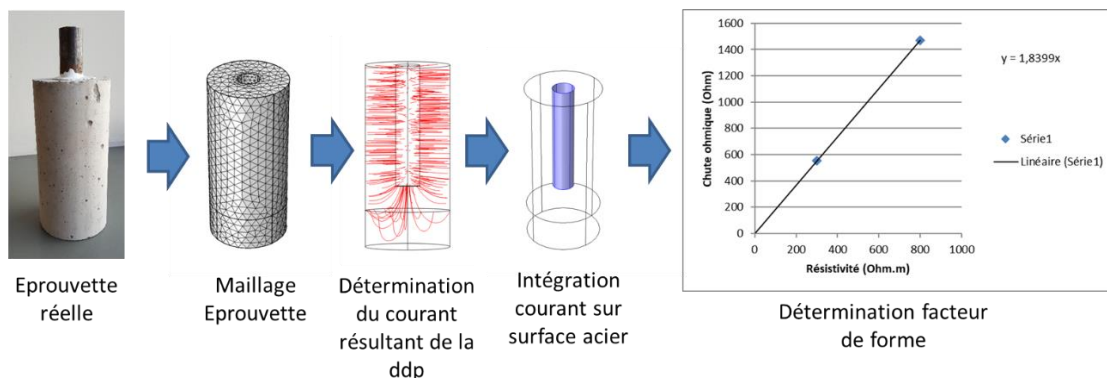


Figure 105 - Détermination du facteur de forme par modélisation sous COMSOL

Les valeurs de résistance électrolytique, mesurées sur les éprouvettes et leurs équivalents en résistivité (calculées à partir du facteur de forme), sont présentées à la Figure 106 pour les mélanges 50/50 non activé et activé à base de NaCl, comparées aux valeurs à base de ciment seul. Il apparaît que les mélanges constitués de 100% de ciment possèdent des valeurs de résistance électrolytique relativement faibles (< 100 Ohm), alors que les mélanges composés de 50% de laitier ont des valeurs de résistance électrolytique trois fois plus grandes. De plus, l'activation croissante en chlorures agit différemment selon le ciment utilisé. Ainsi, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, la résistance électrolytique ne diminue pas avec l'augmentation en chlorures. Les mélanges activés à base de ciment 4002, 4004 et 4008 présentent donc des résistances électrolytiques moyennes plus élevées que les mélanges non activés. Cet aspect sera discuté plus en détail à la partie 2.2.2. Il n'y a pas de différence importante entre les 2 niveaux de concentration en activant de type chlorures pour un ciment donné. Il semble néanmoins que les systèmes activés à 0,4 et 0,65% de Cl⁻ sous forme NaCl aient des résistivités légèrement plus élevées que les systèmes sans activant. Toutefois le système 50% laitier avec ciment 4001 déroge à cette observation.

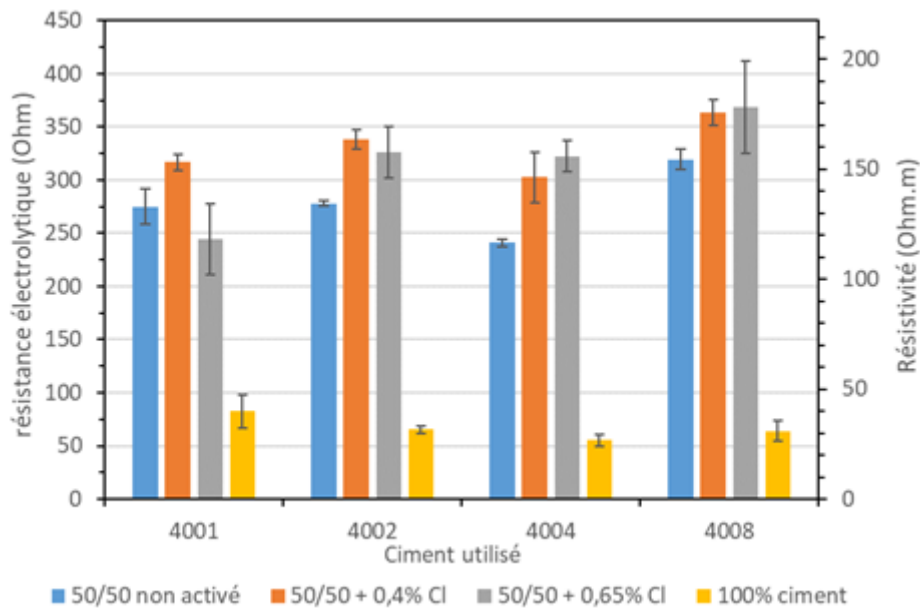


Figure 106 – Résistance et résistivité électrolytiques en fonction du ciment utilisé et de l'activation

De plus, il est également possible de représenter les valeurs de résistance électrolytique pour l'ensemble des mélanges étudiés en fonction de la teneur en laitier ainsi que de la concentration massique en chlorure au moment du gâchage (Figure 107).

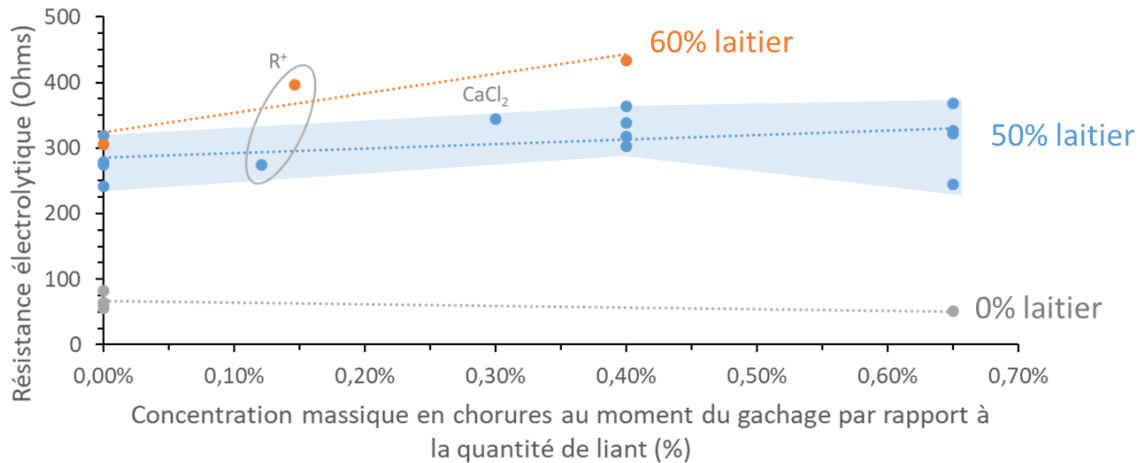


Figure 107 - Résistance électrolytique en fonction de la teneur en chlorure initiale et de la teneur en laitier

On remarque de nouveau la différence très importante entre mélange contenant 50% de laitier par rapport au mélange contenant uniquement du ciment. L'ajout de chlorures dans les mélanges à base de laitier n'entraîne pas de diminution de la résistance électrolytique, contrairement au mélange à base ciment. Il n'y a pas de différence notable entre les mélanges activés ou non contenant 50% de laitier. Les valeurs semblent contenues dans un fuseau autour de 250-350 Ohms. Les mélanges activés contenant 60% de laitier présentent des valeurs supérieures en termes de résistance électrolytique, par rapport aux mêmes concentrations en chlorures sur des mélanges contenant 50% de laitier. Une activation à base de R^+ ou de $CaCl_2$ ne permet pas d'ajouter davantage d'informations sur l'évolution de la résistance électrolytique et leurs valeurs appartiennent aux tendances évoquées.

Les mélanges à base de laitier semblent donc s'opposer de manière plus importante au passage du courant, ce qui pourrait être une première explication à la meilleure résistance à la corrosion de ces mélanges. Ces différences de résistance électrolytique traduisent donc une différence de structuration du réseau poreux, présentant un affinement de la taille de pore et potentiellement une tortuosité supérieure.

Après avoir défini et étudié la résistance électrolytique des mélanges, les paramètres électrochimiques vont être déterminés afin de dégager les grandes tendances de cette campagne d'essai. Le potentiel de corrosion va dans un premier temps être présenté, puis les résultats des coefficients des pentes de Tafel (Beta A et Beta C) seront exposés, avant de terminer cette partie par la présentation des courants de corrosion.

1.3.2. Stratégie de présentation des résultats électrochimiques

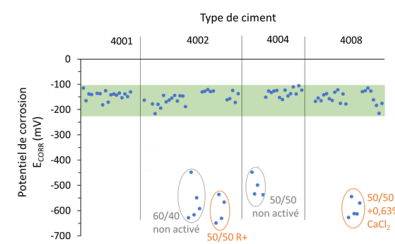
Les paramètres électrochimiques : le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel cathodiques et anodiques Beta C et Beta A, ainsi que la densité de courant de corrosion i_{corr} sont discutés selon le même mode de représentation. Afin de faciliter la lecture de l'ensemble de ces résultats, la Figure 108 permet de comprendre comment les résultats sont présentés selon la nomenclature définie pour l'ensemble des paramètres étudiés. Après cette présentation des grandes tendances obtenues, une étude plus détaillée par paramètres est réalisée, dans la partie 1.5, afin de bien comprendre l'influence de chacun des paramètres.

FIGURE
Valeurs numériques du paramètre étudié avec fuseau correspondant à la majorité des valeurs (fond vert)

Points extérieurs au fuseau :

- valeurs inattendues car absence de chlorure (entourées en gris)
- possibilité de risque de corrosion ne pouvant pas être écartée (entourée en orange)

TABLEAU
Formules appartenant au fuseau défini (en vert),
Formules au comportement inattendu car absence de chlorure (en gris)
Formules dont on ne peut pas clairement dire qu'il y ait une absence de risque de corrosion (en orange)



Quantité laitier	0% laitier		50% laitier				60% laitier			
	0	0,65%	0	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	X	X	X	X	X	X	X			
4002	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4004	X	X	X	X	X	X	X			
4008	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Figure 108 - Méthode de présentation des résultats électrochimiques et nomenclature utilisée

La raison qui fait qu'une formule est définie comme inattendue (en gris) est toujours discutée. Aucun mélange n'est considéré comme « inattendu » s'il contient des chlorures. Toute formule hors du fuseau et contenant des chlorures est toujours présentée comme ayant un risque de corrosion ne pouvant pas être écarté (en orange).

Notons qu'il aurait été nécessaire de refaire les essais présentant des résultats inattendus ou dont le risque de corrosion ne peut clairement pas être écarté. Cependant pour des raisons matérielles et temporelles, il n'a pas été possible d'effectuer ces essais complémentaires.

1.3.3. E_{CORR}

L'ensemble des valeurs de potentiel de corrosion déterminées pour toutes les éprouvettes confectionnées et exploitables est présenté à la Figure 109 complété par le Tableau 28.

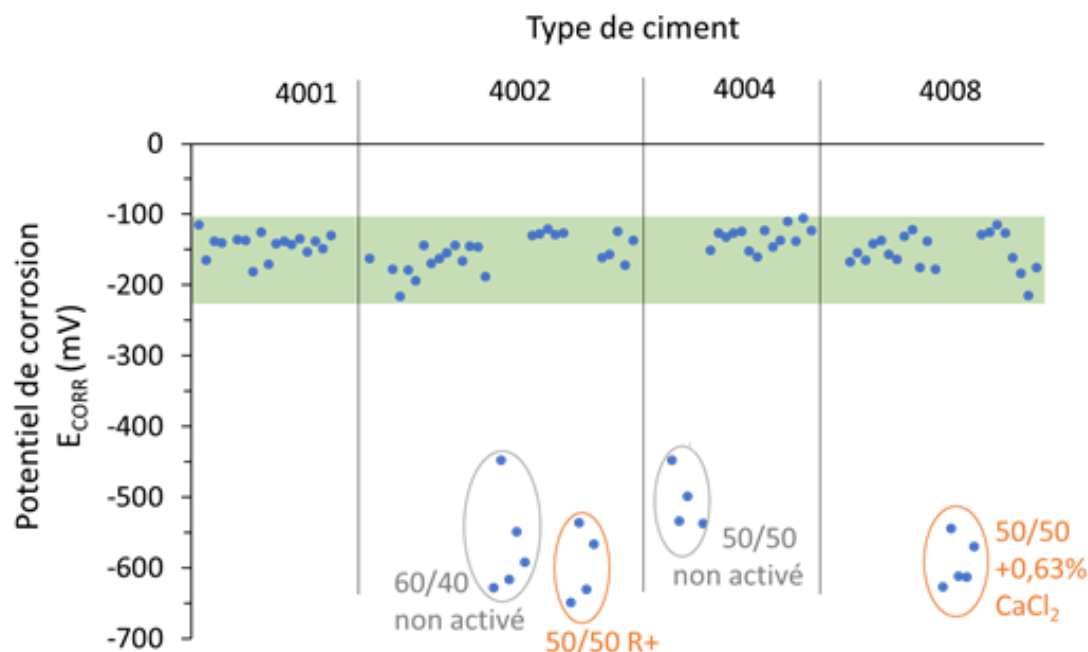


Figure 109 - Potentiel de corrosion E_{CORR} pour l'ensemble des formules étudiés

Tableau 28 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de E_{corr} (mV) en fonction des formules

E_{corr} (mV)	Quantité laitier									
	0% laitier		50% laitier					60% laitier		
Quantité de Cl- (%)	Non activé	0,65%	Non activé	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	-141		-140			-150	-141			
4002	-160		-186	-596		-170	-155	-567	-151	-127
4004	-120		-489			-132	-144			
4008	-124	-184	-163		-594	-150	-149			

Tendances générales

On remarque que la grande majorité des valeurs de potentiel de corrosion appartiennent à un fuseau autour de -100 à -225 mV. Cette plage de potentiel correspond, dans le cas présent, à une probabilité de corrosion faible, étant donné que les mélanges sans chlorure, d'une part, et également sans laitier, d'autre part, appartiennent tous à ce fuseau.

Cas particuliers

Les valeurs des formules non activé 60/40 avec le CEM I 4002 et 50/50 avec le CEM II 4004 sont considérées comme inattendues, car aucun chlorure n'est présent et ne peut donc expliquer la présence d'un potentiel plus faible. De plus, les mélanges avec le même ciment mais activé par 0,4% Cl⁻ présentent des valeurs de potentiel qui appartiennent au fuseau. Pour ces deux raisons, ces valeurs sont donc considérées comme inattendues et sans risque concernant la corrosion. Ce type de résultat est également rencontré dans la littérature [Garcia, 2013]. Ce dernier effectue dans le cadre de ses travaux des mesures sur bétons avec 60% de laitier. Il observe que certaines éprouvettes ont un potentiel autour de -100mV alors que certaines éprouvettes de formule identique ont un potentiel autour de -500mV. Deux raisons principales à cette diminution sont avancées :

- Un affinement du réseau poreux limitant l'apport en oxygène [Bertolini, 2004 ; Gulikers 2003]. En effet un béton pauvre en oxygène induit naturellement un potentiel très faible. Dans ce cas, le potentiel tend vers le potentiel du fer pur (très inférieur à celui du couple mixte Fer-O₂).
- La libération de sulfures piégés dans la phase amorphe des laitiers anhydre au cours de l'hydratation [Roy, 2009 cité par Garcia, 2013].

Ces deux mécanismes ne sont pas forcément dissociés l'un de l'autre, car les sulfures sont oxydés en sulfates au cours de l'hydratation [Parthiban, 2011 cité par Garcia 2013] en consommant l'oxygène disponible [Macphee, 1993 cité par Garcia, 2013]. Il aurait été intéressant de déterminer la porosité de ces mortiers afin de déterminer son influence sur le potentiel de corrosion, mais cela n'a pas été effectué.

Enfin, le risque de corrosion, en se basant sur le potentiel de corrosion seulement, ne peut pas être écarté pour les formules 50/50 activé avec R+ ainsi que celle activée avec 0,63% CaCl₂ (0,3% Cl⁻). Toutefois, le mélange activé avec R+ présente une quantité de chlorure très faible. De plus, un mélange contenant les mêmes proportions de laitier mais une quantité de chlorure plus élevée a des valeurs qui appartiennent au fuseau. Les valeurs du mélange avec le même type d'activation sur 60/40 présentent également des valeurs appartenant au fuseau. Il est donc difficilement envisageable dans ce cas de considérer cette formule comme pouvant présenter un risque. Afin de pouvoir s'en assurer il aurait été nécessaire d'effectuer une nouvelle série d'essai.

Bilan

Sur la centaine d'éprouvettes testées, seulement deux mélanges (9 éprouvettes) présentent un potentiel très négatif questionnable sur le risque de corrosion. Il est toutefois important de considérer l'ensemble des paramètres électrochimiques (sous-sections suivantes) afin de classer la potentialité de corrosion d'un mélange. Un paramètre isolé ne permettant pas de définir le comportement de l'interface électrochimique.

1.3.4. Beta A et Beta C

Beta A

Les résultats du coefficient de Tafel anodique Beta A sont exposés à la Figure 110 et au Tableau 29. On remarque la présence d'un fuseau plus large, avec des valeurs plus dispersées que celles du potentiel de corrosion, et une plage autour de 600 à 950 mV/ décade. La borne inférieure du fuseau a été définie par les valeurs des mélanges 50/50 non activé dont l'absence de corrosion est presque certaine.

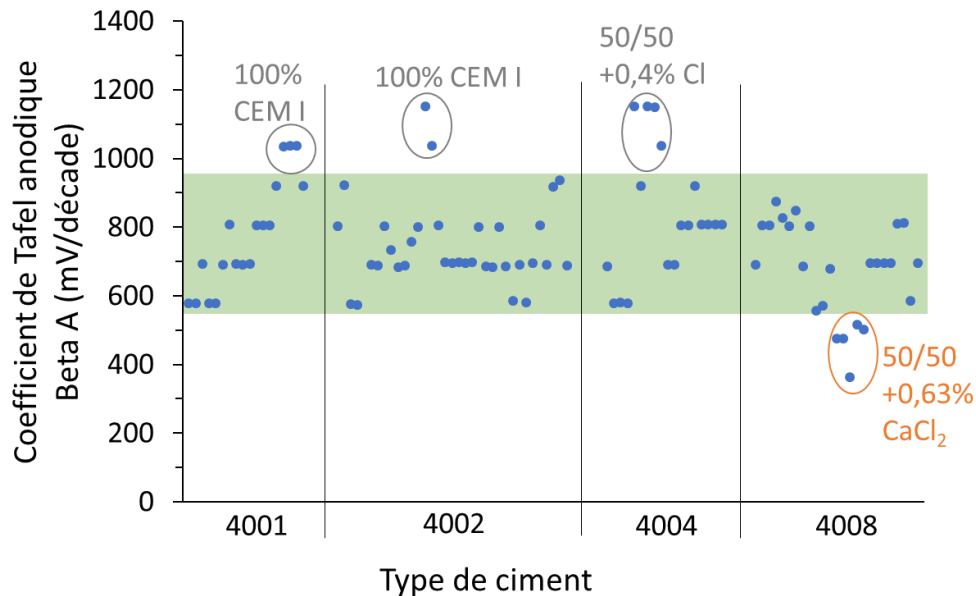


Figure 110 - Valeurs du coefficient de Tafel anodique Beta A pour l'ensemble des formules étudiées

Tableau 29 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de Beta A (mV/décade) en fonction des formules

Beta A (mV/décade)	Quantité laitier									
	0% laitier		50% laitier					60% laitier		
Quantité de Cl- (%)	0	0,65%	0	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	988		600			713	804			
4002	1093		626	636		718	748	696	806	731
4004	807		578			1081	782			
4008	694	725	765		465	837	658			

Les mélanges situés au-dessus du fuseau ne présentent pas de risque de corrosion. En effet, plus la valeur de Beta A est élevée, plus la courbe de polarisation devient horizontale en partie anodique, signifiant qu'un déplacement important du potentiel n'entraîne que peu ou pas d'impact sur le courant de corrosion. Une valeur de coefficient de Tafel anodique très élevée (> 1000 mV/ décade) traduit généralement un état de passivation de l'acier et donc une absence de corrosion.

Seul le mélange activé avec CaCl_2 présente des valeurs de Beta A relativement faible autour de 400mV/décade, traduisant un risque envisageable de corrosion (même résultat que pour E_{corr}).

Beta C

Les résultats du coefficient de Tafel cathodique Beta C sont présentés en Figure 111 ainsi qu'au Tableau 30. On remarque que la grande majorité des résultats sont contenus dans un fuseau relativement restreint autour de 50 à 140 mV/décade. Il semblerait donc de façon générale que la disponibilité du dioxygène à l'armature (cf. chapitre 2, section 4.3.2.3) ne soit que peu influencée par la formule.

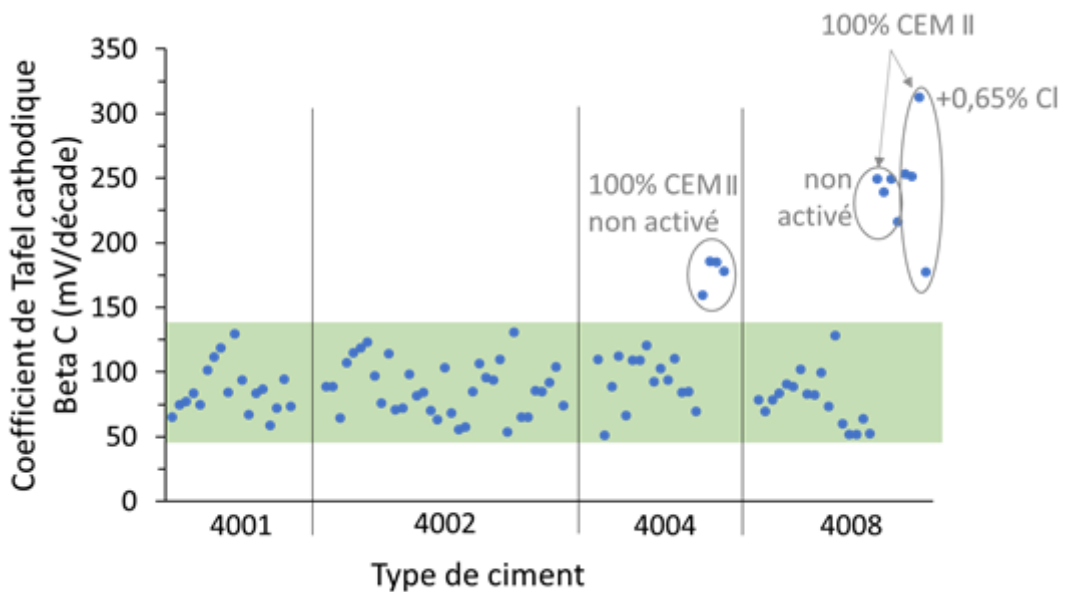


Figure 111 - Valeurs du coefficient de Tafel cathodique Beta C pour l'ensemble des formules étudiées

Tableau 30 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de Beta C (mV/décade) en fonction des formules

Beta C (mV/décade)	Quantité laitier									
	0% laitier		50% laitier					60% laitier		
Quantité de Cl- (%)	0	0,65%	0	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	77		74			109	81			
4002	78		92	78		105	80	69	88	98
4004	177		85			107	88			
4008	238	248	75		56	91	93			

Seul les mélanges 100% CEM II activés ou non sortent de ce fuseau et sont situés au-dessus de celui-ci. Cela traduit une moins grande disponibilité de l'oxygène à l'armature pour ces mélanges. En effet, une valeur de Beta C plus importante est la

conséquence de réactions de réduction du dioxygène dissout plus lente et donc de réactions de corrosion plus lentes également (cf. chapitre 2, section 4.3.2.3.).

1.3.5. i_{corr}

Tendances générales

La densité de courant de corrosion est étudiée de façon globale au travers de la Figure 112 et du Tableau 31. Les valeurs sont majoritairement comprises entre 0,1 et 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, qui définissent le fuseau relativement restreint présenté. Ces valeurs sont faibles mais ne sont pas négligeables. De façon comparative, les densités de courant des mélanges appartenant au fuseau sont équivalentes à celles des formules sans chlorures. Les valeurs supérieures au fuseau présentent un risque plus important d'être en situation de corrosion active.

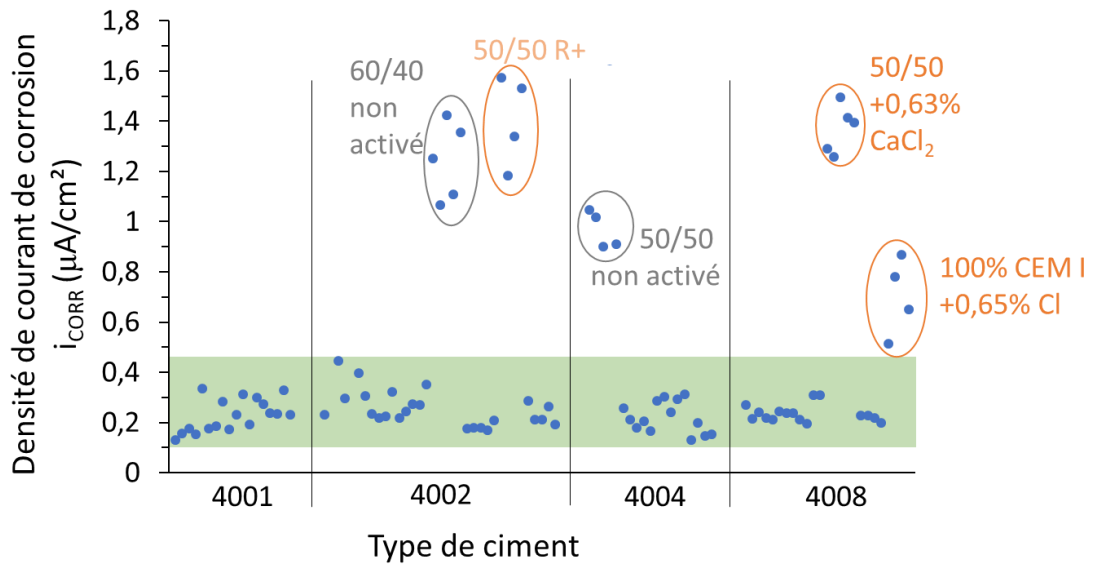


Figure 112 - Valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} pour l'ensemble des formules étudiées

Tableau 31 - Positionnement par rapport au fuseau des valeurs moyennes de i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en fonction des formules

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Quantité laitier									
	0% laitier		50% laitier					60% laitier		
Quantité de Cl- (%)	0	0,65%	0	0,121	0,3	0,4	0,65	Non activé	0,146	0,4
Nature Cl-	-	NaCl	-	R+ (NaCl)	CaCl ₂	NaCl	NaCl	-	R+ (NaCl)	NaCl
4001	0,26		0,19			0,21	0,27			
4002	0,30		0,32	1,41		0,28	0,26	1,24	0,23	0,18
4004	0,16		1,10			0,20	0,29			
4008	0,22	0,70	0,24		1,37	0,23	0,25			

Cas particuliers

On remarque que les formules sortant du fuseau sont identiques à celles du potentiel de corrosion, en ajoutant en plus le mélange 100% ciment activé. Les mêmes formules sont donc considérées comme présentant un résultat inattendu (60/40 avec 4002 et 50/50 avec 4004 non activé), mais qui possèdent toutefois une certaine cohérence, étant donné que potentiel et densité de courant vont dans le même sens. Comme défini pour le potentiel de corrosion, il est très peu probable que le mélange 50/50 activé R+ soit dans une situation de corrosion active, au regard de la faible quantité de chlorures et étant donné que des mélanges en contenant plus présentent un courant bien inférieur. Afin de pouvoir s'en assurer il aurait été nécessaire d'effectuer une nouvelle série d'essai.

Le mélange 50/50 activé avec CaCl_2 ainsi que le mélange 100% CEM I activé avec 0,65% Cl^- (NaCl) ont des valeurs de densité de courant apparente relativement élevées et sont potentiellement en situation de corrosion active. On remarque qu'un mélange dont le potentiel n'était pas particulièrement négatif (cas du 100% CEM I activé avec 0,65% Cl^-) peut toutefois présenter un courant élevé. En effet, les interfaces acier/mortier entre un mélange à base de laitier et un à base de ciment seulement sont différentes. Un même potentiel ne traduit donc pas forcément un même état de corrosion.

Bilan

Il apparaît donc que la valeur de la densité de courant seule ne permet pas de conclure sur la caractérisation de l'état de corrosion des mélanges. Il est nécessaire de regarder l'ensemble des paramètres électrochimiques, d'autant plus que certains vont dans le même sens alors que d'autres non. Ainsi, la section suivante présente les corrélations possibles entre certains paramètres. Puis, une synthèse sur les grandes tendances des paramètres électrochimiques est présentée. Les formules à base de 50% de laitier, identifiées comme pouvant présenter de la corrosion (R+ et CaCl_2), sont en particulier étudiées dans cette section.

1.3.6. Corrélation entre les paramètres électrochimiques

La corrélation entre les paramètres électrochimiques les plus pertinents identifiés auparavant est étudiée afin de voir comment ils se comportent par rapport à la densité de courant :

- Coefficient de Tafel anodique et densité de courant,
- Potentiel de corrosion et densité de courant.

i_{corr} vs β_a

La Figure 113 présente la densité de courant de corrosion en fonction de Beta A. Les limites des fuseaux supérieur pour i_{corr} et inférieur pour Beta A, précédemment définies, permettent de diviser les résultats en 4 domaines. La superposition des fuseaux est représentée en grisé et concentre une majorité des résultats. Aucun échantillon ne présente un Beta A faible avec un i_{corr} faible. En effet, ce domaine représente deux tendances inverses car on considère généralement qu'un état de corrosion actif est défini par un Beta A faible avec un i_{corr} élevé. Cette situation est rencontrée uniquement par le mélange activé avec $CaCl_2$, ce qui tend à confirmer les précédentes conclusions sur ce mélange, à savoir qu'il présenterait un risque de corrosion. On remarque que les formules considérées comme inattendues se trouvent dans un domaine intermédiaire avec un beta A élevé mais un courant de corrosion qui l'est également.

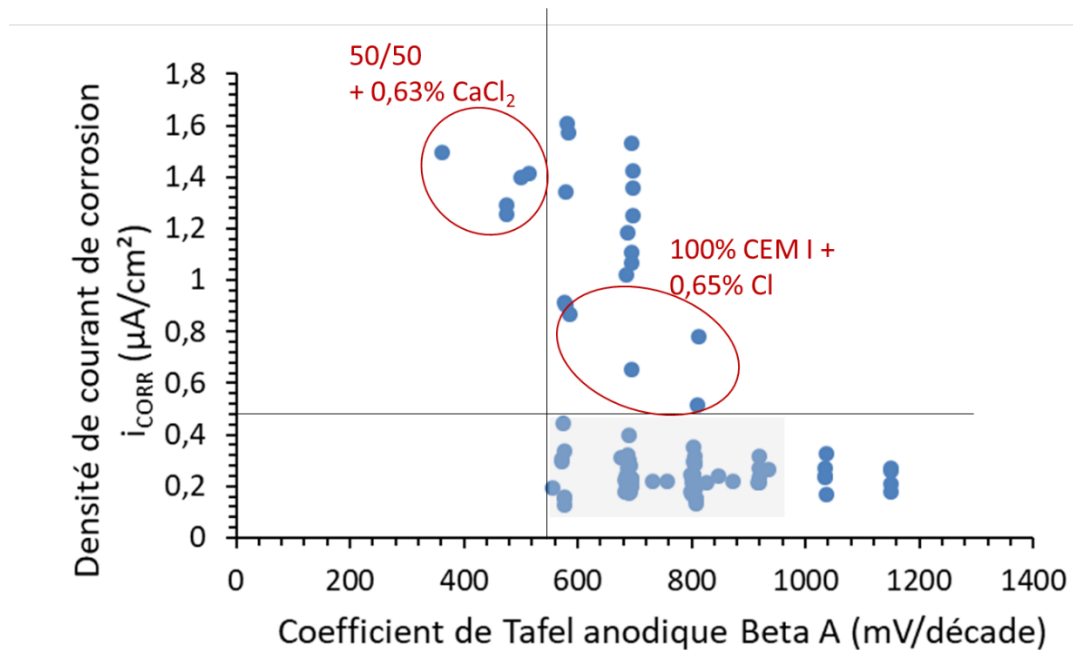


Figure 113 - Corrélation entre le coefficient de Tafel anodique et la densité de courant de corrosion

i_{corr} vs E_{corr}

Si l'on regarde la corrélation entre E_{corr} et i_{corr} (Figure 114, sur laquelle les points inattendus, définis dans la partie précédente, ne sont volontairement pas représentés), on remarque une très bonne corrélation entre ces paramètres. En effet, une augmentation de la densité de courant de corrosion s'accompagne d'une diminution du potentiel de corrosion.

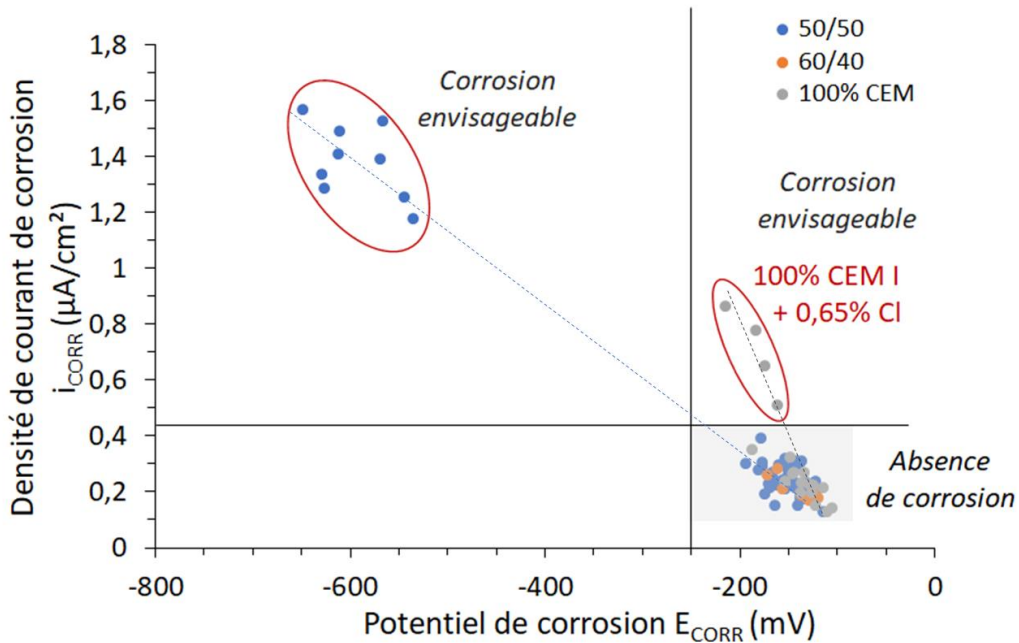


Figure 114 – Corrélation entre la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion

On peut distinguer deux tendances distinctes en fonction de la présence ou non de laitier dans les formules (lignes en pointillés). La pente des mélanges à base de ciment seul est plus prononcée en courant qu'en potentiel par rapport au mélange à base de laitier. Il est donc envisageable que les phénomènes responsables de cet écart soient différents. Certaines hypothèses précédemment avancées, concernant la structuration du réseau poreux des mélanges à base de laitier ou encore la présence de sulfures, peuvent expliquer les raisons de la baisse plus importante du potentiel de corrosion par rapport au mélange contenant uniquement du ciment. Le mélange à base de ciment activé avec 0,65% Cl⁻ peut également être considéré comme présentant une corrosion potentielle étant donné la nette augmentation de la densité de courant par rapport au mélange 100% ciment non activé. Les mélanges à base de laitier présentant une corrosion envisageable correspondent au mélange avec R+, avec les réserves déjà formulées, et au mélange activé avec CaCl₂. Ces deux formulations sont discutées plus en détail dans la partie suivante faisant le bilan sur l'ensemble des tendances observées.

1.3.7. Bilan des tendances générales des paramètres électrochimiques

Cette première campagne d'essai électrochimique a permis de dégager de grandes tendances sur les comportements des mélanges vis-à-vis de la corrosion. Plusieurs paramètres électrochimiques ont été étudiés et les conclusions suivantes sont proposées :

- *Résistance électrolytique / Résistivité*

Dans les mélanges contenant 50 à 60% de laitier, il n'y a pas de diminution de la résistivité avec l'ajout de chlorures. Au contraire, les formules présentent une légère augmentation par rapport au mélange non activé, alors que celles à base de ciment seul

ont des résistivités 5 fois plus faibles en moyenne. Augmenter la quantité de laitier dans le mélange semble augmenter encore davantage la résistance électrolytique des mélanges activés, alors que les mélanges 50/50 et 60/40 sans activant ont des valeurs semblables. Les mélanges activés avec R⁺ et CaCl₂ respectent ces tendances. La présence de laitier dans une formule semble donc impacter la structuration du réseau poreux afin de s'opposer de façon plus prononcée au passage du courant.

- *Coefficient de Tafel anodique et cathodique*

Les valeurs de Beta A sont assez dispersées et seul le mélange activé avec CaCl₂ présente un coefficient de Tafel anodique plus faible que les mélanges non activés. Les valeurs des coefficients cathodiques Beta C sont contenues dans un fuseau plus restreint que Beta A. Aucune formulation à base de laitier activé ou non ne sort du fuseau.

- *Potentiel et courant de corrosion :*

Toutes les formules présentent un E_{corr} compris entre -100 à -250mV, correspondant à une corrosion faible. Les mélanges activés avec 0,65% Cl⁻ (NaCl) appartiennent notamment à ce fuseau ainsi que tous les mélanges sans laitier. Ce résultat est rassurant vis-à-vis du risque de corrosion. Seuls deux mélanges présentent un potentiel très faible : le mélange formulé avec 50% de laitier et activé avec R⁺ et celui activé avec CaCl₂. Ces formulations font l'objet d'une partie spécifique au sein de cette synthèse. On retrouve également ces deux formules si l'on s'intéresse à la densité de courant de corrosion avec, en plus, le mélange sans laitier activé avec 0,65% Cl⁻. Il est donc envisageable pour cette formulation de se trouver dans un état de corrosion plus actif que les autres mélanges.

- *Cas particulier des mélanges à base de 50% de laitier activé avec R⁺ ou CaCl₂*

Le mélange à base de R⁺ a peu de risque de présenter de la corrosion. Bien qu'il contienne des chlorures, leur concentration au sein de la matrice est très faible. Par ailleurs, un mélange avec 60% de laitier activé avec ce même activant et des formules avec le même ciment et plus de chlorures ne présentent pas un potentiel faible ou une densité de courant élevé. De plus, ce mélange a un coefficient de Tafel anodique élevé. Il aurait donc été nécessaire de refaire cet essai avec cette formule afin de pouvoir conclure sur ce mélange. Le mélange avec CaCl₂ est plus discutable car la source de chlorures est différente et un seul mélange utilise celle-ci, donc il n'est pas possible de définir avec certitude son état de corrosion. Par ailleurs, il s'agit de la seule formulation à présenter un Beta A relativement faible.

Il apparaît donc nécessaire de compléter les essais électrochimiques avec d'autres techniques permettant de se renseigner sur l'état de corrosion d'une formule. C'est la raison pour laquelle des observations de la surface des armatures (autopsies) ont été

effectuées. Avant de mener l'étude sur la globalité des mélanges, la Figure 115 présente l'aspect des armatures pour les formulations R+ et CaCl₂ (il n'y a que 4 barres pour la formule avec R+ car une des éprouvettes s'est fracturée lors du démoulage et ne pouvait donc pas être utilisée).



Figure 115 - Autopsies des armatures des formules 50% laitier activé avec CaCl₂ (à gauche) et R+ (à droite)

On remarque sur les autopsies de ces armatures l'absence de traces de corrosion sur la partie de la barre noyée dans l'éprouvette (partie inférieure). Donc les raisons pouvant expliquer les valeurs des potentiels et courant de corrosion observées sont semblables à celle précédemment évoquées pour justifier les résultats inattendus des éprouvettes sans chlorure : différence de structuration du réseau poreux limitant l'apport en dioxygène, ainsi que la présence de sulfures consommant celui-ci et modifiant également les réactions à l'anode. Les mortiers possèdent une coloration verte-bleue au cœur de l'éprouvette, signifiant que les sulfures ne sont pas entièrement oxydés à cette échéance et pourraient donc jouer un rôle dans les résultats observés.

1.4. Observation directe des armatures et de l'interface

Afin de compléter les essais électrochimiques, des autopsies des éprouvettes utilisées dans les essais de polarisation ont été réalisées. Le terme « autopsie » caractérise l'essai permettant de visualiser directement la surface de l'acier. Dans le cadre de cette étude, il s'agit d'un essai de fendage dans l'axe de l'armature de l'éprouvette. Il permet d'observer d'une part la surface de l'acier mise à nue et, d'autre part, les éventuels produits de corrosion au niveau du mortier en contact avec l'armature (Figure 116).

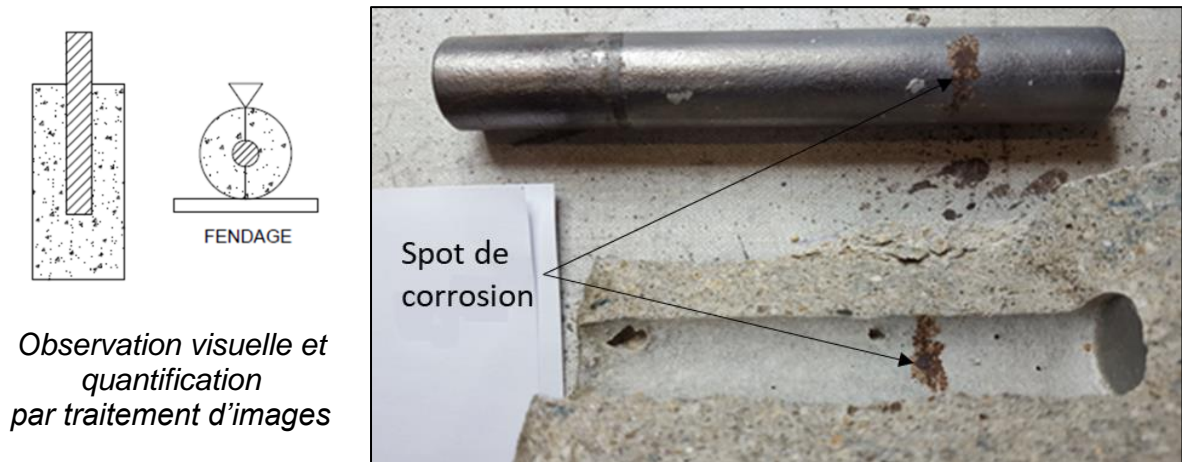


Figure 116 - Protocole d'autopsie des éprouvettes utilisées pour les essais électrochimiques (cas d'une éprouvette composé de 50% de laitier et 50% de CEM I Lafarge Le Teil activé avec 0,4% de Cl-)

Une seule éprouvette correspondant à la formule 50% laitier / 50% CEM I Lagan (4002) avec 0,65% Cl⁻ présente une trace de corrosion. Dans un souci de clarté, seulement quelques autopsies sont présentées, y compris la seule armature présentant de la corrosion. Les photos d'observation directe des armatures extraites des mortiers coulés avec CEM I Irish Cement et Lagan sont présentées aux Figure 117 et Figure 118.

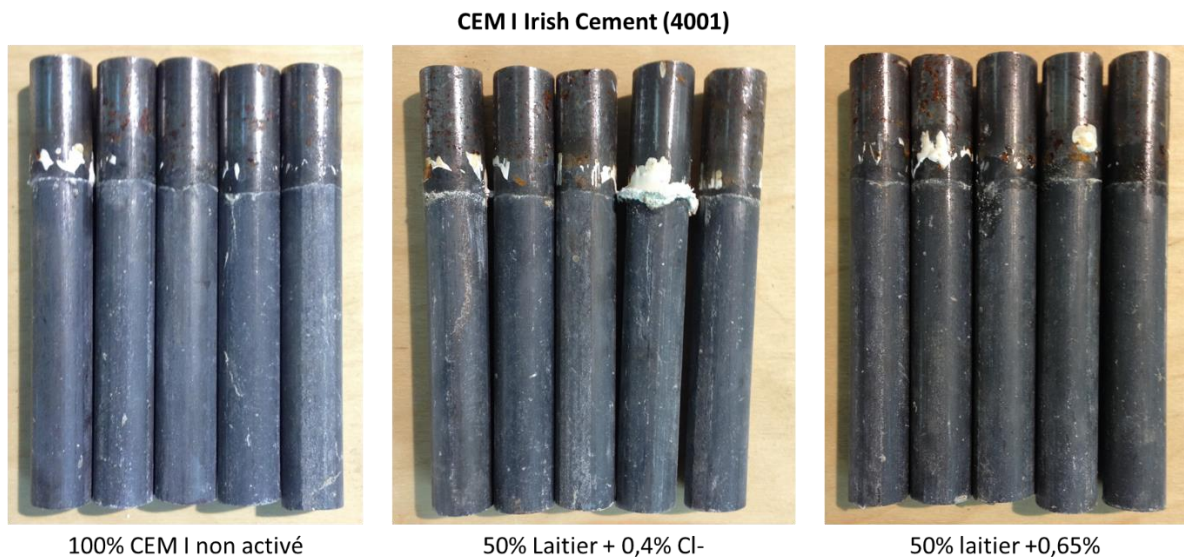


Figure 117 – Autopsies de mélange formulé avec CEM I Irish Cement (4001) avec ou sans laitier activé par différents teneurs en chlorures

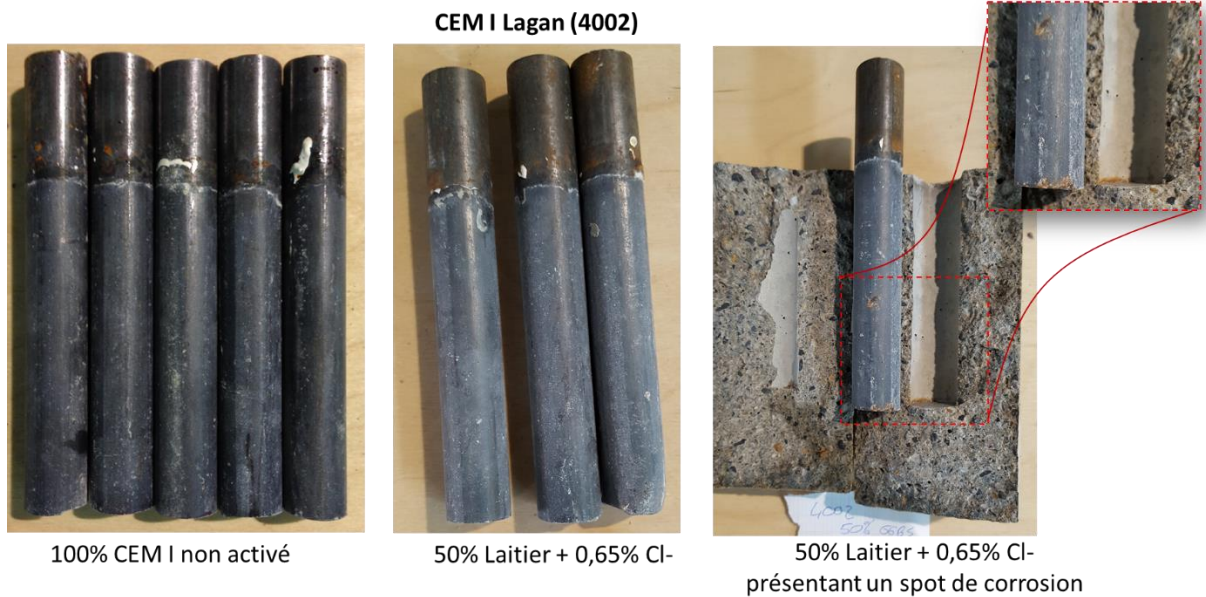
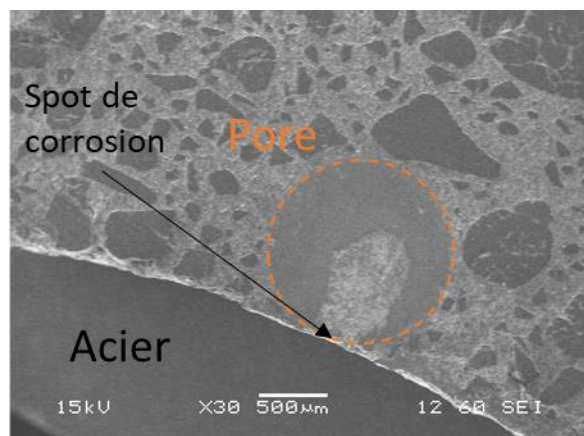
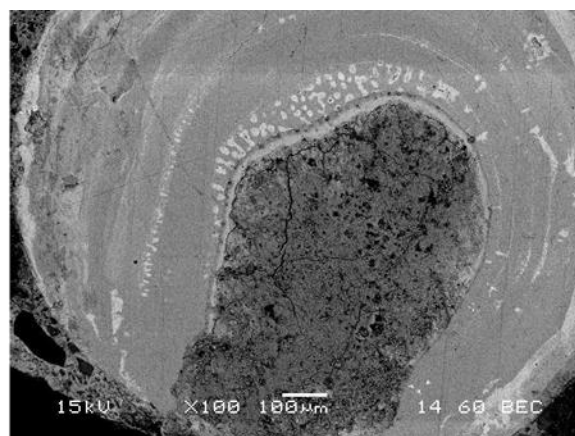


Figure 118 - Autopsies d'éprouvettes formulées avec CEM I Lagan (4002) avec 100% de ciment ou 50% de laitier activé avec 0,65% de Cl- dont l'une des armatures présente un spot de corrosion

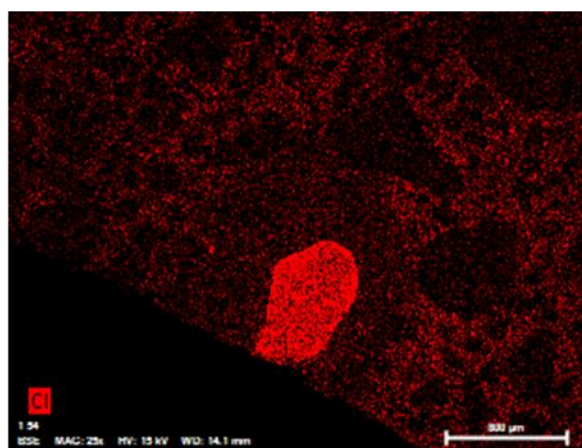
La partie extérieure à l'éprouvette de l'armature présente des traces de corrosion car elle n'est pas protégée par le pH basique du mortier. Etant donné qu'elle se trouve dans un contexte humide et en présence de dioxygène, la corrosion est facilitée à l'extérieur de l'éprouvette. La présence d'un spot de corrosion sur l'armature de la formule contenant 50% de laitier et 0,65% de chlorures peut probablement s'expliquer par la présence d'une bulle au contact de l'armature, comme déjà observé dans la littérature [Ryou et Ann, 2008] et dans le cadre de cette thèse (Figure 119). L'emplacement de cette bulle crée un contexte favorable à la mise en place d'une pile électrochimique [Ryou et Ann, 2008], le temps que les chlorures soient piégés par les hydrates. En effet, d'après les mesures électrochimiques, cette barre n'est pas en situation de corrosion active. Il semblerait donc que l'activation par des chlorures puisse initier localement de la corrosion (présence de spots en surface d'acier), sans que la corrosion ne se propage (courant de corrosion très faible et équivalent au formules 100% CEM I sans chlorure).



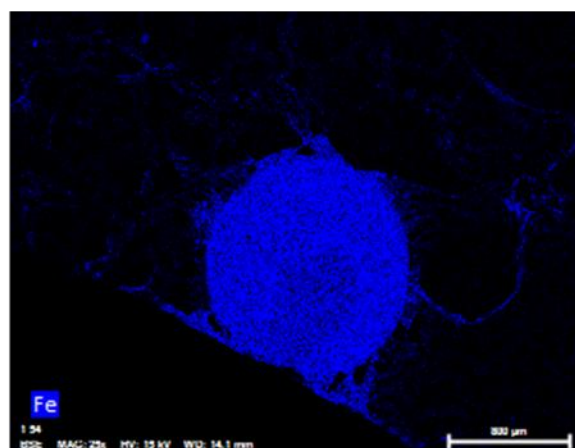
Pore au contact de l'armature



Grossissement du pore



Cartographie EDS du Chlore



Cartographie EDS du Fer

Figure 119 – Observations au MEB d'une bulle au contact de l'armature et cartographie EDS pour une formulation à base de 50% de laitier activé par 1% Cl

Lors des réactions de corrosion au niveau de l'armature, les chlorures se retrouvent à un certain moment sous forme de chlorures de fer, ce qui a pour effet de créer une diminution en chlorures libres. Cette baisse engendre une dégradation des chloroaluminates, ainsi que la diffusion des chlorures libres dans la matrice pour pallier cette diminution temporaire [Schiessl, 1988]. En effet, les chlorures temporairement piégés sous forme de chlorures de fer se retrouvent libérés dès que l'alcalinité du milieu est suffisante, soit lorsqu'ils s'éloignent suffisamment du spot de corrosion [Schiessl, 1988]. Une illustration flagrante de ce phénomène est visible sur l'ensemble des photos de microscopie électronique à balayage présentées en figure 21. On peut y voir une bulle cylindrique au contact de l'armature (retirée pour les analyses MEB). On remarque que cette bulle n'est pas remplie d'air mais de produits de corrosion, qui semblent s'organiser selon des cercles concentriques tangents au point de contact de la bulle à l'armature, qui correspond à un spot de corrosion (confirmé lors de l'autopsie de l'éprouvette). Une cartographie EDS du chlore et du fer permet de déterminer que la bulle est remplie de chlorures de fer proche de l'armature et d'oxydes de fer plus loin de l'armature (absence de chlore sur les couches externes de la bulle). On retrouve, ainsi illustré, le phénomène de captage temporaire des chlorures évoqué juste avant, qui entraîne notamment une diffusion des chlorures vers l'armature. On remarque également, sur la cartographie du

fer, que des produits de corrosion ont tendance à s'infiltrer le long des grains de sable, ce qui semble logique, l'ITZ étant connu comme étant un chemin de diffusion préférentiel.

Des observations directes par fendage ont également été entreprises sur les mortiers coulés avec les deux différents CEM II. Des photos de ces éprouvettes sont présentées en Figure 120. Aucun spot de corrosion n'a été observé sur ces éprouvettes quelle que soit la formule.

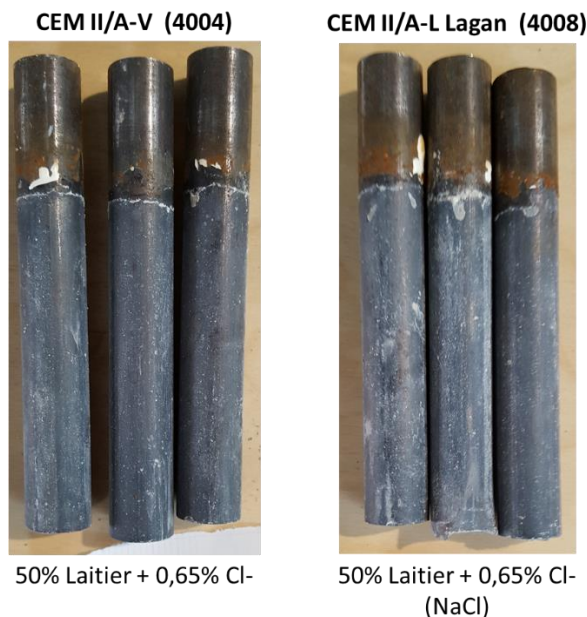


Figure 120 - Observations directes des armatures d'éprouvettes Tafel coulées avec CEM II-laitier activés par la plus grande quantité de chlorures (0,65%)

Les autopsies réalisées sont donc rassurantes vis-à-vis du risque de corrosion engendré par la présence de chlorures initiaux, car sur plus de 100 éprouvettes réalisées seulement une présente des traces de corrosion.

Les paramètres électrochimiques ont donc permis de dégager de grandes tendances sur le comportement vis-à-vis de la corrosion et les autopsies ont globalement confirmé l'absence de corrosion. Afin d'essayer de comprendre les raisons des différences entre les mélanges, la partie suivante traite de l'impact des paramètres des formules étudiées sur la densité de courant de corrosion.

1.5. Discussion : analyses du risque de corrosion selon l'influence des paramètres de formulation

Dans cette partie, les formules définies comme étant inattendues ont été écartées afin de se concentrer sur les tendances.

1.5.1. Nature du ciment

Les valeurs moyennes de la densité de courant de corrosion apparente i_{corr} sont présentées à la Figure 121. Seules les formules faisant varier le type de ciment sont étudiées (les essais avec les formules activées avec R+, et à 60% de laitier n'ont été faites qu'avec un seul ciment). Les barres d'erreurs représentent un intervalle de confiance avec un alpha égal à 5% pour des moyennes réalisées sur 5 éprouvettes.

Dans un premier temps, on remarque que quel que soit le ciment utilisé, les formules appartiennent toutes au fuseau défini autour de 0,1 à 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Il n'y a aucune différence notable entre les ciments sur les mélanges activés à 0,4% ou 0,65% Cl^- (NaCl). La nature des ciments utilisés semble donc n'avoir que peu d'impact par rapport aux autres paramètres sur le comportement à la corrosion.

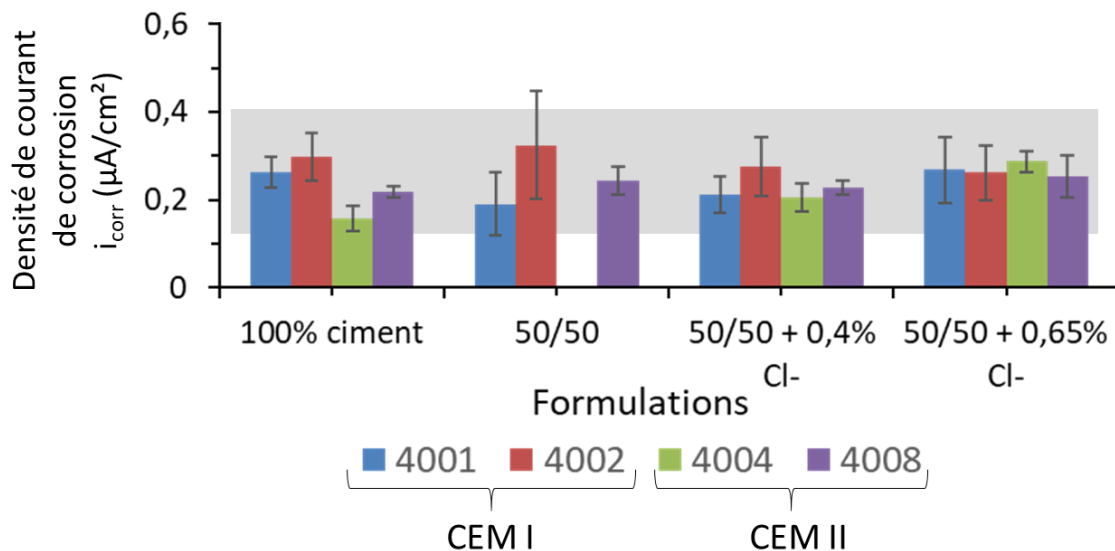


Figure 121 - Densité de courant de corrosion en fonction du ciment et de la nature de l'activation

1.5.2. Taux de substitution du laitier

Seules les formules faisant varier la quantité de laitier sont étudiées (les essais avec les formules activées avec CaCl_2 n'ont été faits qu'à 50% de laitier). Comme le présente la Figure 122, il n'y aurait vraisemblablement pas d'impact du taux de laitier sur la densité de courant de corrosion. En effet, la grande majorité des mélanges appartiennent au fuseau, sauf les mélanges 50/50 activé par R+ et 100% ciment activé avec 0,65% de Cl^- . Concernant le R+, les mêmes observations que faites précédemment peuvent être émises. La faible concentration en chlorures, alors que des mélanges plus fortement activés sont dans le fuseau, tend à faire penser qu'il s'agit également d'une valeur inattendue. Seule la valeur du mélange 100% ciment activé avec 0,65% Cl^- reste donc supérieure au fuseau, alors que les mélanges contenant 50% de laitier avec ce niveau d'activation ont des valeurs plus faibles de densité de courant. La présence de laitier semble donc indiquer une plus forte résistance à la corrosion.

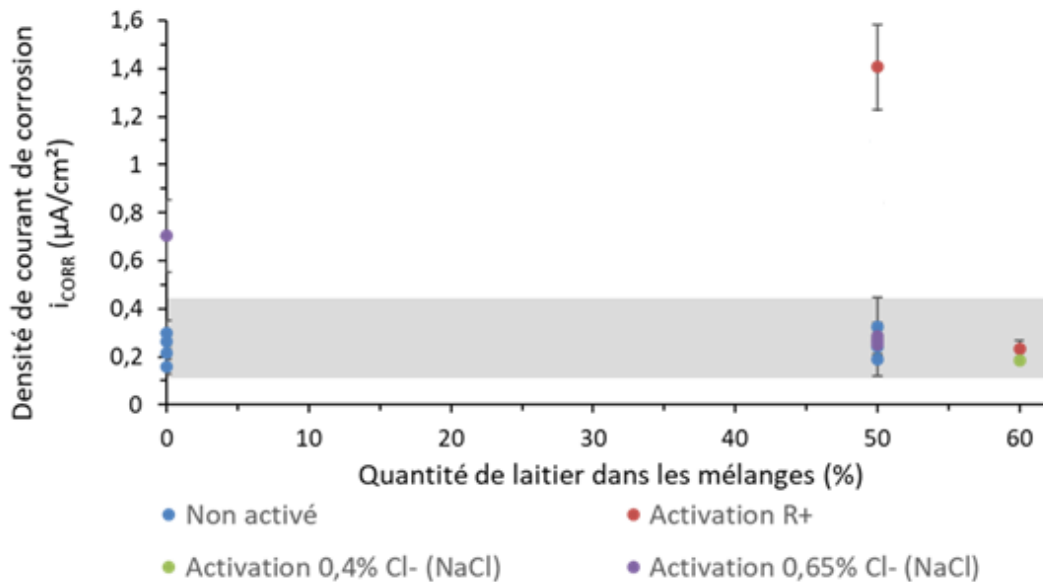


Figure 122 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction de la quantité de laitier dans les mélanges

1.5.3. Type et quantité de chlorures ajoutés

L'impact du type et de la quantité de chlorures ajoutés est maintenant investigué (Figure 123). La très grande majorité des valeurs de densité de courant sont comprises dans un fuseau entre 0,1 et 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En comparant les mélanges contenant des chlorures appartenant à ce fuseau à ceux qui n'en contiennent pas, on ne note pas de différence, ce qui permet de conclure qu'il y a donc vraisemblablement peu de risque de corrosion pour ces mélanges. Il semblerait que pour les formules à base de laitier appartenant au fuseau, la quantité initiale de chlorures n'a pas d'impact sur la densité de courant, au regard de la plage considérée (0 à 0,65% Cl^-). On peut noter que d'après les valeurs seuils présentes dans la littérature (Tableau 32), les formules appartenant au fuseau présentent un niveau de corrosion considéré comme faible. Toutefois, les formules sans chlorure et 100% ciment testées appartiennent également à ce niveau. D'un point de vue comparatif, on peut donc rester relativement confiant vis-à-vis du comportement des armatures avec les formules contenant des chlorures appartenant au fuseau. Par contre, les valeurs sortant du fuseau sont considérées comme étant dans un niveau supérieur de corrosion (modéré à haut).

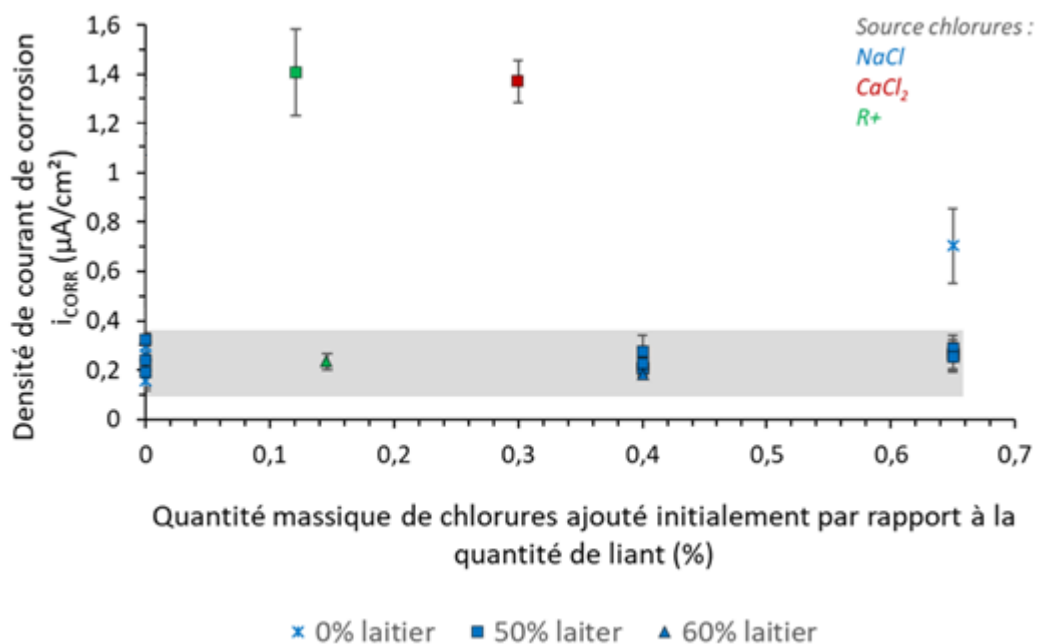


Figure 123 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction de la quantité massique de chlorures ajoutés au moment du gâchage

Tableau 32 - Plage de densité de courant de corrosion associée à une durée de vie de l'armature en termes de vitesse de diminution de section [Andrade et al., 2004]

I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/y)	Corrosion level
≤ 0.1	≤ 0.001	Negligible
0.1 – 0.5	0.001-0.005	Low
0.5 – 1	0.005-0.010	Moderate
> 1	> 0.010	High

Les formules sortant du fuseau ne permettent pas d'écarter un risque éventuel de corrosion (sauf concernant R+, précédemment discuté). Il s'agit de la formulation avec CaCl_2 et celle activé avec 0,65% Cl^- sans laitier. Ces deux formules présentent des densités de courant très supérieures au fuseau.

Bilan

Pour la suite de l'étude, les paramètres variables (teneur en laitier, type de ciment, nature des chlorures) sont fixés et seule la quantité initiale de chlorures sera variable d'une formule à l'autre. Lors de cette première campagne d'essai, les seuils de chlorures respectent volontairement la norme afin de couvrir le spectre des applications industrielles possibles liées à l'activation. Dans la seconde partie de ce chapitre, et afin d'essayer de dégager un impact plus important, la quantité de chlorures sera volontairement augmentée jusqu'à des valeurs, hors normes, de 4%. Le devenir des chlorures au sein de la matrice cimentaire sera également étudié afin de s'assurer de l'efficacité de piégeage des chlorures pouvant expliquer les différences de comportement électrochimique observées entre mélanges 100% ciment et mélanges contenant 50% de laitier de haut-fourneau.

2. Risque de corrosion associé à l'ajout de chlorures sous forme NaCl dans les mélanges CEM I / 50% GGBS

2.1. Objectif et modification des paramètres de mesure

Les essais de la première campagne de Dublin ont permis de vérifier que des mélanges faiblement activés, avec des taux de substitution de 50 à 60% de laitier de haut-fourneau, présentent majoritairement un risque très faible de corrosion. Par contre, les résultats obtenus dans cette première campagne sont assez dispersés, avec des barres d'erreur relativement importantes. Afin de mieux maîtriser la reproductibilité des essais et faire une étude plus fine centrée sur l'influence de la concentration en activant chloré provenant de NaCl sur les systèmes, une deuxième campagne a été réalisée au LMDC (Toulouse). Lors de cette campagne, les aciers utilisés avant coulage ont été entièrement poncés à nu afin de mieux contrôler la surface de l'acier, indépendamment de la formule de mortier utilisée. Par contre, une armature entièrement poncée entraîne une homogénéité de l'interface et donc une mise en place de la corrosion moins évidente que dans le cas où l'interface présente des défauts. Toutefois, cette uniformisation de la surface retire également toute protection à l'armature, dont l'acier se retrouve directement disponible pour la corrosion. Les essais restent toutefois entièrement comparatifs entre eux. Enfin, la cure a été réduite à 56 jours et effectuée en salle humide (20°C, 95% d'humidité relative). Certaines éprouvettes ayant été conservées jusqu'à 90 jours ont confirmé les résultats obtenus à 56 jours.

Les concentrations en chlorures de type NaCl utilisées lors de cette deuxième campagne sont comprises entre de 0 et 4% Cl⁻ (6,6% NaCl). Il s'agit, comme auparavant, de pourcentages massiques par rapport à la quantité de liant total (ciment + laitier). Une teneur en chlorures à 0,045% par rapport à la masse de liant est mesurée car elle correspond à une solution industrielle initialement envisagée (soit 0,15% de NaCl par rapport à la quantité de laitier).

2.2. Mesure des paramètres électrochimiques par essai Tafel

2.2.1. Potentiel de corrosion

La mesure du potentiel de corrosion est présentée en Figure 124. Les barres d'erreur représentent ici les valeurs extrêmes minimales et maximales obtenues sur 5 éprouvettes. On remarque que le potentiel de corrosion des mélanges contenant 50% de laitier (notés 50/50) est stable autour de -200mV jusqu'à une activation de 0,4% Cl. Cette valeur de potentiel de corrosion est également rencontrée dans la littérature sur bétons à base de ciment, avec acier également poncés, qui ne présentent pas de corrosion [Bouteiller et al., 2012 ; Sohail, 2013 ; Ryou et Ann, 2008]. Pour les concentrations initiales en chlorures comprises entre 1% et 4%, le potentiel diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorures. Cette tendance est également observée dans les travaux de Ryou et Ann. Dans cet article, les auteurs travaillent sur des mélanges à base de 60% de

laitier activé avec 0 à 3% de chlorures ajoutés au gâchage. Ils remarquent que le potentiel est relativement stable jusqu'à environ 0,8%Cl⁻ puis diminue de façon importante de -200mV à -350mV, pour les mélanges à base de laitier, et de -200 à -400mV, pour les mélanges à base de ciment seul, pour des teneurs en chlorures équivalentes. Dans le cas présent, à un niveau d'activation de 1% de chlorures, la valeur moyenne des mélanges 100% CEM I est inférieure à celle des mélanges 50/50. Cette différence peut traduire un risque plus important de corrosion des mélanges ne contenant pas de laitier. Les valeurs obtenues pour la formule à base de ciment activé avec 1% chlorures et celle 50/50 activé à 2% Cl⁻ présentent un potentiel de corrosion compris entre -500 et -600mV. Ces valeurs correspondent à celles également obtenues par Sohail sur bétons en situation de corrosion active (béton carbonatés) [Sohail, 2013], mais aussi sur bétons à base de ciment et en présence de chlorures externes [Bouteiller et al., 2012]. Il est donc envisageable de considérer que ces éprouvettes présenteront de la corrosion. Il faut également noter que l'étude de Bouteiller et al. a également été faite sur mélanges à base de 70% de laitier et que des potentiels très inférieurs pour les mélanges à base de laitier ont été observés par rapport au ciment sans que ces éprouvettes ne présentent de corrosion. Les raisons avancées sont une densification du réseau poreux limitant l'apport en oxygène (tortuosité différente) ainsi que le rôle des sulfures S²⁻ pouvant expliquer la chute de potentiel.

Les sulfures peuvent avoir plusieurs actions expliquant cette diminution du potentiel :

- L'oxygène présent nécessaire aux réactions de corrosion peut être également consommé par les réactions d'oxydation des sulfures [Macphee, 1993] ;
- Le potentiel de corrosion mesuré n'est en fait pas celui du couple Fer-O₂ mais perturbé par celui associé à l'oxydation des sulfures (HS⁻/SO₄²⁻) qui ont un potentiel standard plus faible (autour de -600mV) [Holloway, 2005 ; Garcia, 2013] ou encore par le couple Fe/FeS [Taché, 1986 cité par Garcia, 2013] ;
- Le soufre présent peut être adsorbé en surface de l'armature, ce qui a pour effet de bloquer la réaction cathodique physiquement [Holloway, 2005] ;

Les raisons évoquées ci-dessus ne sont pas forcément dissociées les unes des autres et peuvent se cumuler. Elles vont dans le sens d'une limitation de la corrosion du fer. Certains auteurs avancent, au contraire, que les sulfures pourraient avoir un rôle négatif notamment sur la formation du film passivant l'acier [Macphee, 1993 ; Tromans, 1980 ; Marcus, 1995 cité par Garcia, 2013]. Dans le cas présent, l'effet des sulfures semble être positif, car sinon les autopsies des formules à faible E_{corr}, comme exposées dans la partie précédente, auraient montrées des traces de corrosion.

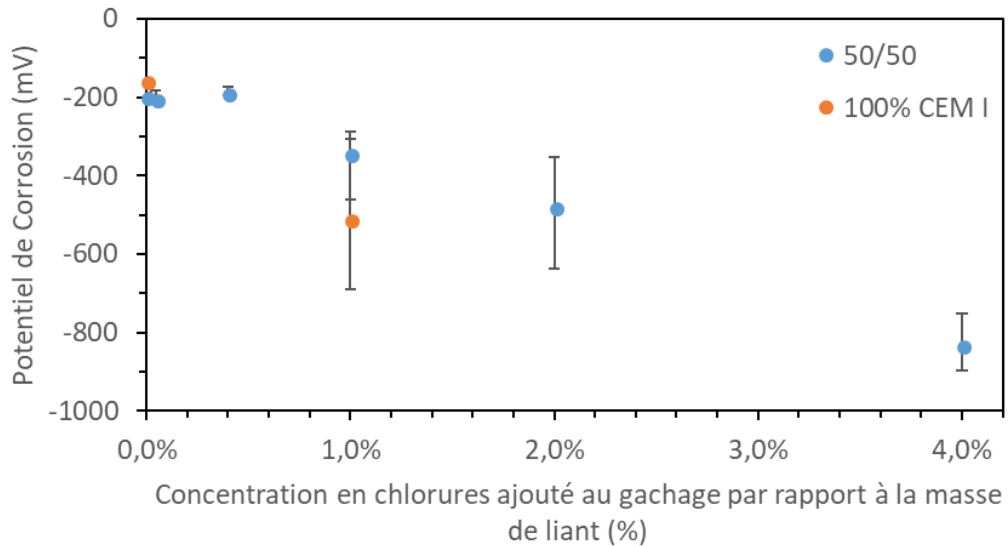


Figure 124 - Evolution du potentiel de corrosion par rapport à la concentration en chlorures au gâchage

Seul, le potentiel de corrosion ne nous fournit toutefois pas des renseignements suffisants et il est donc important de s'intéresser à la densité de courant de corrosion, qui nous renseigne sur la cinétique de développement de la corrosion. Le potentiel de corrosion mesuré par l'essai Tafel est corrigé par la valeur de la résistance électrolytique, ces valeurs sont maintenant exposées avant de traiter la densité de courant.

2.2.2. Résistance électrolytique

Des mesures de résistance électrolytique permettant de déterminer indirectement la résistivité ont également été réalisées lors de cette campagne. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 125.

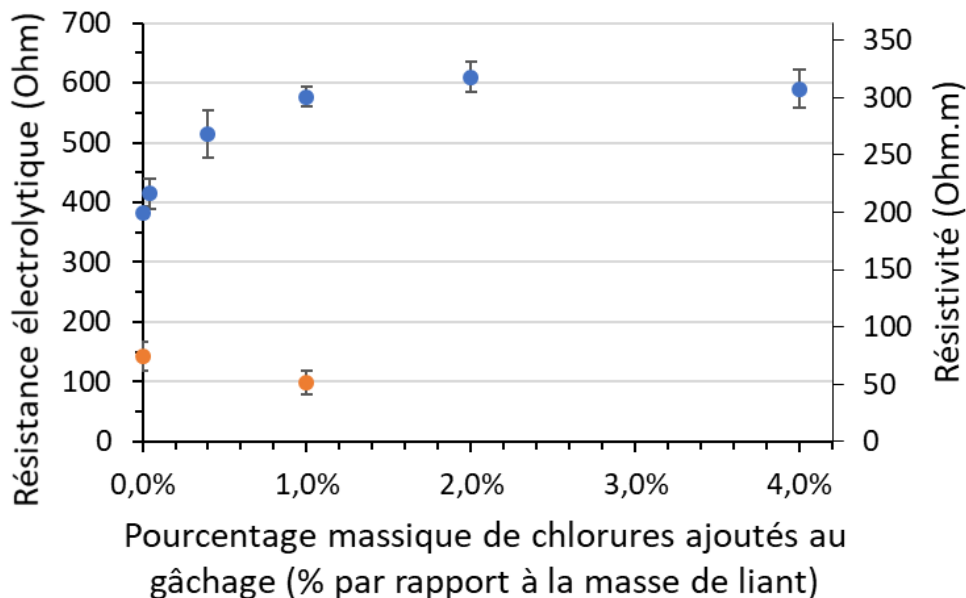


Figure 125 - Chute ohmique en fonction de la teneur en chlorures

On remarque dans un premier temps que l'ajout de chlorures à un CEM I entraîne une légère baisse de la résistivité, probablement due à une plus grande facilité du courant à traverser l'échantillon (cette observation n'avait pas été faite dans l'étude précédente car aucun ciment seul avec ajout de chlorure n'avait été testé). Pour les mélanges avec laitier, on constate d'abord que les résultats confirment les observations faites précédemment. En effet, les valeurs de résistivité des mélanges contenant 50% de laitier sont largement supérieures aux valeurs sur ciment seul. Par ailleurs, ces résultats abondent dans le même sens que les tendances observées sur 3 des 4 ciments de l'étude précédente : plus la quantité de chlorures ajoutée initialement est importante, plus la résistivité est élevée pour les mélanges contenant 50% de laitier, jusqu'à 2% Cl⁻ (3,3% NaCl). A partir de cette teneur initiale en chlorure, la résistivité a tendance à stagner. L'augmentation de la résistivité avec l'ajout de chlorures peut probablement s'expliquer par une modification de la microstructure : affinement de la taille des pores ainsi qu'une plus grande tortuosité. Ces aspects ont été observés au chapitre 3 (partie 3.1.2) sur des essais d'absorption capillaire. Ils montrent une cinétique de pénétration de l'eau dans une éprouvette de béton composé à 50% de laitier activé par 1% Cl⁻ (1,65% NaCl) plus lente que le témoin 50/50 sans chlorures. De plus, les essais de porosimétrie par intrusion de mercure à la section 3.1.3 du chapitre 3 indiquent bien un affinement de la taille des pores des mélanges activés avec 0,4%Cl⁻ (0,66% NaCl) et 1% Cl⁻ (1,65% NaCl).

2.2.3. Densité de courant apparent

La Figure 126 présente les valeurs de densité de courant apparent en fonction de la concentration initiale en chlorures, c'est à dire le pourcentage de chlorures ayant servi à activer les différents mélanges.

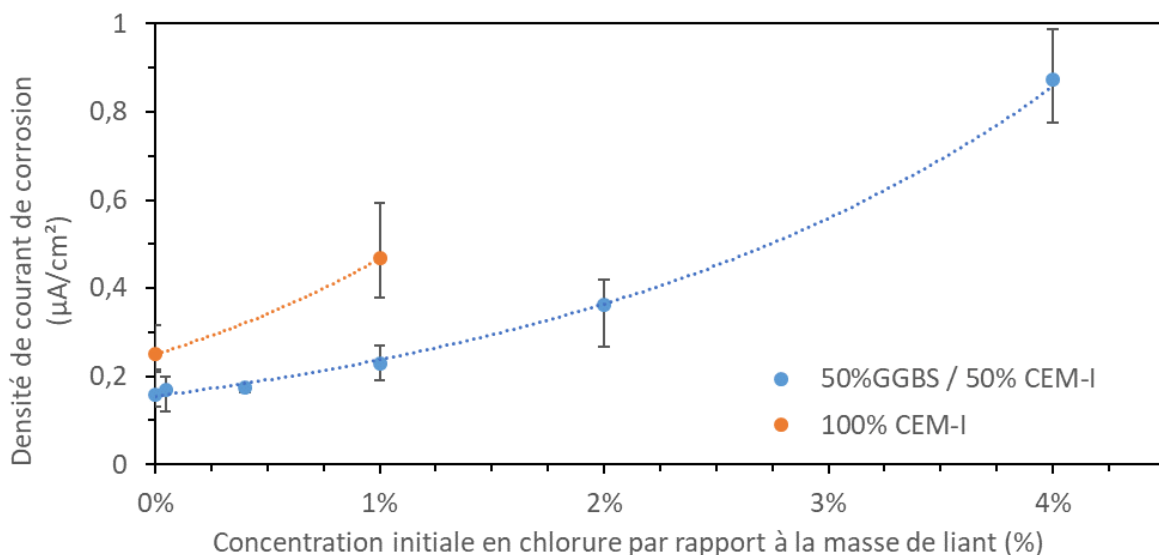


Figure 126 - Densité de courant de corrosion apparent en fonction de la concentration initiale en chlorures par rapport à la masse de liant

Effet du taux de chlorures

La densité de courant pour les mélanges 50/50 CEM I/laitier contenant 0, 0,4 et 1% de chlorures évolue assez peu, bien que présentant une légère augmentation. Au contraire, à 2% et 4% de chlorures ajoutés initialement, sa valeur augmente nettement et d'autant plus que la concentration en chlorures initiaux est élevée. Cette évolution ne semble pas linéaire mais apparaît comme suivre un comportement exponentiel, particulièrement accentué après 2%. Cela a également été observé dans des études similaires [Ryou et Ann, 2008], avec toutefois un ordre de grandeur moins important dans notre étude. Cette augmentation du courant de corrosion, couplée à une diminution du potentiel de corrosion, est également observée dans la littérature sur mélanges avec chlorures internes [Ryou et Ann, 2008] et avec chlorures externes [Bouteiller et al, 2012].

Comparaison CEM I vs 50% laitier

La Figure 126 montre également qu'un mélange contenant 50% de laitier présente une densité de courant plus faible que le mélange 100% CEM I, que ce soit sans activant ou alors avec 1% de chlorures. Ce résultat est également retrouvé dans la littérature qui avance que la densité de courant de corrosion est presque deux fois plus faible dès l'introduction de 25% de laitier dans la formule de bétons âgés de 2 ans [Kayali, 2012]. Il montre également que cette baisse de densité de courant se maintient à 50% de laitier et diminue à un tiers de la valeur de la référence 100% ciment si le taux de substitution en laitier atteint 70%. Concernant nos résultats, pour une activation à 1% de chlorures, la densité de courant des mélanges contenant du laitier est également réduite de 50% en comparaison du système composés de CEM I uniquement et avec la même concentration en chlorures. Enfin, la densité de courant de corrosion d'un système 50/50 avec 1% de chlorures reste inférieure à la valeur mesurée pour un mélange 100% CEM I sans ajout de chlorures. Les valeurs de la densité de courant semblent donc indiquer que les mélanges à base de laitier jusqu'à 1% d'activation en chlorures présenteront un risque de corrosion réduit.

On notera que la courbe de la densité de courant des mélanges à base de laitier évolue de façon moins prononcée que celle des mélanges à base de ciment seul, en tenant compte toutefois que les mélanges 100% CEM I ne dépassent pas 1% de chlorures. La diffusion des chlorures est plus lente dans les mélanges à base de laitier, cela tend donc à limiter les réactions de corrosion, par disponibilité des chlorures à l'anode, et cela pourrait être l'une des raisons expliquant pourquoi la courbe de la densité de courant pour les mélanges à base de laitier évolue plus lentement que celle contenant uniquement du ciment.

La Figure 127 présente l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction du potentiel de corrosion pour un mélange constitué de 100% de CEM I et un mélange contenant 50% de CEM I et 50% de laitier. Les mélanges 50/50 CEM I/laitier contenant 0% et 0,4% de chlorures présentent des densités de courant et des potentiels de corrosion similaires. L'ajout de 1% de chlorures semble augmenter sensiblement la valeur du potentiel de corrosion (en valeur absolue), mais sans variation significative de la densité de courant. Ainsi, cette augmentation de concentration pourrait éventuellement entraîner une initiation de la corrosion plus facile mais sans signe d'une cinétique de corrosion plus importante. Pour les systèmes contenant 2% et 4% de chlorures ajoutés, on observe une augmentation conjointe du potentiel et de la densité de courant de corrosion.

On notera que le système 100% CEM I avec 0% de chlorures ajoutés initialement possède une densité de courant de corrosion plus élevée que le système 50/50 avec la même concentration en chlorures, mais avec un potentiel de corrosion légèrement moins élevé. La densité de courant et le potentiel de corrosion sont plus élevés (en valeur absolue) pour le mélange 100% CEM I que pour le mélange 50/50 avec l'ajout de 1% de chlorures.

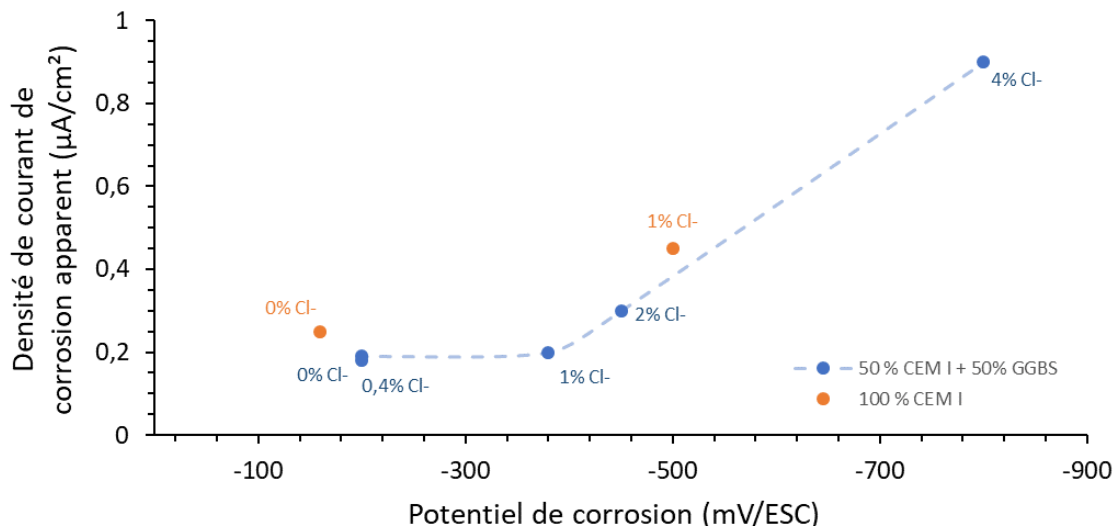


Figure 127 - Densité de courant de corrosion apparente en fonction du potentiel de corrosion

Bilan

Les valeurs électrochimiques mesurées ont permis de déterminer que des mélanges, jusqu'à 1% d'activation en chlorures, présentent une faible cinétique de corrosion. Toutefois, les mesures électrochimiques seules ne sont pas suffisantes pour caractériser l'interface acier/mortiers et des essais d'observation directe par autopsies sont nécessaires pour s'assurer des conclusions établies.

2.3. Présence de spots de corrosion et cinétique de formation

Une campagne d'observation directe des spots de corrosion sur les armatures métalliques a été réalisée. Les spots de corrosion observés correspondent à des surfaces apparentes de corrosion, qui sont en fait des surfaces de précipitations des produits de corrosion et non uniquement la zone anodique débitant l'acier (Figure 128). La surface apparente de corrosion dépend du coup de l'intensité de la corrosion et également des caractéristiques de l'interface acier/mortier qui permettra aux produits de corrosion de précipiter sur une plus ou moins grande surface. Dans le cas présent, comme les compositions sont similaires et que l'on travaille en comparatif, il n'y a pas de réelle contrainte à utiliser cette valeur.

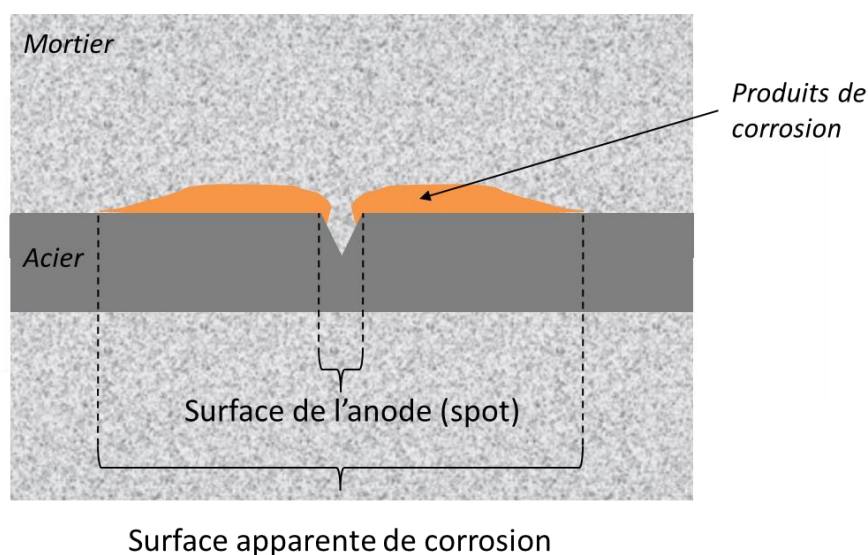


Figure 128 - Schéma de l'anode et surface apparente de corrosion

2.3.1. Surfaces corrodées

Les surfaces corrodées sont obtenues par cartographie de la surface de l'armature à l'aide d'un calque autour de l'armature puis analysées à l'aide du logiciel d'analyse d'images Image J (Figure 129).

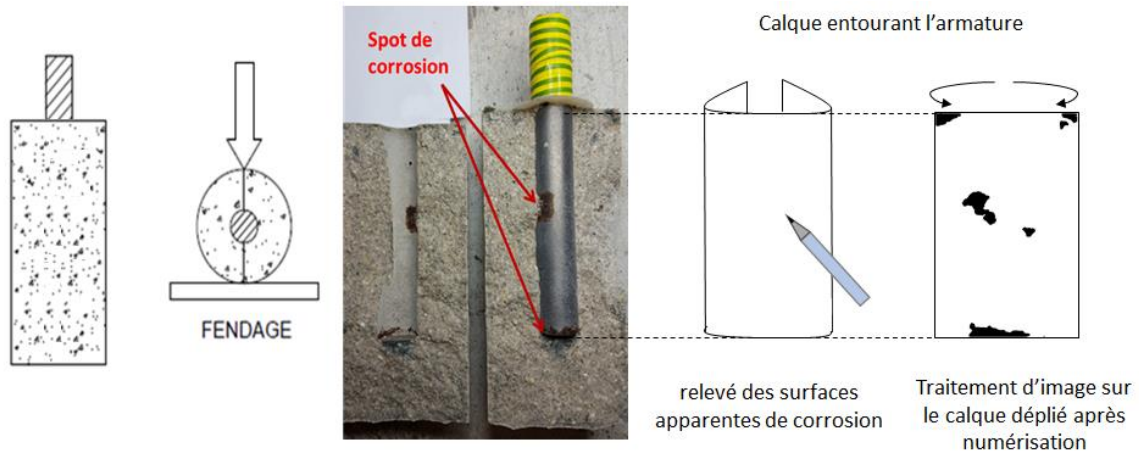


Figure 129 - Rappel du protocole de détermination des surfaces corrodées par cartographie à l'aide d'un calque analysé par traitement d'images (ImageJ) – la photo à gauche représente l'image binarisée obtenue (les taches noires correspondent à des surfaces apparentes de corrosion).

Les résultats d'analyses des surfaces corrodées sont présentés à la Figure 130.

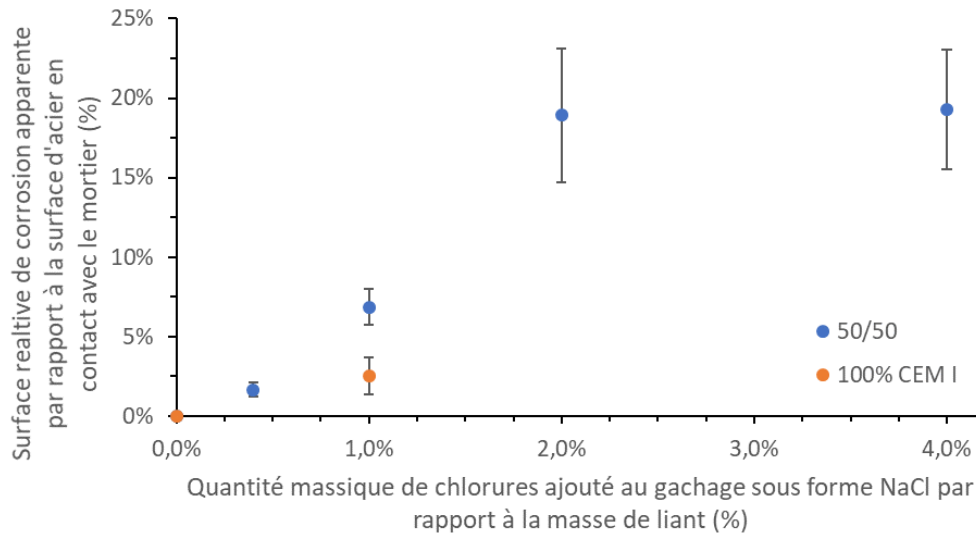


Figure 130 - Surface relative de corrosion apparente par rapport à la quantité de chlorures ajoutés au moment du gâchage

Comme on peut s'y attendre, aucun spot de corrosion n'est observé pour 0% de chlorures ajoutés dans le mélange 50/50 et 100% CEM I. Seul les systèmes activés avec 0,4 et 1% chlorures (respectivement 0,66% et 1,65% NaCl) présentent des spots de corrosion sur 1,1% et 7,7% de leur surface, pour un même ratio CEM I/laitier. La surface de spots est sensiblement plus importante (autour de 18%) à 2 et 4% de chlorures ajoutés. Le système 100% CEM I avec 1% de chlorures possède une surface de spots de corrosion moins importante que le système 50/50 à même taux initial de chlorures.

La présence de spots de corrosion en quantité modérée dans les systèmes présentant une densité de courant faible n'est pas forcément surprenante. En effet, la totalité des chlorures ajoutés sont « libres » lors du gâchage. Ils peuvent donc potentiellement initier une corrosion au niveau de l'armature avant d'être captés par les

produits de réaction de la matrice cimentaire. Plus la quantité de chlorures ajoutée initialement est importante et plus ils sont disponibles pour augmenter la surface de ces spots. Toutefois il est possible que dès qu'ils sont captés physiquement ou chimiquement, la réaction de corrosion n'évolue plus. L'armature se trouve alors dans un état passif classique assuré par le fort pH de la matrice cimentaire. La disponibilité des chlorures au cours du temps sera abordée dans la partie suivante. Les différences entre cette campagne d'essai et la précédente peuvent provenir de la différence de traitement de la surface de l'acier. En effet, les armatures en condition réelle (sans ponçage comme c'est le cas lors de ces essais) n'ont pas présenté de traces de corrosion. La surface des aciers non poncée présente une hétérogénéité et donc une mise en place de corrosion théoriquement plus facile mais non suffisante, dans les conditions présentes, pour déclencher un processus de corrosion visible.

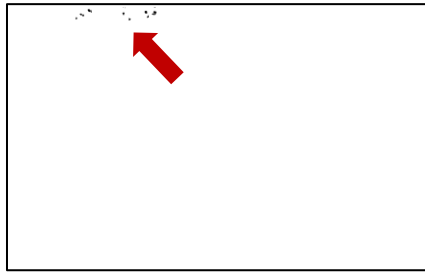
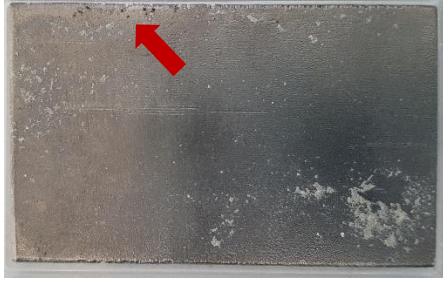
2.3.2. Cinétique de formation des spots

Afin de vérifier la cinétique de formation des spots de corrosion, des essais de corrosion destructifs sur plaques d'acier poncées et des essais de microtomographie X ont été entrepris.

2.3.2.1. *Essais destructifs sur plaques*

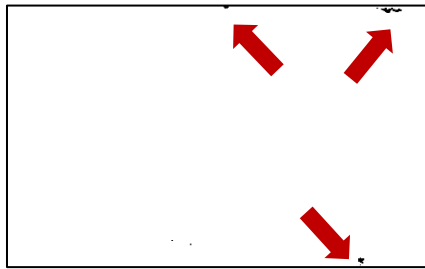
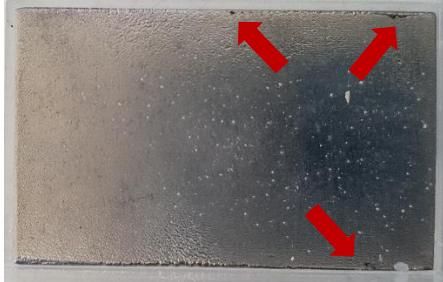
Deux formules de mortiers normalisés à base de 50% de laitier de haut-fourneau et 50% de CEM I Lafarge le Teil, activées par 0,4% ou 2% de chlorures (respectivement 0,66% et 3,3% NaCl) ajoutés directement dans l'eau de gâchage, ont été coulées au contact de plaques d'acier préalablement polies. La nature de l'acier est semblable à celles des armatures utilisées pour les essais électrochimiques. Des observations de la surface de ces plaques d'acier ont été faites à 3, 7 et 28 jours après coulage. Les essais ont été effectués sur 3 éprouvettes pour chaque échéance et pour chaque formule. Le but est double : s'assurer dans un premier temps que les chlorures ajoutés ne causent pas directement de la corrosion et, dans un second temps, que s'il y a apparition de spots de corrosion, ces derniers n'évoluent pas dans le temps. Les résultats des observations sont présentés à la Figure 131.

50/50 + 0,4% Cl à 3j d'hydratation



0,04% de surface corrodée

50/50 + 2% Cl à 3j d'hydratation



0,09% de surface corrodée

Figure 131 - Comparaison de l'apparition de produits de corrosion à 3 jours d'hydratation entre un mélange 50/50 activé à 0,4% Cl- et un avec 2% Cl- (les pourcentages de surfaces corrodées apparentes sont déterminés par traitement d'image)

Il apparaît que les mélanges activés avec 0,4% et 2% de chlorures présentent tous deux des points d'amorces de corrosion à 3 jours d'hydratation (<0,1% de la surface de la plaque d'acier). Ces spots sont présents quasi exclusivement sur les bords de la plaque d'acier. Sur certaines plaques, il y avait également des points de corrosion isolés au centre de la plaque, probablement présents à cause de bulles au contact de la plaque comme précédemment observé. La présence des spots en bordure de plaque peut s'expliquer par la présence d'aspérités (lié au sciage des plaques) créant des zones d'accès différentielle au dioxygène et facilitant ainsi la mise en place de piles électrochimiques.

Ces points d'initiation de la corrosion restent également présents à 7 et 28j. La Figure 132 présente l'évolution de la surface apparente corrodée relative en fonction du temps.

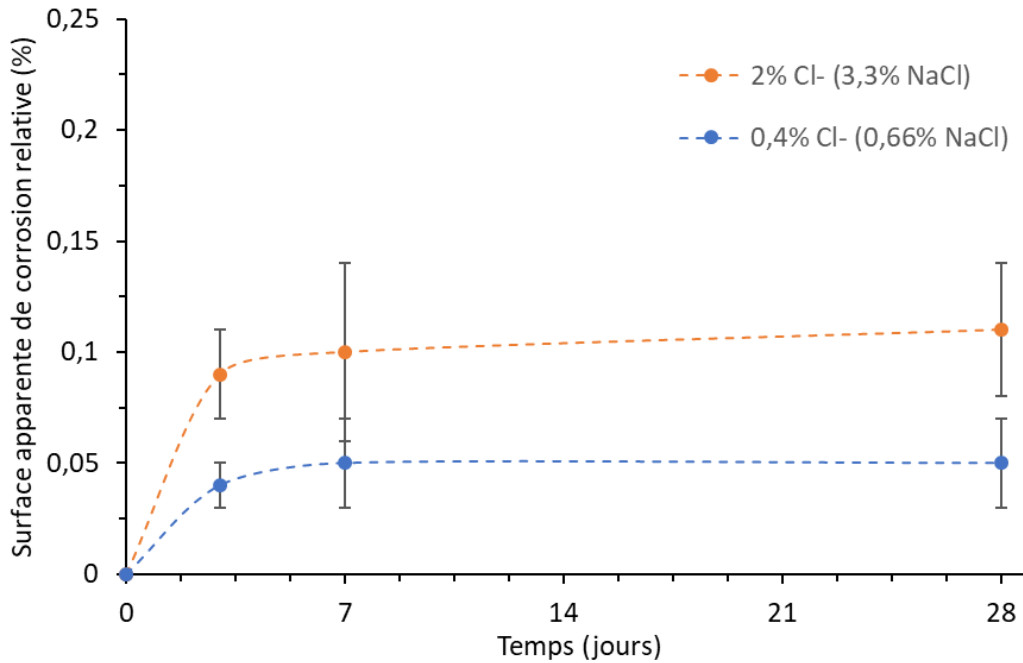


Figure 132 - Surface apparente de corrosion relative en fonction du temps (essai destructif à chaque échéance) pour deux formules à 50% de laitier activé avec 0,4 ou 2% Cl par rapport à la masse du liant

On remarque que le mélange activé avec 2% Cl⁻ (3,3% NaCl) semble présenter des surfaces corrodées légèrement plus importantes que celui activé avec 0,4%Cl⁻ (0,66% NaCl). **Les surfaces de corrosion apparaissent dès la première échéance de mesure (3 jours) puis n'évoluent plus de façon notable au cours du temps (jusqu'à 28 jours).** La présence de chlorures au gâchage peut donc initier de la corrosion au jeune âge sous certaines conditions (présence de bulles, aspérité de la surface de l'acier, disponibilité en dioxygène...), sans pour autant que cette corrosion se propage dans le temps. Il est envisageable que les chlorures présents initialement et causant l'apparition de corrosion se retrouvent dès 3 jours piégés par des hydrates entraînant l'absence d'évolution de la taille des spots de corrosion avec le temps.

2.3.2.2. Essais non destructifs en microtomographie des rayons X

Des essais de microtomographie X ont également été effectués sur un échantillon de pâte formulée avec 50% de laitier et 50% de CEM I Lafarge Le Teil, activée avec 0,4% de chlorures et un rapport E/C=0,4. L'objectif était de suivre au cours du temps une même éprouvette car, contrairement aux essais sur plaque, cet essai permet de ne pas détruire les éprouvettes pendant les analyses.

Un rond lisse à béton de diamètre 4mm est situé au centre de l'éprouvette cylindrique, comme le présente la Figure 133. Les dimensions de l'éprouvette sont optimisées afin de s'assurer une résolution suffisante lors des essais de microtomographie. Dans le cas présent, la définition est donnée par la taille du voxel (pixel en 3D) qui est ici inférieure à 10 µm. Cette taille est suffisante pour détecter des spots de corrosion comme présenté au Chapitre 2 Matériaux et Méthodes partie 4.4.3.1 car les

surfaces de spots de corrosion observée sont de l'ordre de la centaine de microns. Cette technique permet, par différence d'absorption d'un faisceau de rayons X, de mettre en évidence les différences de densité des matériaux traversés. Ainsi, comme le montre la Figure 134, on distingue très bien l'acier (très absorbant, en noir) de la pâte cimentaire (gris foncé).

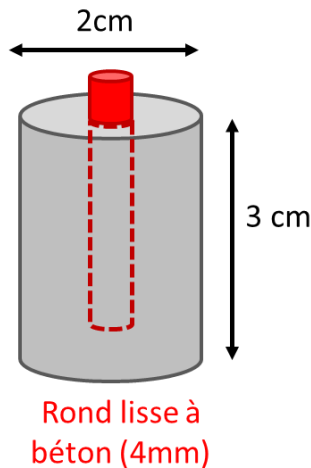


Figure 133 - Schéma de l'éprouvette utilisé en microtomographie

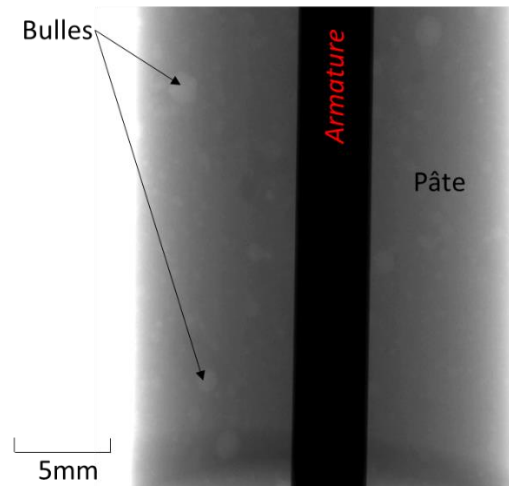


Figure 134 - Une des 1440 images nécessaires à la reconstruction en 3D de l'échantillon (en noir = armature ; gris clair= bulle ; en gris foncé=pâte)

Les essais menés à 7, 28 et 56 jours ont été traités à l'aide du logiciel de traitement d'image Avizo et n'ont pas permis de mettre en évidence de spots de corrosion au niveau de l'interface de l'acier. Après les essais, l'éprouvette a été fracturée et aucun spot de corrosion n'était visible à la surface de l'acier. La Figure 135 présente cet acier avec une surface parfaitement homogène, autant sur photo réelle qu'en image reconstituée par microtomographie. Sur l'image reconstituée, les bulles ont été mises en évidence pour vérifier l'absence de pores au contact de l'armature, qui auraient pu être le siège de corrosion, comme déjà observé précédemment. Les bulles visualisables sont ici d'un diamètre supérieur à la taille du voxel ($10\mu\text{m}$). La Figure 118 nous a montré l'établissement de corrosion dans un bulle de 1,3mm de diamètre donc la technique reste pertinente. Le fait qu'il n'y ait ici aucun spot de corrosion peut probablement s'expliquer en partie par l'absence de bulle directement en contact avec l'acier, n'ayant pas créé un contexte favorable à la mise en place d'une pile électrochimique. Toutefois, l'objectif reste de montrer l'innocuité des activations à base de chlorures vis-à-vis de la corrosion des armatures. L'absence de traces de corrosion à 0,4% Cl⁻ (0,66% NaCl) est donc rassurante et cohérente par rapport aux autres résultats obtenus.

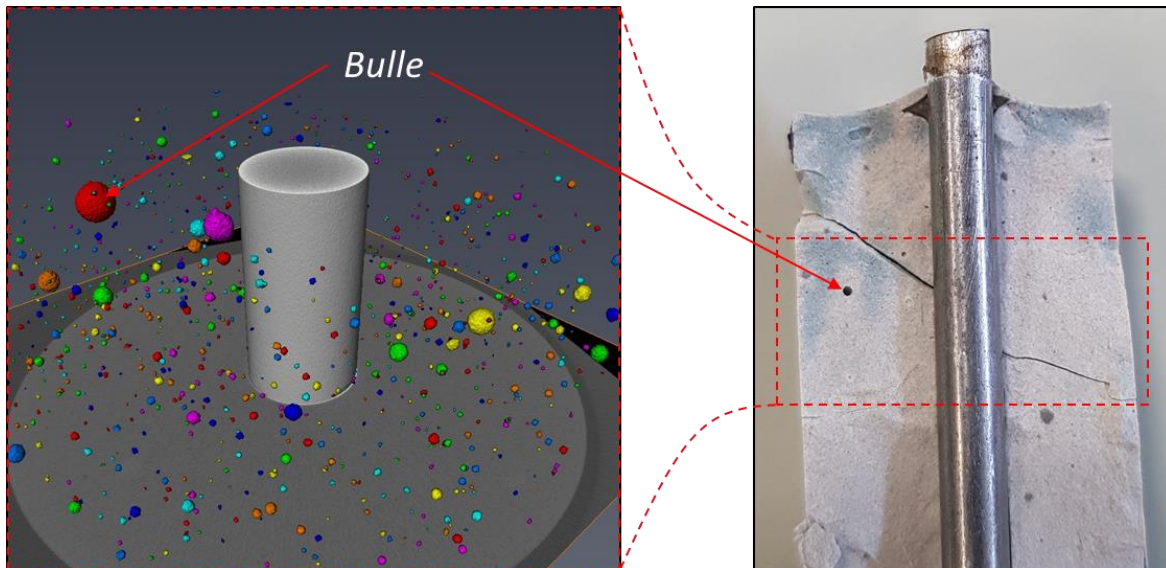


Figure 135 – A droite : visualisation de l'armature au travers du mortier par traitement d'image sous Avizo d'une pâte 50/50 à 56 jours d'hydratation, activé par 0,4% de chlorures (les pores sont représentés par des sphères colorées).

A gauche : Autopsie de la même éprouvette au même âge (la pâte s'est fracturée lors du fendage)

Bilan

L'étude de la cinétique d'apparition et de propagation des spots de corrosion semble donc montrer qu'ils apparaissent de manière limitée jusqu'à des concentrations initiales en chlorures de 1% et semblent ne quasiment plus évoluer en surface après 7 jours. Il a été explicité plusieurs fois dans cette partie que la captation des chlorures lors de l'hydratation permettait d'expliquer l'absence de propagation. La partie suivante va donc détailler ce processus et les différences entre les mélanges.

2.4. Devenir des chlorures dans les matrices contenant des laitiers

Comme il a été montré précédemment, les cinétiques de corrosion sont directement en lien avec la quantité de chlorures disponibles. Durant l'hydratation, ces chlorures sont captés plus ou moins rapidement et de façon plus ou moins importante selon que le mélange contient ou non des laitiers. La valeur de la teneur initiale impactant la concentration est également un paramètre qui entre en considération. Les mécanismes de piégeage sont étudiés principalement autour de deux méthodologies expérimentales : le dosage par chromatographie ionique sur solution interstitielle extraite par pression, et le suivi des phases chloroaluminates par diffraction des rayons X. Ainsi, connaissant la quantité de chlorures initiaux, le devenir des chlorures dans la matrice est suivi. La quantité de chlorures libres est mesurée par la première technique alors que la seconde permet de suivre les chlorures jusque dans les phases cristallisées qui les piègent.

2.4.1. Rôle des chlorures libres

2.4.1.1. Disponibilité des chlorures libres

Le laitier est connu pour fixer quantitativement plus de chlorures [Luo, 2003 ; Arya, 1990 ; Arya, 1995 ; Byfors 1987, Angst, 2009, Dhir 1996] en raison de la présence des phases aluminates qui permettent également la formation de C-A-S-H, capable de fixer physiquement les chlorures [Thomas et al., 2012]. Ces chlorures fixés ne sont alors plus libres et ne peuvent donc plus participer directement aux réactions de corrosion (chapitre 1. Partie 3.4.1.). Une hypothèse consiste donc à penser, qu'à formule et condition équivalentes, la densité de courant de corrosion dépend essentiellement de la quantité de chlorures libres présents au niveau de l'interface acier/mortier.

La quantité de chlorures libres est également fonction de la microstructure au niveau de cette zone d'interface (notamment de la présence des phases aptes à fixer chimiquement ou physiquement les chlorures, mais aussi de la microstructure de l'ensemble de l'éprouvette où les chlorures libres présents pourront diffuser à travers la matrice jusqu'à l'interface. Il est difficile expérimentalement d'obtenir une information quantitative sur la présence de chlorures localisés à l'interface. Par conséquent des mesures de chlorures libres ont été réalisées sur l'ensemble de l'éprouvette par extraction porale sous pression [Cyr and Daidié, 2007] et sont présentées en Figure 136, en fonction de la concentration initiale en chlorures ajoutée au mélange à 3, 7, 28 et 56 jours.

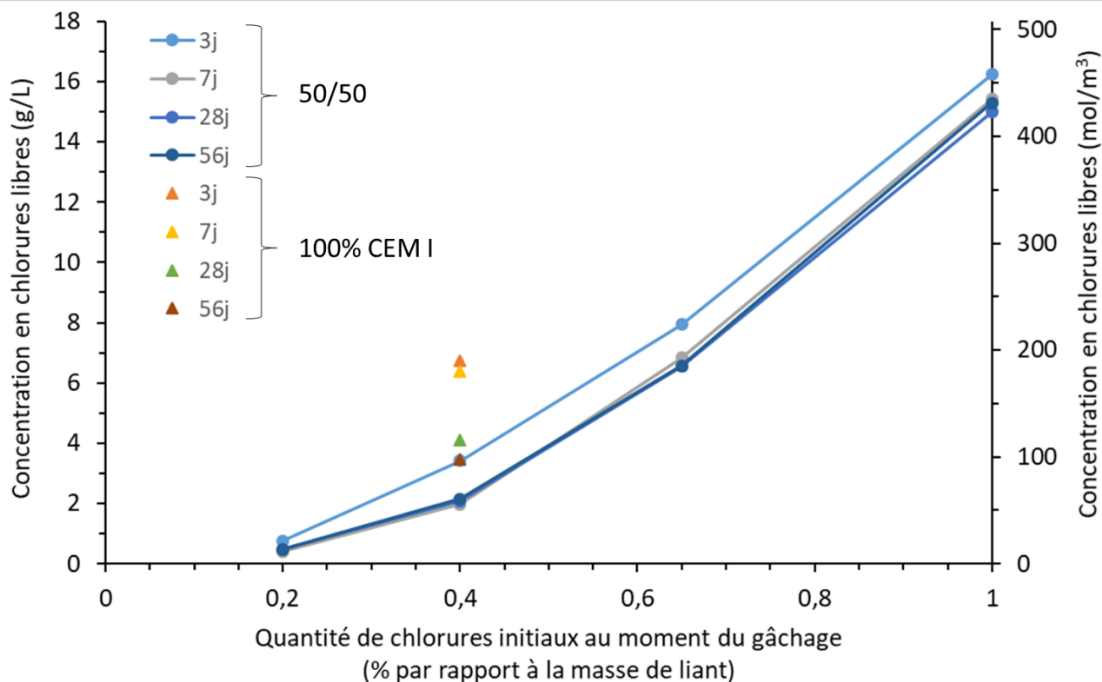


Figure 136 - Concentration en chlorures libres en fonction de la quantité de chlorures ajoutée à des mélanges contenant 50% de laitier à 7, 28 et 56 jours d'hydratation

La quantité de chlorures libres mesurée dans la solution interstitielle augmente avec la quantité de chlorures initialement ajoutée. Les concentrations en chlorures libres augmentent de manière plus significative entre 0,4 et 1%, avec une augmentation de 2 g/L à 13 g/L. Les mélanges à base de ciment seul fixent deux fois moins de chlorures à échéance équivalente à celle d'un mélange 50/50. Toutefois, le mélange composé uniquement de ciment continue de fixer des chlorures entre 7 et 56 jours, là où les mélanges à base de 50% de laitier semblent avoir atteint leur maximum dès 7 jours d'hydratation. Le fait que l'augmentation de la quantité initiale de chlorures produise une augmentation progressive de la quantité de chlorures libres montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la quantité de chlorures libres et celle de chlorures liés.

Comme évoqué précédemment, la concentration en chlorures libres est relativement similaire à 7, 28 et 56 jours d'hydratation, comme le montre également la Figure 137. Ce résultat semble confirmer la fixation des chlorures libres par les produits d'hydratation au jeune âge (avant 7 jours).

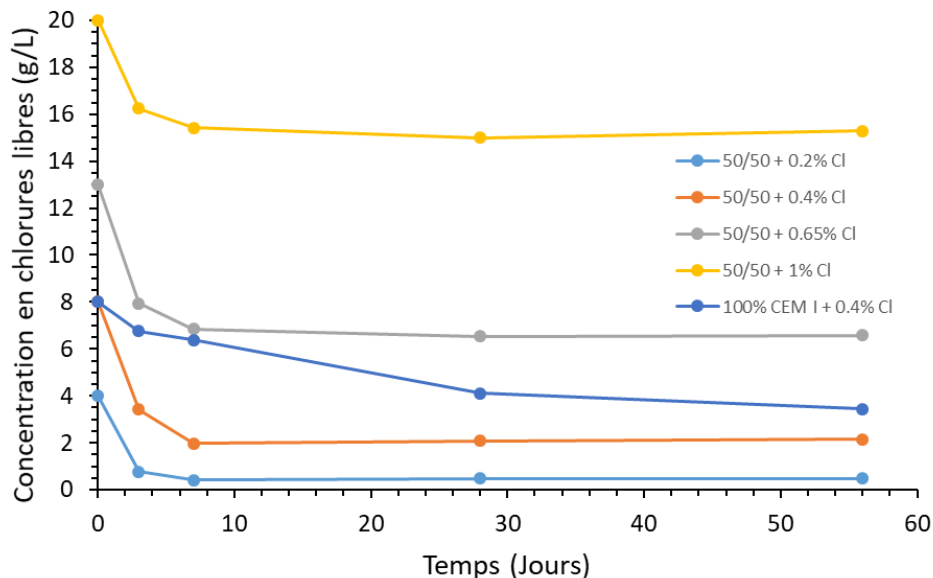


Figure 137 - Suivi temporel de la concentration en chlorures libres de la solution interstitielle de différentes pâtes

En réalité, comme le montre la Figure 138, le système continue de fixer légèrement des chlorures libres après 7 jours, dans une proportion d'autant plus importante que le mélange contient initialement plus de chlorures. En effet, cette figure présente des bilans de masse sur les éprouvettes ayant servi à l'extraction de solution interstitielle, afin de mettre en parallèle la concentration en chlorures libres mesurée avec la quantité totale de solution interstitielle présente. Au cours de l'hydratation, la quantité d'eau diminue et il est donc important de raisonner en termes de masse de chlorures et non de concentration, afin de pouvoir pleinement comparer les différentes échéances.

Un mélange activé à 1% de chlorures fixe un peu plus de 70% de ses chlorures à 28 jours, alors qu'un mélange activé à 0,4% Cl⁻ fixe autour de 90% de ses chlorures. Seul le mélange à base de 100% ciment présente une fixation plus importante entre 7 et 28 jours, mais à iso-chlorures d'activation, le mélange 50/50 fixe la même quantité de chlorures en seulement 3 jours, contre 28 jours pour le mélange avec 100% CEM I. La fixation des chlorures libres se fait principalement au jeune âge. Ceci est sans doute dû à la formation de C-S-H au cours de l'hydratation qui continuent de fixer des chlorures avec le temps. En effet, il est probable que la majorité des AFm-Cl soient déjà formés après 7 jours.

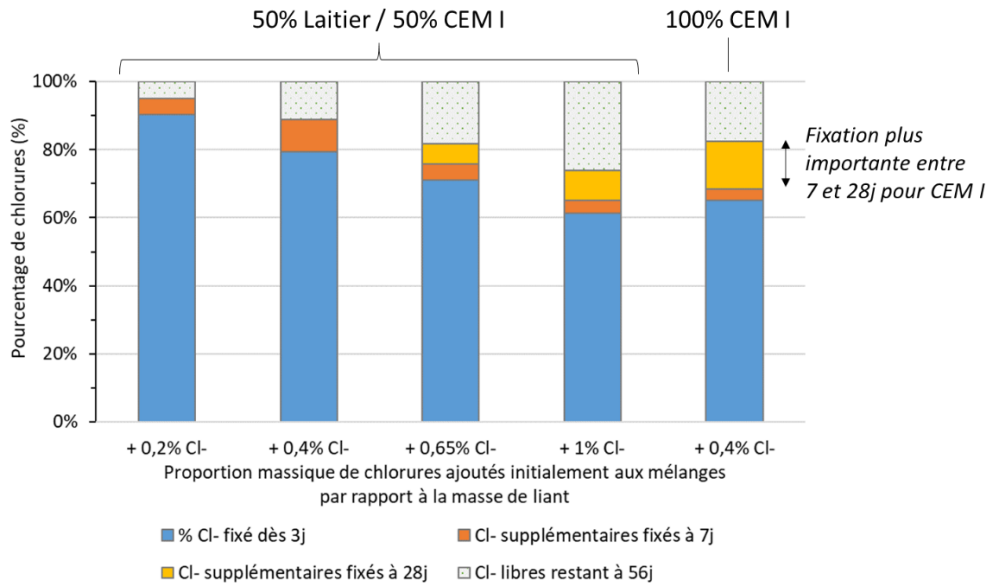


Figure 138 - Bilan de masse en chlorures libres par rapport à la quantité totale de chlorures ajoutée en fonction de l'activation

On peut représenter l'évolution des chlorures fixés en fonction des chlorures libres pour le mélange 50% CEM I/50% laitier à 7 jours d'hydratation (Figure 139). Il est possible de modéliser cette évolution par des isothermes d'adsorption dits de Freundlich ou de Langmuir. Dans le cas présent, un isotherme de Freundlich semble être plus adapté, comme c'est le cas également dans la littérature [Thomas *et al.*, 2012] sur, entre autres, des systèmes 100% ciment et avec 40% de laitier.

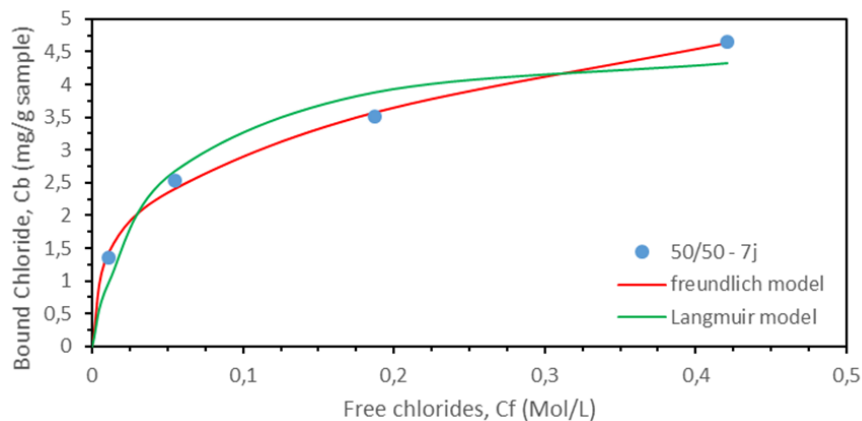


Figure 139 - Isothermes d'adsorption appliqués aux résultats expérimentaux

Les caractéristiques des isothermes du mélange 50/50 CEM I/laitier sont présentés dans le Tableau 33. On remarque également sous cette représentation qu'il existe bien cet équilibre entre quantité de chlorures liés et celle de chlorures libres, il n'y a donc pas de valeur seuil limite de fixation. La figure montre aussi une capacité de fixation plus importante à faible taux de chlorures. Les valeurs trouvées pour les paramètres alpha et beta selon l'équation de Freundlich, sont très proches de celles trouvées par Thomas et al. [Thomas *et al.*, 2012] dans leurs travaux.

Tableau 33 - Caractéristiques des isothermes utilisés

Isothermes	α	β	R ²
Freundlich (cette étude)	6,12	0,32	0,99
Freundlich [Thomas <i>et al.</i> , 2012] mélange à base de 40% de laitier E/L=0,3	8,62	0,33	0,98
Langmuir (cette étude)	111,45	23,41	0,95

On peut également représenter la densité de courant de corrosion en fonction de la quantité de chlorures libres mesurée via cet essai d'extraction de solution interstitielle (Figure 140).

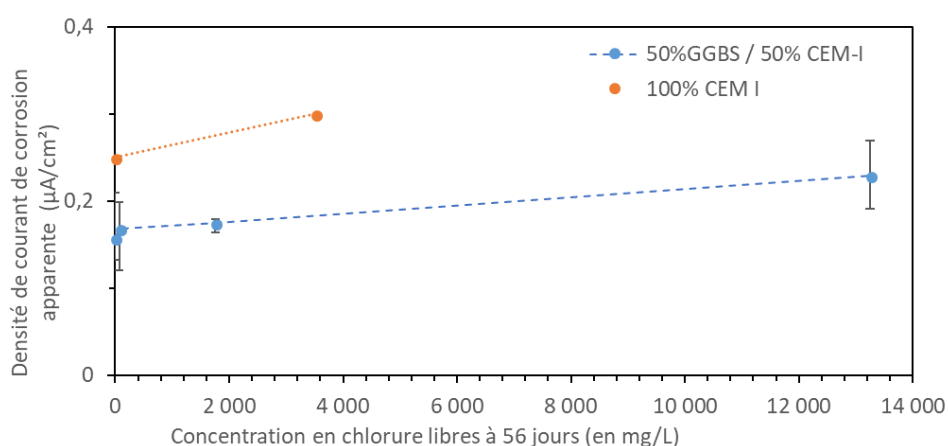


Figure 140 - Densité de courant de corrosion apparent en fonction de la concentration en chlorures libres à 56 jours

Les mélanges non activés correspondent aux valeurs sur l'axe des ordonnées (absence de chlorures libres, car aucun chlorure ajouté initialement). La densité de courant augmente légèrement avec l'augmentation de chlorures libres. Il apparaît que la densité de courant de corrosion évolue toujours plus rapidement pour le mélange constitué de CEM I. Cela illustre la plus grande capacité de fixation des mélanges contenant du laitier.

En réalité, la principale différence en termes de courant de corrosion semble majoritairement associée à la nature intrinsèque de la matrice cimentaire plus qu'à la quantité de chlorures libres. L'assemblage des phases solides, de la porosité et la composition de la solution porale est sensiblement différente entre un mélange 100% CEM I et 50% CEM I/50% laitier. Outre des différences de capacité de fixation des chlorures,

cela entraîne également une résistance électrolytique différente, comme précédemment détaillé.

L'étude des solutions porales a permis de mettre en évidence que les chlorures initialement libres se retrouvent au cours du temps extraits de la solution porale. La partie suivante traite donc le sujet du point de vue des hydrates afin de vérifier le devenir des chlorures qui ne sont plus libres au sein de la solution. L'objectif est ici de continuer à suivre les chlorures afin de savoir comment ils sont liés et s'assurer de la stabilité de leur fixation. En effet, les chlorures liés, bien qu'ils ne puissent plus participer aux réactions de corrosion, constituent une réserve potentielle d'ions pouvant présenter un risque, en cas de relargage, vis-à-vis de la corrosion des armatures.

2.4.1.2. *Cinétique de fixation des chlorures : formation des AFm-Cl et rôle des C-S-H.*

Les essais de DRX ont été faits à 120 jours d'hydratation sur des mélanges contenant 50% de laitier activé par 0, 0,045%, 0,4% et 1% chlorures, afin d'identifier les hydrates impliqués dans le processus de fixation des chlorures, comme le présente les Figure 141 et Figure 142.

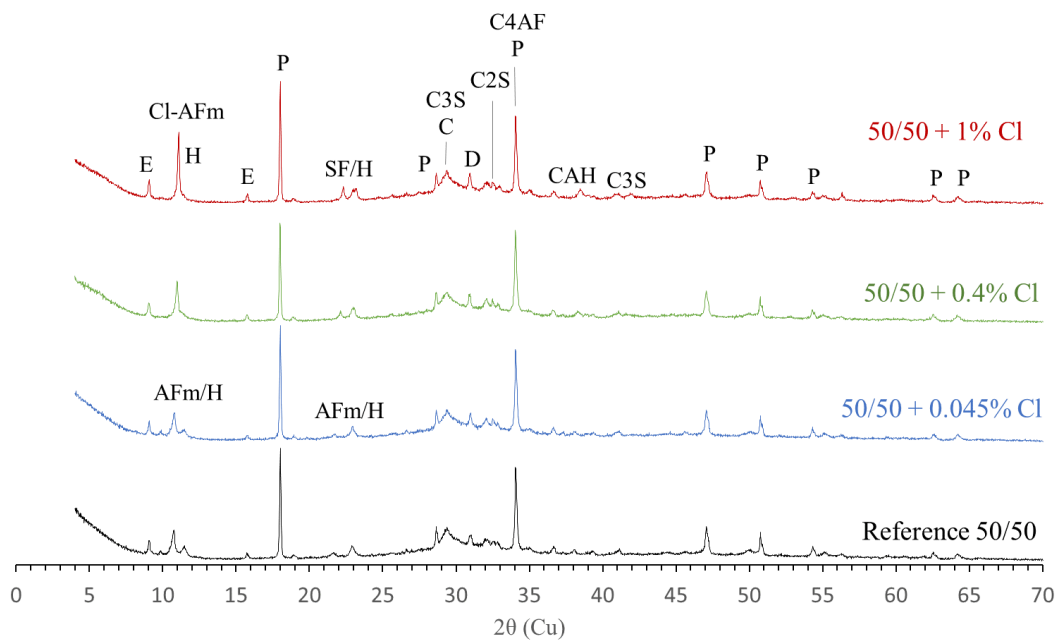


Figure 141 - Diagramme DRX de mélanges contenant 50% de laitier et des teneurs croissantes en chlorures (E: ettringite; Cl-AFm : chloro-AFm, H : Hydrotalcite, P: portlandite, C : calcite, D : dolomite)

La formation croissante d'hydrates de types sels de Kuzel / sels de Friedel est observée pour les mélanges contenant plus de chlorures initialement présents. Les sels de Kuzel sont des composés cristallins contenant des chlorures et des sulfates. Les sels de Friedel contiennent quant à eux seulement des chlorures. Les pics relatifs à l'ettringite et la portlandite restent relativement constant avec l'augmentation de chlorures. Un focus, autour de la zone 8°-13° 2θ (Figure 142), montre de façon plus précise la formation

mélangée de phases et/ou solution solide entre AFm (typiquement des hydroxy-AFm (C_4AH_x) et SO_4 -AFm) et des sels de Friedel. Les ions chlorures substituent progressivement les groupements hydroxyles dans la structure des AFm par un mécanisme d'échange d'ions et/ou dissolution/précipitation. Ce mécanisme dépend de la disponibilité en chlorures durant l'hydratation, ainsi que du pH et de la température. Le pic de SO_4 -AFm n'est plus visible dès que l'activation dépasse 0,4% Cl et une légère augmentation de la quantité d'ettringite est décelable entre l'activation avec 0,4% et 1% chlorures.

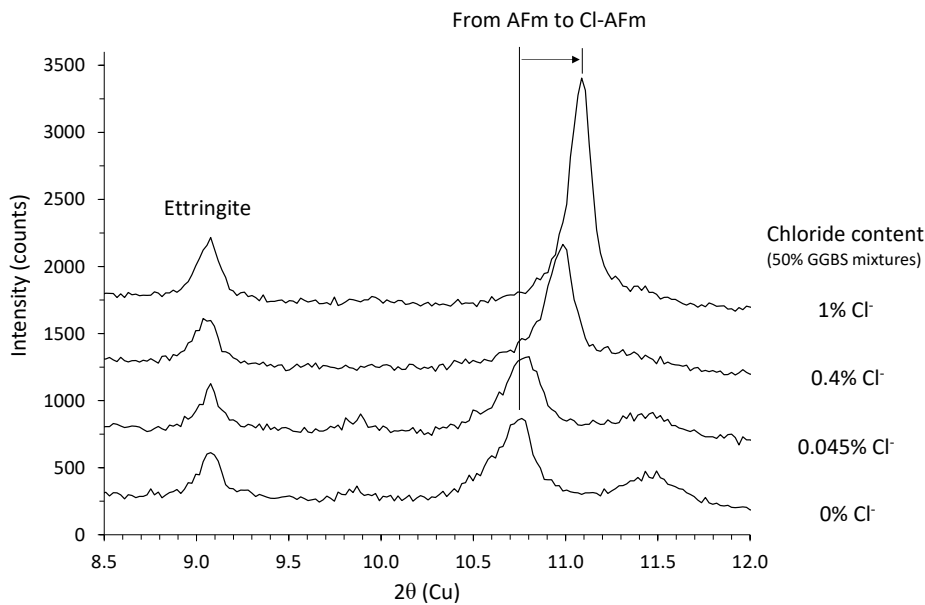


Figure 142 – Diagramme DRX à 120 jours d'hydratation de matrice à base de 50% de laitier et 50% de CEM I actives avec une teneur croissante en chlorures (NaCl)

Ces essais ont été réalisés sur pâtes et il aurait été intéressant de vérifier l'impact de la nature des granulats sur la formation des sels de Friedel, notamment dans le cas de granulats calcaires.

2.4.2. Evolution des sulfates en solution

La fixation des chlorures sur les AFm pour former des sels de Friedel engendre également une présence plus importante de sulfates dans la solution. Les quantités de sulfates ont été analysées dans la solution porale pour les mélanges 100% CEM I et 50/50 activés avec différentes teneurs en chlorures. Ils sont présentés à la Figure 143.

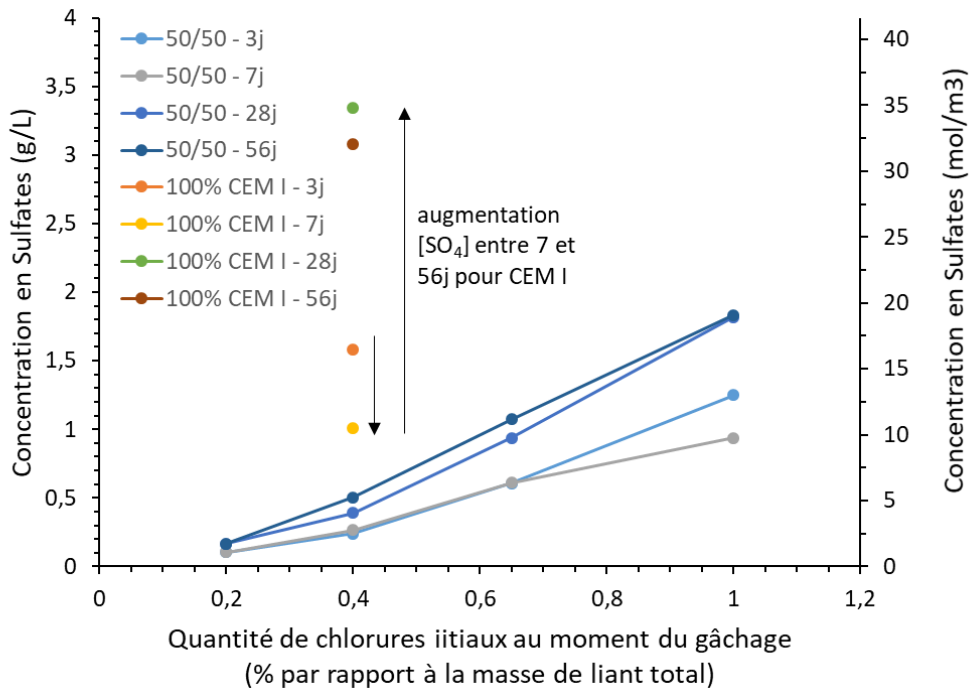


Figure 143 - Concentration en sulfates en fonction de la concentration initiale en chlorures

La concentration en sulfates est plus faible pour les mélanges à base de laitier car ils sont essentiellement issus des sulfates de calcium provenant du CEM I. Il s'agit donc d'un effet de dilution. Pour tous les systèmes étudiés, la concentration en sulfates augmente avec la quantité de chlorures ajoutés au gâchage et donc elle augmente avec la quantité de chlorures libres. La substitution de CaSO₄ par Cl dans les hydrates peut être à l'origine de la libération de sulfates dans la solution porale au cours de l'hydratation. L'augmentation de SO₄ est plus prononcée entre 7 et 28 jours qu'entre 28 et 56 jours. Le processus d'hydratation avec fixation de chlorures, et donc la libération de sulfates, est vraisemblablement plus important au jeune âge et ralentit avec le ralentissement de l'hydratation à plus long terme.

Les mélanges à base de 50% de laitier présentent un vrai potentiel pour la fixation de chlorures dans les hydrates. Les AFm et sels de Friedel sont des hydrates de type aluminates et peuvent se former uniquement en présence d'aluminium dans le système. L'aluminium est libéré par la dissolution du C₃A et du C₄AF dans les mélanges 100% CEM I. Dans les mélanges contenant du laitier, son activation avec des chlorures peut être à l'origine d'une quantité supplémentaire d'aluminium disponible pour la précipitation d'hydrates.

2.4.3. pH de la solution porale et constante Cl/OH

Le pH des solutions porales est comparé entre 7 et 56 jours (Tableau 34). Il n'y a pas de différences significatives entre les mélanges à 7 jours d'hydratation. Par ailleurs, le pH des mélanges de l'ensemble des solutions d'activations testées se maintient à 56 jours, sauf la formule 50/50 activée avec 1% de chlorures.

Tableau 34 - pH des solutions interstitielles de pâtes à 7 et 56 jours activées avec différents teneurs en chlorures

Formules	pH	
	7 jours	56 jours
50/50 +0,2% Cl	13,06	13,17
50/50 +0,4% Cl	13,05	13,08
50/50 + 0,65% Cl	13,02	13,01
50/50 + 1% Cl	13,01	12,79
CEM I + 0,4% Cl	13,04	13,10

Le ratio $[Cl^-]/[OH^-]$ [Hausmann,1967] est un autre moyen de comparer les mélanges en considérant leur capacité à se corroder (Tableau 35). La corrosion démarre, d'après Hausmann, quand ce critère dépasse ou atteint 0,6. D'après Angst et al., ce ratio n'est pas un index suffisamment fiable ou tout du moins suffisant pour caractériser un risque de corrosion [Angst, 2009], c'est pourquoi il apparaît primordial de considérer les paramètres de Tafel précédemment étudiés. Toutefois, comme ce critère reste utilisé [Baroghel-Bouny, 2008], il est tout de même calculé dans le cadre de cette étude. Les mélanges 50/50 activés avec 0,4%Cl⁻ ou moins respectent ce critère. Leurs valeurs sont identiques entre 7 et 56 jours. La formule 50/50 activée avec 0,65%Cl⁻ présente un ratio supérieur à 0,6 mais qui reste identique aux deux échéances. Par contre le mélange avec 1% de chlorures initiaux, en plus de présenter un ratio très élevé, le voit augmenter entre 7 et 56 jours, à cause de la diminution de son pH. Enfin, le mélange CEM I avec 0,4% Cl⁻ présente un ratio également supérieur à 0,6. Cela s'explique par une quantité supérieure de chlorures libres dans la solution porale. Cependant, ce mélange continue de fixer des chlorures entre 7 et 56 jours, et comme son pH se maintient, le ratio de Hausmann diminue.

Tableau 35 - critère de Hausmann Cl⁻/OH⁻ en fonction de la quantité de chlorures au gâchage

Formules	$[Cl^-]/[OH^-]$ à 7 jours	$[Cl^-]/[OH^-]$ à 56 jours
50/50 +0,2% Cl	0,1	0,1
50/50 +0,4% Cl	0,5	0,5
50/50 + 0,65% Cl	1,8	1,8
50/50 + 1% Cl	4,3	7,0
CEM I + 0,4% Cl	1,6	0,8

L'étude du pH nous montre que l'on se trouve dans des conditions de passivation avec des pH élevés et peu de risque de corrosion jusqu'à 0,4%Cl⁻ inclus pour des mélanges contenant 50% de laitier. L'activation à 0,65% chlorures ne permet pas d'être aussi catégorique de part une présence importante de chlorures libres dans la solution porale impactant négativement le ratio de Hausmann. Enfin, le mélange 50/50 le plus activé présente un ratio augmentant avec le temps, de par une valeur de pH qui diminue alors que les autres systèmes d'activation permettent un maintien à une valeur plus élevée. La valeur très élevée du ratio ainsi que sa tendance, vont plutôt dans le sens d'une situation de corrosion importante.

Conclusion

Dans ce chapitre, le risque de corrosion provoqué par la présence de chlorures comme activant est investigué au travers de plusieurs techniques d'analyses complémentaires. Dans un premier temps, les études électrochimiques entreprises ont permis de s'assurer que les mélanges activés jusqu'à 0,4% de chlorures ne présentent pas de risque de corrosion. Des potentiels élevés semblables au témoin non activé, ainsi que des densités de courant très faibles dans le même ordre de grandeur que le mélange sans chlorures, ont permis de pouvoir être relativement confiant quant à l'absence de situation de corrosion pouvant représenter un danger pour la durabilité de l'ouvrage. Il serait toutefois nécessaire de compléter ces résultats afin de valider l'hypothèse d'une re-passivation de l'armature après fixation des chlorures au jeune âge ayant pu initier de la corrosion sans pour autant qu'il y ait propagation.

Dans un second temps, au travers d'études chimiques sur la concentration en chlorures contenue dans la solution porale, on confirme que la très grande majorité des chlorures présents sont fixés. Cette fixation a lieu très rapidement (moins de 7 jours) pour les mélanges à base de laitier et plus lentement pour les mélanges composés seulement de ciment.

Enfin, l'étude microstructurale permet de comprendre le devenir des chlorures dans la matrice cimentaire. On retrouve une grande partie de ces chlorures fixés chimiquement à des hydrates de type AFm qui forment donc des sels de Friedel. Le reste des chlorures fixés doit être adsorbé en surface des C-A-S-H, sans que cela n'ait pu être mis clairement en évidence. Un approfondissement de ces travaux permettrait une compréhension plus fine des mécanismes de piégeage et donc de leur potentiel risque de relargage. En effet, comme cela sera abordé dans le dernier chapitre, lors de la carbonatation, les hydrates sont déstabilisés et cela entraîne une libération des chlorures liés chimiquement.

CHAPITRE 5

-

STABILITE DU PIEGEAGE DES CHLORURES EN CAS DE CARBONATATION

Table des matières

Introduction.....	210
1. Pérennité du piégeage des chlorures : résultats expérimentaux.....	211
1.1. Rappel sur la carbonatation de mélanges avec laitier	211
1.2. Stabilité des phases cristallines piégeant les chlorures	212
1.3 Conséquences de l'instabilité des hydrates à la carbonatation	213
2. Modélisation couplée carbonatation/diffusion des ions chlorures.....	214
2.1. Présentation du modèle	214
2.1.1. Présentation générale.....	214
2.1.2. Mouvement d'eau dans le béton.....	215
2.1.3. Pénétration du CO ₂ dans la matrice cimentaire	217
2.1.4. Diffusion des ions chlorures dans la matrice cimentaire	218
2.2. Choix pour l'utilisation du modèle et paramètres matériau	221
2.2.1. Choix de modélisation	221
2.2.2. Paramètres d'entrée	224
2.3. Stratégie d'analyses	225
3. Résultats des simulations numériques.....	227
3.1. Impact de l'humidité relative sur la carbonatation et la diffusion des Cl ⁻	227
3.1.1. Choix des valeurs d'humidité relative et degré de saturation.....	227
3.1.2. Impact sur la profondeur de carbonatation	231
3.1.3. Impact de l'humidité relative sur la diffusion des chlorures	233
3.1.4. Impact de la présence de cycles d'humidité relative	239
3.1.5. Synthèse sur l'impact de l'humidité relative	243
3.2. Impact de la teneur initiale en chlorures sur la diffusion	243
3.2.1. Choix des formules	243
3.2.2. Influence de la répartition des chlorures entre sels de Friedel et C-S-H sur les chlorures libres	243
3.2.3. Impact de la teneur initiale en chlorures sur la diffusion des Cl ⁻	248
3.2.4. Impact sur la durée de vie de l'ouvrage.....	249
3.3. Impact du type de béton.....	251
3.3.1. Impact du type de béton sur la carbonatation	252
3.3.2. Impact du type de béton sur la diffusion des chlorures libres.....	253
Conclusion.....	254

Liste des figures

Figure 144 – Profondeur de carbonatation de mortiers activés avec différentes teneurs initiales en chlorures après 3 mois en enceinte de carbonatation à 3% CO ₂	211
Figure 145 – Diffractogrammes à 120 jours et 1 an d’hydratation sur pâtes contenant 50% de laitier de haut-fourneau et deux teneurs en chlorures 0,4 et 1% (E: ettringite; SF : Sel de Friedel, P: portlandite, D : Dolomite, C : calcite).....	212
Figure 146 –Diffractogrammes entre 8° et 13° 2θ de pâtes exposées ou non à la carbonatation naturelle (1 an) et accélérée (1mois)	213
Figure 147 - Schéma des phénomènes étudiés à l'aide du modèle	215
Figure 148 -Isotherme de fixation des chlorures par les C-S-H (à gauche) et les sels de Friedel (à droite) [Hirao, 2005]	218
Figure 149 - Quantité de chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres de la solution porale, basé sur le modèle de Hirao et al. 2005	219
Figure 150 - répartition des chlorures fixés entre les C-S-H et les AFm basé sur l'es travaux de Hirao [Hirao et al., 2005] Les concentrations initiales en chlorures des bétons à 370kg de liant et E/C=0,45 activés par 0,4% et 1% Cl sont indiquées.	220
Figure 151 - Profil de carbonatation - corrélation entre la zone de virage de la phénolphtaléine, le pH et les quantités de calcite et portlandite déterminées par DRX [Drouet, 2010]	221
Figure 152 - Evolution de la répartition des chlorures en fonction de la profondeur d’épaisseur du béton à 10 et 50 ans (100% des chlorures sont liés aux sels de Friedel initialement et la diffusion des chlorures est nulle)	223
Figure 153 - Evolution temporelle de la répartition des chlorures pendant la carbonatation, à une profondeur d'enrobage de 1,5cm (100% des chlorures sont liés aux sels de Friedel initialement et la diffusion des chlorures est nulle)	224
Figure 154 - Coefficient de diffusion relatif en fonction de HR [Hunkeler 2005 cité par Silva 2013].....	226
Figure 155 - Degré de saturation en fonction de l'humidité relative sur béton obtenu numériquement d’après des essais expérimentaux réalisés par Mai-nhu en 2013	228
Figure 156 – Schéma de l’impact de la variation du degré de saturation sur la concentration en chlorures libres.....	229
Figure 157 - Schéma de l’impact de la variation de porosité sur la concentration en chlorures libres.....	229
Figure 158 - Relevé météorologique d'humidité relative à Toulouse (01/02/2017 au 31/01/2018).....	230
Figure 159 - Relevé météorologique d'humidité relative à Dublin (01/02/2017 au 31/01/2018) ¹	230
Figure 160 - Profondeur de carbonatation en fonction du temps pour différentes humidités relatives	231

Figure 161 - Vitesse de carbonatation en fonction du temps et de l'humidité relative ..	232
Figure 162 - Profondeur de carbonatation en fonction de l'humidité relative à différentes échéances	232
Figure 163 - Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage à différentes échéances pour un béton avec un degré de saturation faible (HR = 55%) et un élevé (HR=95%)	233
Figure 164 – Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage à différentes échéances pour un béton avec un degré de saturation élevé (HR = 95%).....	234
Figure 165 – Evolution de la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel au cours du temps pour différentes humidités relatives à une profondeur d'enrobage de 1,5 cm.....	235
Figure 166 - Evolution de la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel au cours du temps pour différentes humidités relatives à une profondeur d'enrobage de 3 cm	235
Figure 167 – Concentration en chlorures libres en fonction du temps à 1,5 et 3cm d'enrobage pour différentes humidités relatives	236
Figure 168 – Evolution de la concentration en chlorures libres à 3 cm d'enrobage en fonction de l'humidité relative	237
Figure 169 – Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage et profondeur de carbonatation à 50 ans en fonction de l'humidité relative	238
Figure 170 – Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage par rapport à la profondeur de carbonatation à 50 ans	239
Figure 171 – Humidité relative réelle et simulation de cycles utilisé dans le modèle	240
Figure 172 – Profondeur de carbonatation en fonction du temps de mélange avec cycles d'humidité relative ou fixe.....	241
Figure 173 – Impact de cycles d'humidité relative sur la concentration en chlorures libres et liés aux sels de Friedel.....	242
Figure 174 - Concentrations en chlorures dans les sels de Friedel (SF) en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes.....	244
Figure 175 - Concentrations en chlorures dans les C-S-H en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes	245
Figure 176 - Concentrations en chlorures libres en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes	246
Figure 177 - Concentrations en chlorures libres en fonction de la profondeur d'enrobage pour 3 situations initiales différentes	247
Figure 178 - Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage de la teneur en chlorures libres et du temps	248
Figure 179 – Concentration en chlorures libres à 3 cm d'enrobage en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en chlorures.....	249

Figure 180 - Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage au bout de 50 ans par rapport à la quantité initiale de chlorures ajoutée 249

Figure 181 - Probabilisation du critère de dépassivation [d'après Mai-nhu, 2013]..... 250

Figure 182 - Probabilité de dépassivation par rapport à la quantité de chlorures initialement ajoutée 251

Figure 183 – Profondeur de carbonatation des différents mélanges en fonction du temps 253

Figure 184 – Comparaison des concentrations en chlorures libres à 3cm d'enrobage pour différents types de béton..... 253

Liste des tableaux

Tableau 36 -Principaux paramètres matériaux utilisés dans le fonctionnement du modèle (béton avec 50% de laitier) 225

Tableau 37 – Degré de saturation en fonction de l'humidité relative, calculé par le modèle 228

Tableau 38 - Quantité de chlorures liés, déterminée expérimentalement par extraction de solution porale, en fonction de la teneur initiale en chlorures 243

Tableau 39 - Principales caractéristiques entre le béton étudié et les témoins choisis [San Nicolas, 2011] * la quantité de portlandite est calculée à l'aide d'un modèle [Buffo-Lacarriere, 2007]..... 252

Introduction

Le chapitre 3 a permis de s'assurer de la similitude des indicateurs de durabilité entre des mélanges activés ou non avec des chlorures. Le chapitre 4 a montré que l'on pouvait être relativement confiant vis-à-vis de l'absence de situation de corrosion pour des concentrations en chlorures jusqu'à au moins 0,4%. Ils se retrouvent notamment fixés chimiquement dès le jeune âge du béton dans des hydrates tels que les sels de Friedel. Or, la corrosion éventuelle des armatures est un problème à long terme et il nous a semblé opportun de vérifier de la stabilité du piégeage des ions chlorures, notamment en cas de carbonatation du béton.

En effet, la carbonatation des mélanges à base de laitier est généralement plus importante, principalement à cause de leur teneur plus faible en portlandite. Les chlorures sont donc susceptibles d'être libérés dans la solution porale, lorsque les hydrates auxquels ils se sont liés se carbonatent. Ce faisant, un gradient de concentration ionique pourra se créer et des phénomènes de diffusion pourront se mettre en place afin de tendre vers une répartition homogène dans le matériau. Les chlorures se déplaceront donc de la paroi, lieu originel de la carbonatation, vers le cœur du béton et donc vers une possible armature. L'augmentation trop importante de la concentration en chlorures libres au niveau de l'armature est connue pour être responsable de sa corrosion.

Ce dernier chapitre de résultats s'intéresse donc au devenir des chlorures initialement liés, en cas de carbonatation, et notamment au couplage de ce phénomène avec celui de la diffusion des ions chlorures redevenus libres. Cela permet de vérifier que l'augmentation en chlorures libres ne cause pas de corrosion à l'échelle de la durée de vies des ouvrages.

Il a été choisi de s'intéresser à ces phénomènes par simulations numériques afin de généraliser les résultats obtenus, via une étude paramétrique, et de simuler le comportement de structures réelles soumises à la carbonatation naturelle lente mais sur des durées plus longues. Avant de présenter ces résultats obtenus par modélisation du couplage carbonatation/diffusion des ions chlorures, la stabilité des phases cristallines est étudiée, quant à elle, expérimentalement.

1. Pérennité du piégeage des chlorures : résultats expérimentaux

Dans un premier temps, les résultats de carbonatation sont brièvement rappelés. Puis, dans un second temps, la stabilité des phases cristallines piégeant les chlorures est étudiée par diffraction des rayons X. Il est montré dans cette partie une déstabilisation importante des sels de Friedel, ayant piégés chimiquement une partie des ions chlorures dès les premiers jours de l'hydratation, lors de la carbonatation.

1.1. Rappel sur la carbonatation de mélanges avec laitier activés par les chlorures

La carbonatation des mélanges à base de laitier de haut-fourneau, activés avec des chlorures, est étudiée dans le chapitre 3 – Indicateur de durabilité (partie 7). La Figure 144 rappelle la profondeur de carbonatation expérimentalement obtenue après 3 mois en enceinte à 3% CO₂ sur mortiers activés avec différents teneurs initiales en chlorures. La principale conclusion tirée de cette partie est une similitude de comportement entre 0 et 0,4% de chlorures ajoutés, une légère augmentation de la profondeur de carbonatation à 0,65% Cl⁻, alors que les mélanges activés avec 1% présente, au contraire, une légère baisse de la profondeur de carbonatation.

Par rapport à des mélanges ne contenant pas de laitier de haut-fourneau, les profondeurs de carbonatation sont ici plus importantes, à cause notamment d'une teneur plus faible en portlandite. On peut donc considérer que les profondeurs sont relativement semblables entre elles comparativement à un mélange 100% ciment.

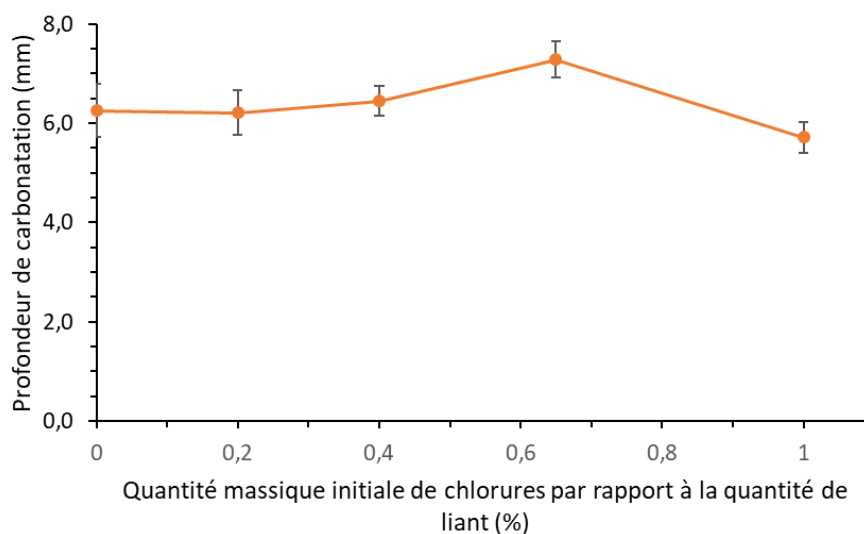


Figure 144 – Profondeur de carbonatation de mortiers activés avec différentes teneurs initiales en chlorures après 3 mois en enceinte de carbonatation à 3% CO₂

1.2. Stabilité des phases cristallines piégeant les chlorures

La stabilité dans le temps des phases cristallines des mélanges non carbonatés a été suivie par DRX et est présentée à la Figure 145. Les essais sont dans ce cas réalisés sur pâtes conservées en boîtes étanches à l'abri de la carbonatation. Deux échéances sont comparées, à 120 jours et 1 an d'hydratation pour deux teneurs initiales en chlorures : 0,4 et 1% Cl⁻ (0,66 et 1,65% NaCl).

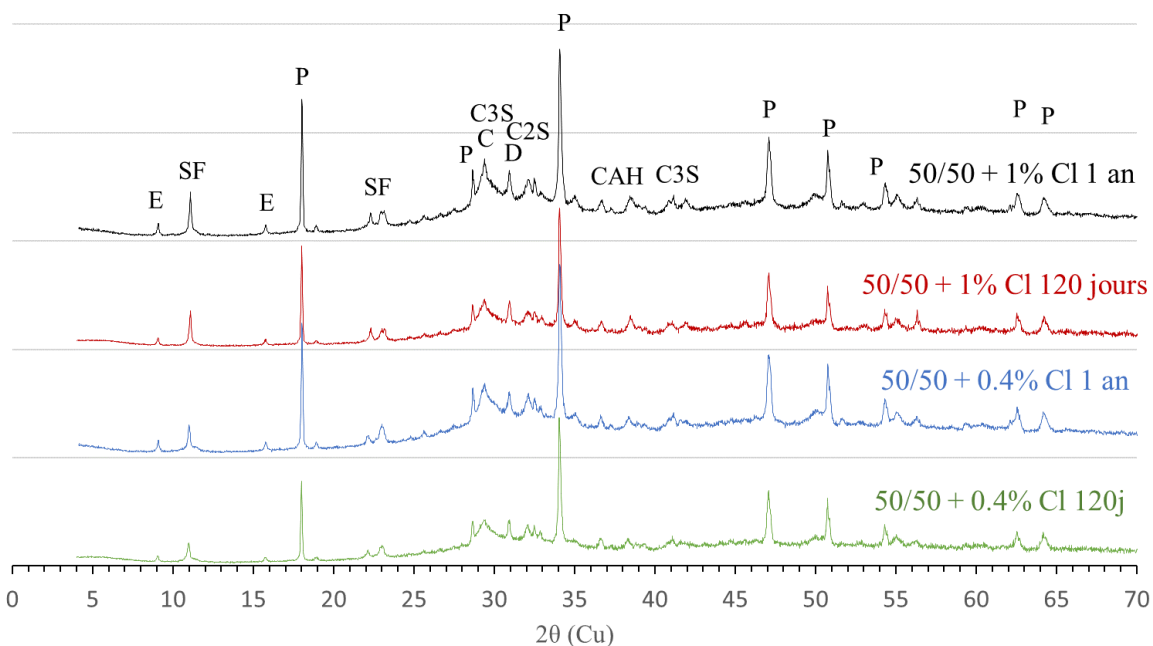


Figure 145 – Diffractogrammes à 120 jours et 1 an d'hydratation sur pâtes contenant 50% de laitier de haut-fourneau et deux teneurs en chlorures 0,4 et 1% (E: ettringite; SF: Sel de Friedel, P: portlandite, D: Dolomite, C: calcite)

On remarque qu'entre les deux échéances, les phases cristallines sont stables avec une augmentation possible de la quantité de C-S-H (bosse amorphe). On note également que le pic caractéristique des sels de Friedel (autour de 11°) est toujours présent au bout de 1 an d'hydratation, dans des conditions de cure évitant les échanges gazeux et donc la carbonatation potentielle.

La même étude est menée mais après carbonatation naturelle de 1 an et accélérée à 3% CO₂ (1 mois) sur les mêmes formules. L'objectif est encore de vérifier la stabilité des phases, mais en prenant en compte cette fois la présence du dioxyde de carbone pouvant carbonater les hydrates. Les résultats sont présentés à la Figure 146.

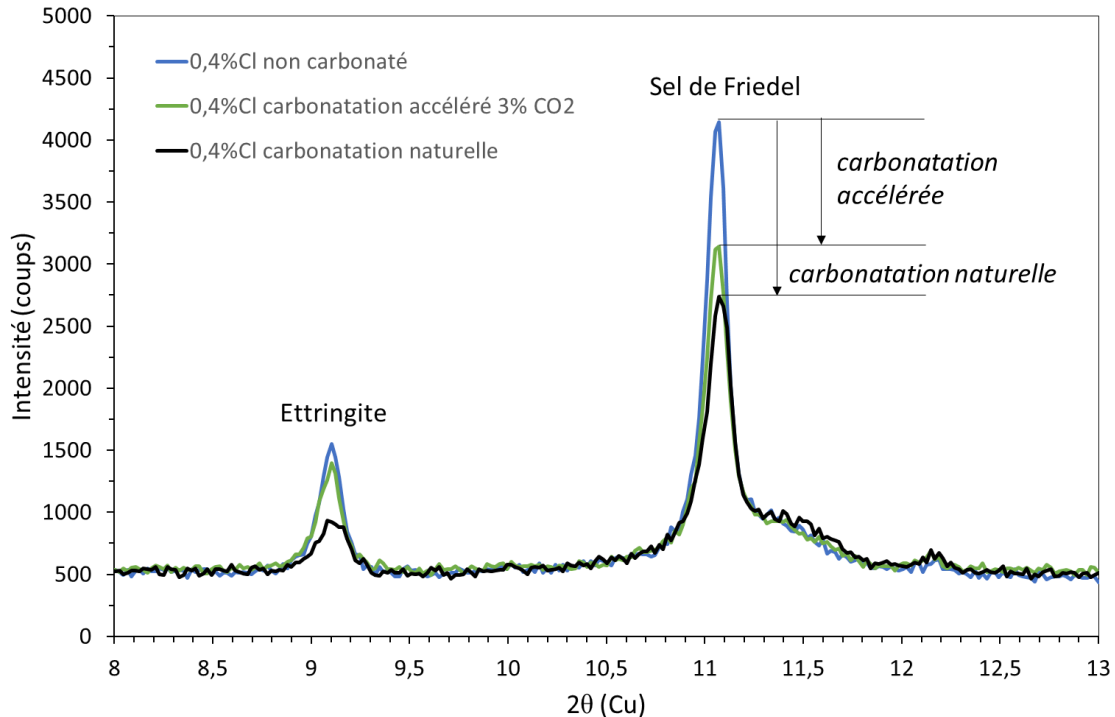


Figure 146 – Diffractogrammes entre 8° et 13° 2θ de pâtes exposées ou non à la carbonatation naturelle (1 an) et accélérée (1 mois)

On remarque une diminution nette de l'intensité des pics correspondant aux sels de Friedel, entre l'échantillon non exposé aux échanges gazeux, et les échantillons exposés à la carbonatation. L'exposition d'un an à une carbonatation naturelle a également conduit à déstabiliser l'ettringite alors que ce phénomène est moins visible en carbonatation accélérée.

1.3 Conséquences de l'instabilité des hydrates à la carbonatation

L'instabilité à la carbonatation des sels de Friedel, principaux hydrates ayant piégé les chlorures lors de l'hydratation, représente un danger pour les armatures, car une augmentation en chlorures libres pourrait entraîner une dépassivation et donc de la corrosion, si les chlorures diffusent trop rapidement après avoir été libérés (création d'un différentiel de concentration entre la zone périphérique carbonatée et la zone interne où sont les armatures ; ce différentiel entraînera la diffusion des chlorures de la zone carbonatée vers la zone saine). Puisque la carbonatation peut provoquer également une dépassivation des armatures (par baisse de pH), il convient donc de déterminer quel phénomène sera le plus susceptible d'être critique :

Cas où la carbonatation est plus rapide que la diffusion des ions chlorures relargués

Dans ce cas de figure, le relargage des chlorures n'entraîne pas de crainte particulière, puisque c'est la baisse du pH par carbonatation qui amènera la dépassivation des aciers. Il convient donc ici de chercher à améliorer le comportement à la carbonatation des bétons avec laitier, ce qui n'est pas l'objet de ce travail.

Cas où la diffusion des ions chlorures relargués est plus rapide que la carbonatation

Ce cas est critique, car la conséquence de la carbonatation est pire que le phénomène en lui-même, puisque plus le béton se carbonatera, plus les chlorures arriveront rapidement par diffusion à l'armature. Il sera donc nécessaire ici de vérifier quel sera l'impact des phénomènes couplés sur la durée de vie de l'ouvrage.

Afin de vérifier quel cas est le plus critique, une étude couplant le phénomène de carbonatation et celui de diffusion des ions chlorures a donc été entreprise au travers de l'utilisation d'un modèle. Il va dans un premier temps être décrit, puis les résultats seront exploités dans la suite de ce chapitre. Cela permettra de suivre spatialement et quantitativement les chlorures dans une paroi de béton soumise à la carbonatation.

2. Modélisation couplée carbonatation/diffusion des ions chlorures

2.1. Présentation du modèle

Le modèle de durabilité utilisé est développé dans les travaux de thèse de Mai-nhu (modèle SDReaM-CRETE) [Mai-nhu, 2013]. Il prend en compte le couplage de la pénétration du CO_2 au sein de la matrice cimentaire et donc les réactions de carbonatation associées, ainsi que la diffusion des ions chlorures. Initialement, le modèle permet de traiter la diffusion de chlorures externes au béton pénétrant progressivement de la paroi vers le cœur du béton. Des choix de modélisation ont notamment été effectués afin de pouvoir considérer une situation de présence de chlorures initiaux uniformément répartis dans le béton. Les choix des conditions initiales et aux limites ainsi que leurs validations sont détaillés dans la partie suivante. Cette dernière présente le fonctionnement général du modèle.

2.1.1. Présentation générale

Le modèle développé par Mai-Nhu est un modèle 1D couplant les diffusions du CO_2 , des carbonates, des ions chlorures et de l'humidité via quatre équations de conservation. Le CO_2 pénétrant dans le béton par gradient entre la pression du CO_2 dans l'air et celle dans la porosité du béton va générer l'apparition de carbonates. Ces derniers vont se combiner avec le calcium présent dans les hydrates pour former de la calcite. Dans le modèle initial, les chlorures proviennent d'une source extérieure. Ils diffusent ensuite dans la porosité. Un développement a ici été effectué pour pouvoir obtenir la re-libération de chlorures par carbonatation des sels de Friedel. L'humidité est un facteur clé de tous les phénomènes cités précédemment, régulant ou annulant leurs apparitions. Sa gestion est réalisée par diffusion et par convection gazeuse.

Le modèle permet de simuler une paroi d'épaisseur variable, que l'on a fixé dans le cadre de cette étude à 10cm. Par simulations numériques, on peut à la fois faire progresser le CO_2 au sein du béton, tout en le faisant réagir avec les hydrates rencontrés. On peut ainsi par exemple carbonater les sels de Friedel et ainsi libérer les chlorures

initialement fixés. Ce modèle inclut également une partie sur les transferts d'espèces chimiques et notamment les chlorures libres. Un schéma explicatif du modèle est présenté en Figure 147. La présence d'une armature n'est pas directement implémentée dans le modèle mais on considèrera dans la suite de ce chapitre qu'elle se situe à 3 cm d'enrobage et des observations seront faites à cette profondeur pour déterminer la probabilité de corrosion.

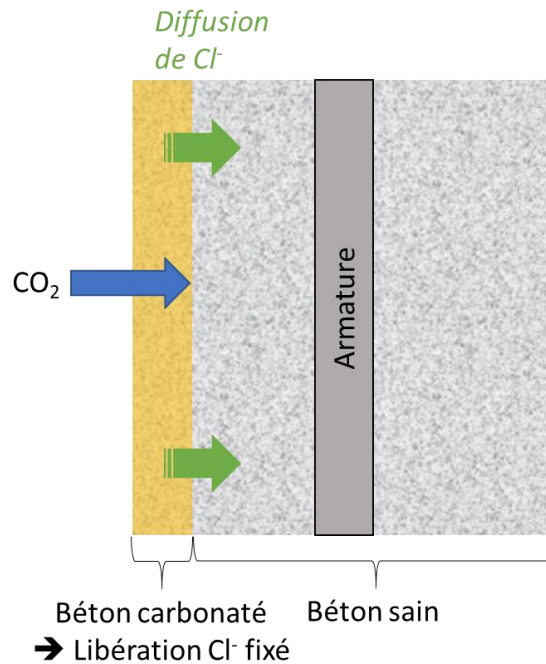


Figure 147 - Schéma des phénomènes étudiés à l'aide du modèle

2.1.2. Mouvement d'eau dans le béton

Tout d'abord, l'humidité relative a une grande influence sur la pénétration des espèces agressives dans la matrice cimentaire. Sa prise en compte est donc un élément clé de la modélisation de la durabilité des bétons. Dans son modèle, Mai-Nhu utilise l'équation 46 pour décrire les mouvements d'eau dans le béton. Le terme capacitif dépend notamment de la porosité φ et d'une courbe de sorption-désorption pour le passage de l'humidité relative h au degré de saturation S_r . L'hystérésis n'est ici pas prise en compte. Les termes diffusifs et convectifs permettent la propagation de l'eau dans la profondeur du matériau par la phase liquide et gazeuse. Une source d'eau est possible via le relargage obtenu lors de la carbonatation de la portlandite mais elle n'a que peu d'impact sur les résultats globaux.

$$\begin{aligned} & \left[P_1 \cdot \varphi \cdot \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{p_{vsat} \cdot M_{H_2O}}{RT} \cdot \varphi \cdot \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} \\ & \left[P_1 \cdot \varphi \cdot \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{p_{vsat} \cdot M_{H_2O}}{RT} \cdot \varphi \cdot \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} \\ = & \operatorname{div} \left(\rho_1^2 \frac{k_1}{\eta_l} \cdot k_{rl} \cdot \frac{RT}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \vec{\operatorname{grad}} h + \beta_{H_2O} \frac{M_{H_2O}}{RT} \cdot p_{vsat} \cdot R_d \cdot D \cdot \vec{\operatorname{grad}} h \right) + \beta_{H_2O} \end{aligned} \quad \text{Eq. 46}$$

Où :

- S_r est de degré de saturation relié à l'isotherme de sorption, qui dépend de l'humidité relative de l'environnement ;
- h l'humidité relative ;
- φ la porosité du béton ;
- p_{vsat} , la pression de vapeur saturante ;
- M_{H_2O} , la masse molaire de l'eau (18,02 g/mol) ;
- R la constante des gaz parfaits (8,314 J . mol⁻¹ . K⁻¹) ;
- T la température en Kelvin ;
- ρ_1 la masse volumique de l'eau en kg/m³ ;
- k_1 la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide en m² ;
- η_l la viscosité dynamique de l'eau en kg.m⁻¹.s⁻¹ ;
- D le coefficient de diffusion de l'espèce considéré en m².s⁻¹ ;
- $\beta_{H_2O} = - \frac{\partial [CH]}{\partial t} \cdot M_{H_2O}$ Eq. 47

L'équation. 47 représente la quantité d'eau libérée lors de la carbonatation de la portlandite. Il s'agit d'un terme source. Le modèle ne prend pas en compte l'eau libérée par les autres hydrates de la matrice cimentaire, comme l'ettringite et les AFm (perspective d'amélioration). Par ailleurs, l'eau relarguée par les C-S-H est négligeable voire inexistante devant l'eau libérée par la portlandite lors de la carbonatation du béton [Morandea, 2013].

- R_d représente la résistance à la diffusion dans un milieu partiellement saturé [Thiery, 2005]. (Eq. 48).

$$R_d = \varphi^{2.74} \cdot (1 - S_r)^{4.20} \quad \text{Eq. 48}$$

- k_{rl} représente la perméabilité relative à l'eau liquide, qui est estimée à partir du modèle de Mualem et des équations de Van Genuchten [Mualem, 1976 ; Van Genuchten, 1980].

2.1.3. Pénétration du CO₂ dans la matrice cimentaire

La pénétration du CO₂ dans la matrice cimentaire est gérée par des équations de conservation de masse. Le modèle considère deux phénomènes : le transport du dioxyde de carbone sous forme gazeuse et sa transformation en ions carbonates (équation 49).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varphi \cdot (1 - S_r) \cdot \frac{P_{CO_2}}{RT} \right) = -\text{div} \overrightarrow{\Phi_{CO_2}} - \beta_{CO_3^{2-}} \quad \text{Eq. 49}$$

Avec :

- $\overrightarrow{\Phi_{CO_2}}$ le flux de dioxyde de carbone considéré comme uniquement diffusif dans le cadre de cette étude et régi par la loi de Fick (Eq. 50).

$$\overrightarrow{\Phi_{CO_2}} = -D_{CO_2} \cdot R_d \cdot \text{grad} \frac{P_{CO_2}}{RT} \quad \text{Eq. 50}$$

- $\beta_{CO_3^{2-}}$ représentant la vitesse de formation des ions carbonate (Eq. 51) correspondant à la différence entre la quantité maximale d'ions carbonates qu'il est possible de former $[CO_3^{2-}]_{eq}$ (dépendant du taux de CO₂ de l'air, du pH de la solution et de constantes d'équilibres des réactions de dissolution du CO₂ dans l'eau, de formation de HCO₃⁻ et de CO₃²⁻) et la quantité de carbonates déjà formés.

$$\beta_{CO_3^{2-}} = \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} \cdot ([CO_3^{2-}]_{eq} - [CO_3^{2-}]) \quad \text{Eq. 51}$$

De plus, le transport des ions carbonates est également exprimé par une équation de conservation de la masse (Eq. 52).

$$\varphi \cdot S_r \cdot \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial t} = -\text{div}(\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}}) - \beta_{CaCO_3} + \beta_{CO_3^{2-}} \quad \text{Eq. 52}$$

Où $\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}}$ est le flux des ions carbonates qui est exprimé comme la somme d'un flux diffusif et d'un flux convectif (Eq. 53).

$$\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}} = -D_{CO_3^{2-}(S_r=1)} \cdot S_r^6 \cdot \text{grad}[CO_3^{2-}] + \overrightarrow{v_{water}} \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq. 53}$$

Dans l'équation 52, β_{CaCO_3} représente la formation de calcite lors de la progression du front de carbonatation. La quantité de calcite formée correspond à la consommation du calcium des hydrates de la matrice cimentaire : portlandite, ettringite, AFm, sels de Friedel et C-S-H (Eq. 54). Les C-S-H se carbonatent moins vite que les autres hydrates de la matrice cimentaire [Hyvert, 2009]. Cet élément est pris en compte par le coefficient n (égal à 1,5) permettant de carbonater plus lentement ces hydrates.

$$\beta_{CaCO_3} = \frac{1}{\tau_2} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot ([Ca_{(CH)}] + [Ca_{(AFt)}] + [Ca_{(AFm)}] + [Ca_{(FS)}]) + \frac{1}{\tau_2} \cdot [CO_3^{2-}]^n \cdot [Ca_{(C-S-H)}] \quad \text{Eq. 54}$$

2.1.4. Diffusion des ions chlorures dans la matrice cimentaire

Equation de diffusion

En parallèle du phénomène de carbonatation, le modèle calcule également la diffusion des ions chlorures dans le béton. Elle est exprimée avec une équation de conservation de la masse (Eq. 55). Cette équation inclut un flux d'ions chlorures $\overrightarrow{\phi_{Cl^-}}$ ainsi que deux termes puits et un terme source. Cette équation signifie qu'à un instant t donné, la concentration en chlorures correspond aux ions chlorures qui se déplacent, moins ceux fixés physiquement sur les C-S-H et chimiquement dans les sels de Friedel, plus les chlorures libérés par les sels de Friedel éventuellement carbonatés.

$$\frac{\partial(\varphi \cdot S_r \cdot [Cl^-])}{\partial t} = -\text{div}(\overrightarrow{\phi_{Cl^-}}) - \beta_{C-S-H} - \beta_{FS} + \beta_{FS}^{Carbo} \quad \text{Eq. 55}$$

Avec le flux d'ions chlorures ($\overrightarrow{\phi_{Cl^-}}$) exprimé, comme pour les ions carbonates, par la somme d'un flux diffusif et d'un flux convectif (Eq. 56).

$$\overrightarrow{\phi_{Cl^-}} = -D_{Cl^-(S_r=1)} \cdot S_r^6 \cdot \overrightarrow{\text{grad}}[Cl^-] + \overrightarrow{v_{water}} \cdot [Cl^-] \quad \text{Eq. 56}$$

Dans le cadre de nos travaux, les chlorures sont ajoutés initialement et, d'après les observations faites en DRX (chapitre 4 section 2.4.1), il n'y a pas d'AFm dans les matrices étudiées au profit de la formation directe de sels de Friedel. Le terme puit β_{SF} est donc toujours égal à 0 dans le cadre de cette étude.

Fixation des ions chlorures :

Le modèle considère la fixation physique (piégeage dans les feuillets de C-S-H) et la fixation chimique (formation de sels de Friedel par réaction avec les AFm) [Mai-nhu, 2013]. Le calcul de la quantité d'ions chlorures fixés se fait en s'appuyant sur les résultats de Hirao et al. [Hirao, 2005], dont les travaux portent sur des isothermes de fixation spécifique aux C-S-H et aux sels de Friedel (Figure 148). Ils ont été définis à partir de synthèses de phases pures, qui leurs ont permis de définir une équation de fixation globale (Eq. 57), vérifié par des résultats expérimentaux d'une précédente étude.

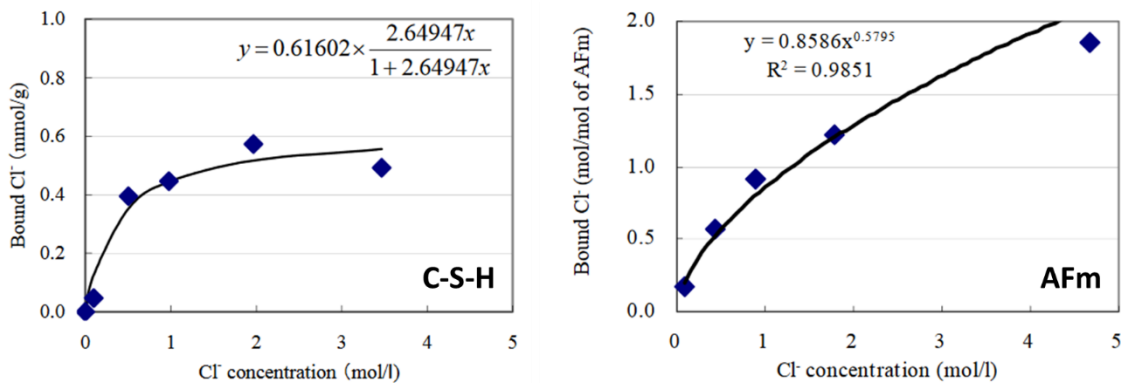


Figure 148 -Isotherme de fixation des chlorures par les C-S-H (à gauche) et les sels de Friedel (à droite) [Hirao, 2005]

$$C_b = 0,616 \frac{2,65C_f}{1 + 2,65C_f} \times \frac{\%CSH}{100} + 1,38C_f^{0,58} \times \frac{\%AFm}{100} \quad \text{Eq. 57}$$

Avec,

- C_b la quantité de chlorures fixés par les hydrates (en mmol/g)
- C_f la quantité de chlorures libres dans la solution porale (en mol/L)
- $\%CSH$ et $\%AFm$ sont respectivement les proportions massiques de ces phases

La répartition des chlorures fixés est donc fonction de la concentration en chlorures de la solution porale (Figure 149). Cet aspect est également présenté dans le cadre de nos travaux (Chapitre 4 section 2.4.1).

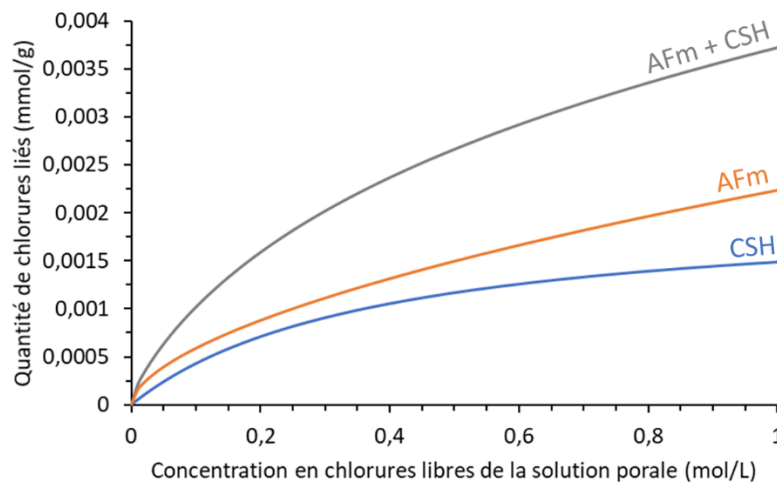


Figure 149 - Quantité de chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres de la solution porale, basé sur le modèle de Hirao et al. 2005

L'équation de Hirao *et al.* a permis de définir des coefficients de partage entre la fixation chimique des chlorures par les sels de Friedel et la fixation physique par les C-S-H (Figure 150). Ces coefficients sont dépendants de la concentration en ions chlorures et il a été choisi sur cette représentation de se limiter à la plage de concentrations étudiées (entre 0 et 1 mol/L). Les concentrations initiales en chlorures des bétons étudiés au chapitre 3 (370kg de liant à E/C=0,45) sont précisées. Ces bétons sont également étudiés dans ce chapitre pour vérifier des situations réelles basées sur des données expérimentales.

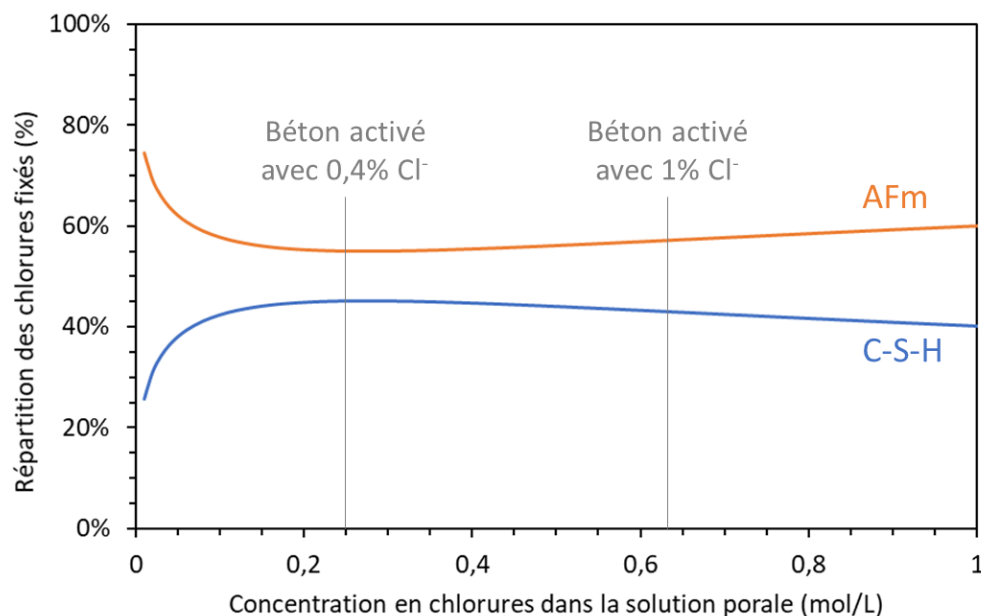


Figure 150 - répartition des chlorures fixés entre les C-S-H et les AFm basé sur les travaux de Hirao [Hirao et al., 2005] Les concentrations initiales en chlorures des bétons à 370kg de liant et E/C=0,45 activés par 0,4% et 1% Cl sont indiquées.

Entre 0,1M et 1M, soit dans la plage contenant les concentrations des activations étudiées, la répartition des chlorures fixés se fait à 60% dans les sels de Friedel et à 40% dans les C-S-H. Cette répartition est également trouvée dans la littérature [Beaudoin et Ramachadran, 1990 et Blunk, Gunkel et Smolczyk, 1986 cité par Saillio, 2012] qui estiment à près de 40% la quantité de chlorures liés physiquement. Florea et Brouwers, sur des coefficients calculés, ont trouvé un coefficient légèrement différent à 40% pour la fixation chimique dans les sels de Friedel et à 60% pour les C-S-H. Enfin, d'autres auteurs ont déterminé ces coefficients où la fixation chimique par les sels de Friedel constitue une part réduite de la fixation [Lambert, Page et Short, 1985 cité par Saillio]. Dans ces études les concentrations retenues pour déterminer ces coefficients sont importantes (>1,5M) et la proportion de C-S-H par rapport au AFm est également plus importante. Bien que les AFm fixent plus de chlorures, si la quantité massique est réduite, alors la fixation par les C-S-H reste prépondérante et peut représenter des valeurs supérieures à 80%.

Enfin, il faut noter que le modèle de Mai-nhu considère que les C-S-H carbonatés ne peuvent plus fixer de chlorures mais qu'ils ne relarguent pas pour autant les chlorures fixés avant carbonatation. Cet aspect est en accord avec les résultats obtenus par Wang dans ses travaux [Wang,2012]. Il a réalisé des essais de carbonatation accélérée (10% de CO₂, HR=53,5% pendant 14 jours) sur des bétons à porosité élevée (230kg de liant, E/C=0,84, porosité de 16%). Ces bétons ont ensuite été exposés à une solution de NaCl à 30g/L (diffusion). Les profils des chlorures libres et totaux ont été comparés à ceux obtenus sur bétons non carbonatés. Wang n'observe pas de différence entre les quantités de chlorures libres et de chlorures totaux, mesurés sur les éprouvettes carbonatées, alors que celles qui ne sont pas carbonatées présentent un écart imputable à la fixation des chlorures.

2.1.5. Estimation du pH de la solution porale

Le modèle de Mai-nhu permet également d'estimer le pH à partir des conditions d'électroneutralité de la solution interstitielle du béton, en considérant les principaux ions en présence (Ca^{2+} , HO^- , H_3O^+ , Cl^- et CO_3^{2-}) (Eq. 58). Les alcalins ne sont toutefois pas pris en compte ce qui peut conduire à des valeurs de pH potentiellement sous-estimées Cette valeur estimée traduit essentiellement des différences relatives de pH permettant de déterminer des zones où le pH est relativement élevé, d'autres où il est plus faible.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq. 58}$$

Le pH est ensuite déterminé à l'aide de la concentration en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. La valeur centrale de virage du pH permet d'estimer la profondeur de carbonatation. Les variations des quantités de portlandite carbonatée et de calcite formée sont également regardées pour confirmer la profondeur de carbonatation, d'après les travaux de Drouet (Figure 151). Il est montré la corrélation entre le pH, la zone de virage de la phénolphthaléine et les quantités de portlandite et calcite [Drouet, 2010].

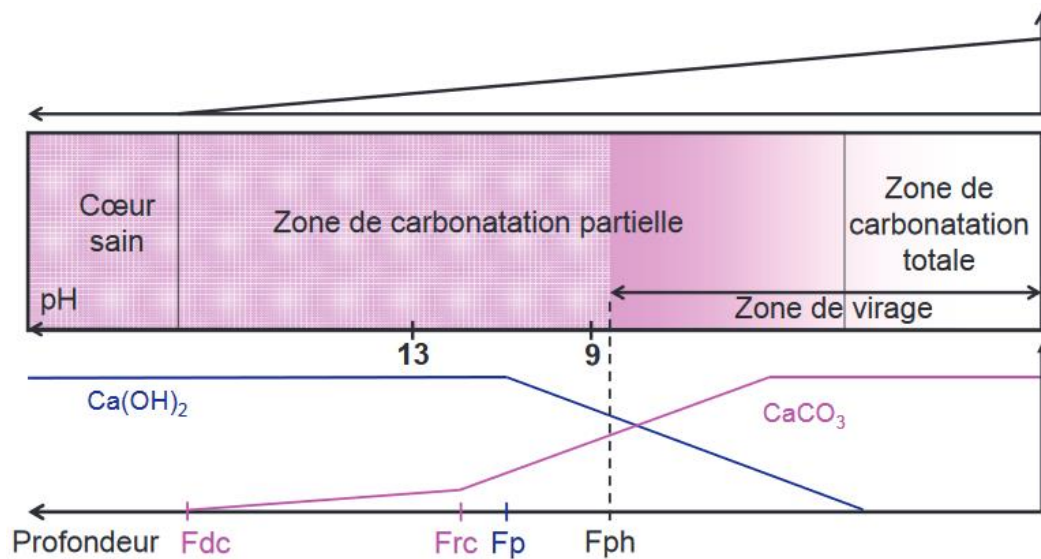


Figure 151 - Profil de carbonatation - corrélation entre la zone de virage de la phénolphthaléine, le pH et les quantités de calcite et portlandite déterminées par DRX [Drouet, 2010]

2.2. Choix pour l'utilisation du modèle et paramètres matériau

2.2.1. Choix de modélisation

Le modèle considère deux aspects que nous avons adaptés afin qu'ils correspondent davantage à la réalité de la situation d'étude. Il s'agit de la diminution de la porosité liée à la carbonatation ainsi que la présence de chlorures initiaux amenés par l'activation.

Porosité

La carbonatation a pour effet de diminuer la porosité du béton [Thierry, 2005 ; Vu, 2011]. Celle-ci a un impact sur les phénomènes de transfert et le modèle intègre initialement son évolution. Toutefois, il a été choisi ici de la maintenir fixe au cours du temps. En effet, le modèle considère une baisse de la porosité maximale de 7%, en valeur absolue, entre la partie non carbonatée et la partie qui l'est. Ce pourcentage est validé expérimentalement sur béton à porosité élevée. En effet, la formation de calcite ayant un volume plus important que les hydrates dissous, cela conduit à boucher petit à petit la porosité et donc ralentir également la progression de la carbonatation. Cependant, pour des bétons avec une porosité initiale autour de 12%, comme c'est le cas dans notre étude, il semble difficilement envisageable d'arriver à une porosité de 5%. De plus, en l'état, le modèle ne tient pas compte de la variation du degré de saturation lorsque seule la porosité évolue. Conscient de ces constats, le choix de bloquer la porosité à sa valeur initiale a été pris en sachant qu'il entraîne vraisemblablement une possible surestimation de la profondeur de carbonatation.

Prise en compte des chlorures liés à l'activation et vérification du principe de conservation de la masse

Afin de considérer un point de départ de simulation où les chlorures sont uniformément répartis, une condition initiale a été ajoutée au modèle afin d'en tenir compte dès le début. Le modèle existant fonctionne en prenant en compte la présence de chlorures extérieurs qui diffusent depuis la paroi vers le cœur du béton par l'utilisation d'une condition aux limites fixant la concentration en chlorures extérieurs. Pour considérer un système activé une condition initiale a été ajoutée. Elle permet de définir une concentration en chlorures répartis de façon homogène dans tout le béton. De ce fait, il a été vérifié que les chlorures ne pouvaient pas « sortir » de l'éprouvette, par équilibre de concentration avec le milieu extérieur (ne contenant pas de chlorures). Le fonctionnement du modèle a ensuite été vérifié et notamment que la masse de chlorures totaux était bien conservée en effectuant une **simulation simplifiée par blocage de la diffusion des ions chlorures**. En effet, avec la diffusion, il est possible de retrouver en un point local plus de chlorures qu'initialement ajoutés, à cause justement de la diffusion.

Il a ainsi pu être vérifié dans cette simulation simplifiée que la quantité de chlorures reste bien égale au cours du temps (Figure 152). La concentration initiale en chlorures est choisie arbitrairement égale à 1200 mol/m^3 de solution. De plus, dans cet exemple, 100% des chlorures initiaux sont fixés dans les sels de Friedel. Lors de l'avancement dans le temps la carbonatation progresse dans l'épaisseur du béton. En carbonatant les sels de Friedel, ceux-ci relarguent les chlorures qu'ils fixaient dans la solution porale. Les chlorures ainsi libérés peuvent être fixés par les C-S-H tant qu'ils ne sont pas eux-mêmes carbonatés. Par ailleurs, comme précisé précédemment, les chlorures fixés physiquement

dans les C-S-H ne sont pas libérés lors de leur carbonatation. La somme des chlorures liés aux sels de Friedel et aux CSH et des chlorures libres est toujours égale à la quantité initiale ajoutée. Il y a donc bien conservation de la quantité de chlorures.

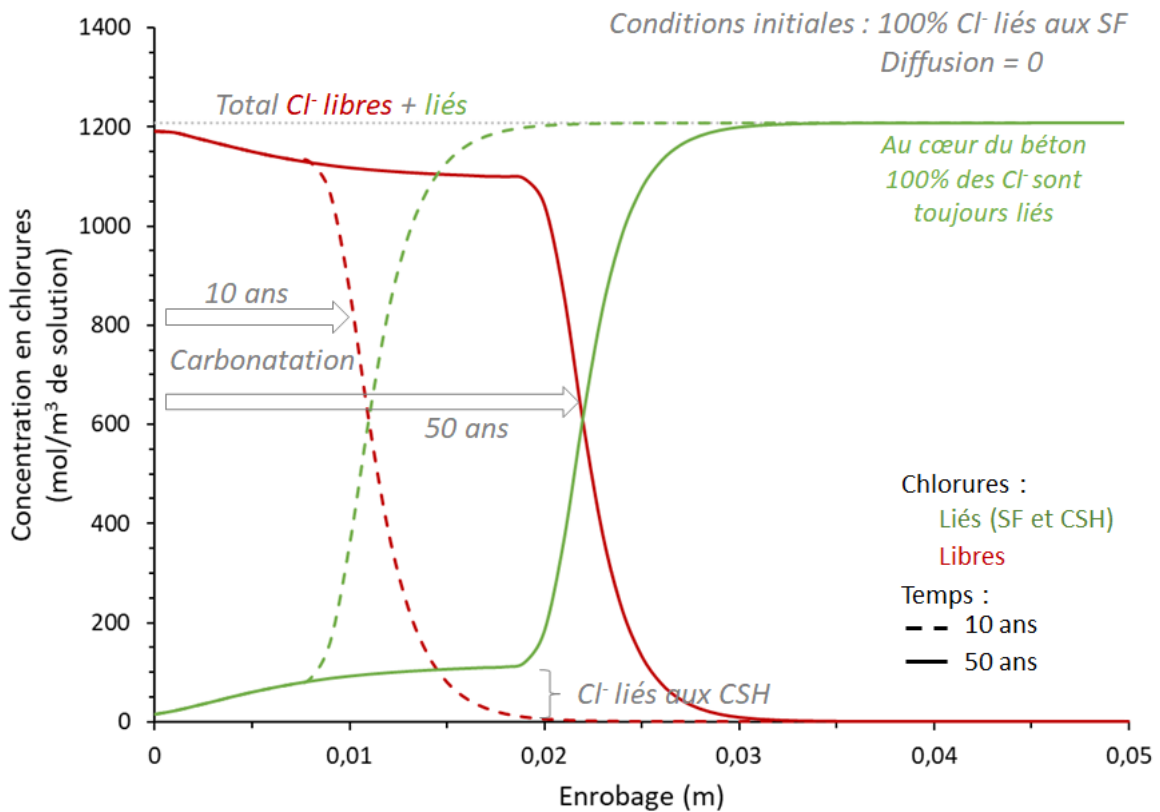


Figure 152 - Evolution de la répartition des chlorures en fonction de la profondeur d'épaisseur du béton à 10 et 50 ans (100% des chlorures sont liés aux sels de Friedel initialement et la diffusion des chlorures est nulle)

La figure précédente présente les résultats en fonction de la profondeur d'enrobage. Si l'on regarde ces résultats à une profondeur fixe (toujours avec une modélisation simplifiée où la diffusion est nulle), comme par exemple à 1,5cm (Figure 153), on obtient un bilan de répartition des chlorures et cela permet de définir 3 zones correspondant aux 3 lieux possibles où peuvent se trouver les chlorures dans ce modèle, lors de l'évolution de la carbonatation : liés aux sels de Friedel, adsorbés en surface des C-S-H ou alors libres au sein de la solution interstitielle. Les conditions initiales sont identiques à la simulation précédente : 100% des chlorures sont liés aux sels de Friedel et il y a toujours absence de diffusion. On remarque que, progressivement, la quantité de chlorures liés aux sels de Friedel diminue et les chlorures se retrouvent libérés dans la solution porale. Une faible quantité de ces chlorures se refixent physiquement sur les C-S-H. Cette fixation n'est pas importante car seuls les C-S-H non carbonatés peuvent refixer des chlorures. Après 30 ans, à cette profondeur d'enrobage et ces conditions d'essai, la quasi-totalité des sels de Friedel a libéré les chlorures fixés initialement.

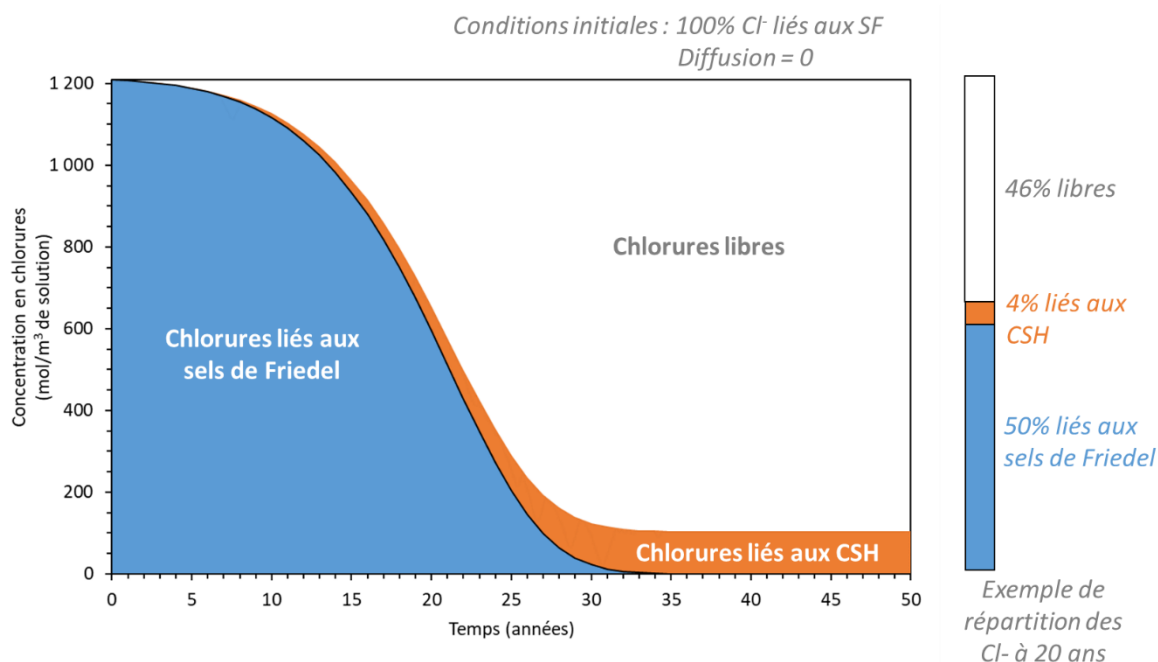


Figure 153 - Evolution temporelle de la répartition des chlorures pendant la carbonatation, à une profondeur d'enrobage de 1,5cm (100% des chlorures sont liés aux sels de Friedel initialement et la diffusion des chlorures est nulle)

2.2.2. Paramètres d'entrée

Le Tableau 36 rassemble les principaux paramètres matériaux pour un béton 50% laitier de haut fourneau / 50% CEM I. La formule de béton utilisée lors de ces simulations correspond à celle utilisée dans le cadre de cette thèse et dont les indicateurs de durabilité sont présentés au chapitre 1. L'ensemble des paramètres d'entrée du modèle sont présentés en annexe D. L'épaisseur de la paroi a été fixée, dans le cadre de ces travaux à 10cm.

Les quantités d'hydrates sont déterminées à l'aide d'un modèle issu de la littérature [Buffo-Lacarrière, 2007 ; Kolani, 2012] non présenté ici. Les valeurs en gras précisent les données provenant des travaux expérimentaux développés dans le cadre de notre étude (certaines valeurs définies dans ce tableau peuvent faire l'objet d'une variation dans les parties suivantes, ce qui sera précisé le cas échéant, notamment lors de l'étude portant sur d'autres types de béton).

Tableau 36 -Principaux paramètres matériaux utilisés dans le fonctionnement du modèle (béton avec 50% de laitier)

Paramètres	Valeurs	Unités	Références
Quantité d'AFt initiale	203,64	mol/m ³ de béton	[Buffo-Lacarrière et al., 2007]
Quantité de Portlandite	387,62	mol/m ³ de béton	
Quantité de C-S-H	2004,56	mol/m ³ de béton	
Rapport C/S	1,32	-	[Taylor, Richardson, Brydson, 2010]
Rapport Eau efficace / liant	0,45	-	Ces travaux (Chapitre 3)
Quantité de ciment	370	kg/m ³ de béton	
Quantité initiale de chlorures libres	<i>Variable</i>	mol/m ³ de solution	Ces travaux (Chapitre 4)
Quantité initiale de Cl ⁻ adsorbés sur les C-S-H	<i>Variable</i>	mol/m ³ de solution	[Hirao et al., 2005]
Quantité initiale de Cl ⁻ liés aux sels de Friedel	<i>Variable</i>	mol/m ³ de béton	
Humidité relative initiale	<i>Variable</i>	%	Données météo www.weatheronline.co.uk
Porosité accessible à l'eau	12	%	Ces travaux (Chapitre 3)
Coefficient de diffusion des chlorures	1	x10 ⁻¹² m ² /s	

2.3. Stratégie d'analyses

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur des bétons à base de 50% de laitier et 50% de CEM I activés par différents teneurs en chlorures. Le but est de mieux appréhender la diffusion des chlorures libérés lors de la carbonatation, afin de déterminer s'il peut exister un risque de corrosion provoquée par la diffusion de ces chlorures jusqu'à une armature. Pour ce faire, une étude portant sur les principaux leviers agissant sur la diffusion est entreprise :

(a) Détermination de l'impact de l'**humidité relative** sur la carbonatation pour permettre de bien comprendre l'importance de ce paramètre. En effet, l'eau a un double rôle : elle accélère la diffusion des espèces en solution (dont les chlorures, qui diffusent mieux en milieu saturé) mais ralentit la carbonatation (Figure 154). En effet, la carbonatation est plus importante en milieu partiellement saturé (le CO₂ diffuse plus facilement en phase gazeuse, mais la réaction de carbonatation se passe en phase aqueuse), alors que les ions chlorures ont besoin uniquement d'une phase aqueuse pour se déplacer. Cette étude est faite en considérant une situation où 100% des chlorures ajoutés initialement se retrouvent liés dans les sels de Friedel. Ce cas est bien entendu purement didactique et n'est pas rencontré physiquement. Il permet de comprendre la diffusion des chlorures libérés lors de la carbonatation en simplifiant la situation. Enfin, l'étude sur l'humidité relative porte également sur les cycles hydriques en utilisant les humidités relatives annuelles réelles de deux lieux différents (Toulouse et Dublin).

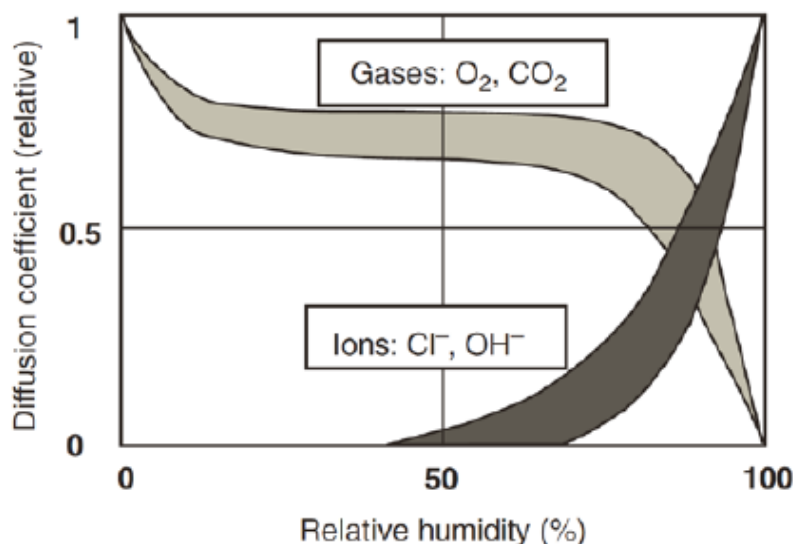


Figure 154 - Coefficient de diffusion relatif en fonction de HR
[Hunkeler 2005 cité par Silva 2013]

(b) Détermination de l'impact de la **teneur initiale en chlorures** sur la diffusion, en associant les concentrations déterminées à une profondeur d'enrobage de 3cm à une probabilité de dépassivation des armatures et donc une initiation possible de la corrosion. Cela permettra d'associer une durée de vie en fonction de la carbonatation et de la corrosion potentielle. Cette étude est faite de façon plus concrète, en considérant une répartition des chlorures telle que physiquement étudiée au Chapitre 4. Les chlorures initialement ajoutés se retrouvent donc en partie libres et en partie liés. Une étude montrant les différences sur la répartition des chlorures liés entre sels de Friedel et C-S-H sera également faite au sein de cette partie.

(c) Détermination de l'impact du **type de béton** afin de vérifier qu'à différents niveaux de performance (béton de bâtiment / béton d'ouvrage d'art) ainsi qu'à différentes compositions (avec et sans laitier), la présence de différences ou non par rapport à la carbonatation et à la diffusion des ions chlorures. Il a été choisi de comparer les bétons de cette étude (Chapitre 3) à des bétons de bâtiment C25/30 XF1, issus de la littérature [San Nicolas, 2011], appartenant donc à la classe la plus courante en France. Cet ensemble de bétons étudiés possède des propriétés différentes et notamment leur porosité, leur coefficient de diffusion aux chlorures ainsi que leur quantité de Portlandite. La porosité et le coefficient de diffusion aux ions chlorures agissent sur la diffusion alors qu'une quantité de Portlandite supérieure ralentit la progression carbonatation. La teneur en portlandite est étudiée par l'utilisation d'une référence 100% CEM I. Les données sur ces bétons sont issues de la littérature [San Nicolas, 2011], mais les essais ont été effectués au sein du même laboratoire.

3. Résultats des simulations numériques

3.1. Impact de l'humidité relative sur la profondeur de carbonatation et la diffusion des chlorures

Afin de pleinement comprendre l'impact de l'humidité relative sur la carbonatation d'une part, et la diffusion des ions chlorures d'autre part, une situation simplifiée est étudiée. Ainsi, il est considéré un béton d'ouvrage d'art 50/50 CEM I/laitier avec une porosité de 12%, tel que les bétons coulés au chapitre 3, activé avec 0,4% de chlorures initiaux (équivalent à 0,66% NaCl). Uniquement dans le cadre de la première partie de cette étude, ces chlorures sont considérés comme étant initialement entièrement fixés dans les sels de Friedel. Ainsi à $t=0$, il n'y a aucun chlorure libre dans la solution interstitielle. Cette hypothèse est fautive car, comme cela a été montré par les extractions de solutions porales au chapitre 4, les chlorures se répartissent toujours entre une fixation dans les hydrates et sous forme libres dans la solution porale. Mais, cette situation didactique considère que les chlorures libres mesurés, qui peuvent alors diffuser, sont uniquement issus de la carbonatation de sels de Friedel. De plus, comme cela sera explicité par la suite (section 3.2.2.), le fait de considérer qu'une partie des chlorures est initialement dans la solution porale ne fait que translater les résultats. Enfin, en se basant sur les données météorologiques réelles, des cycles d'humidité relative sont réalisés pour vérifier cet impact sur la carbonatation et la diffusion.

3.1.1. Choix des valeurs d'humidité relative et notion de degré de saturation

Le modèle est développé pour fonctionner à des humidités relatives comprises entre 55% et 95%. Les essais sont donc faits entre ces deux bornes. La variation d'humidité relative entraîne une modification de la valeur du degré de saturation. Le Tableau 37 et la Figure 155 détaillent les degrés de saturation obtenus numériquement en fonction des valeurs d'humidité relative étudiée. Ces valeurs calculées sont calées sur des isothermes de sorption/désorption déterminés expérimentalement [Mai-nhu, 2013]. Ils ont été déterminés pour différents types de béton y compris une formule 60/40 CEM I/laitier. L'étude de Mai-nhu a montré que les résultats étaient semblables entre les différents bétons étudiés. Le degré de saturation ainsi que la porosité sont nécessaires pour exprimer les concentrations des chlorures liés aux sels de Friedel, initialement mesuré en mol/m^3 de béton, en mol/m^3 de solution porale. Ce calcul est fait afin de pouvoir comparer les quantités de chlorures libres et celle de chlorures fixés.

On remarque que la variation du degré de saturation n'est pas linéaire et qu'il évolue de façon plus importante entre 55% et 65% et 85% et 95% mais plus lentement entre 65% et 85%.

Tableau 37 – Degré de saturation en fonction de l'humidité relative, calculé par le modèle

Humidité relative (%)	55	65	75	85	95
Degré de saturation (Sr)	0,62	0,72	0,76	0,80	0,89

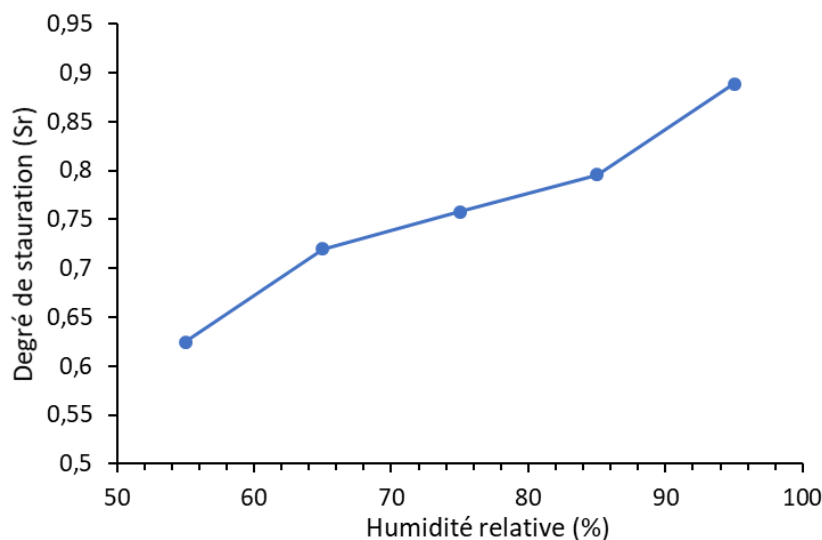


Figure 155 - Degré de saturation en fonction de l'humidité relative sur béton obtenu numériquement d'après des essais expérimentaux réalisés par Mai-nhu en 2013

La Figure 156 et la Figure 157 schématisent l'impact de la porosité et du degré de saturation sur les concentrations en chlorures libres. L'exemple pris dans ces schématisations est une quantité molaire identique de chlorures dans un béton avec soit une porosité identique avec un degré de saturation différent (Figure 156), ou alors avec une porosité différente mais avec un même degré de saturation (Figure 157).

Ces schémas illustrent qu'une augmentation de l'humidité relative entraîne une hausse du degré de saturation et donc une diminution de la concentration en chlorures libres. De la même façon, pour une quantité molaire de chlorures donnée et pour un degré de saturation identique, un béton avec une porosité plus grande présentera une concentration en chlorures plus faible.

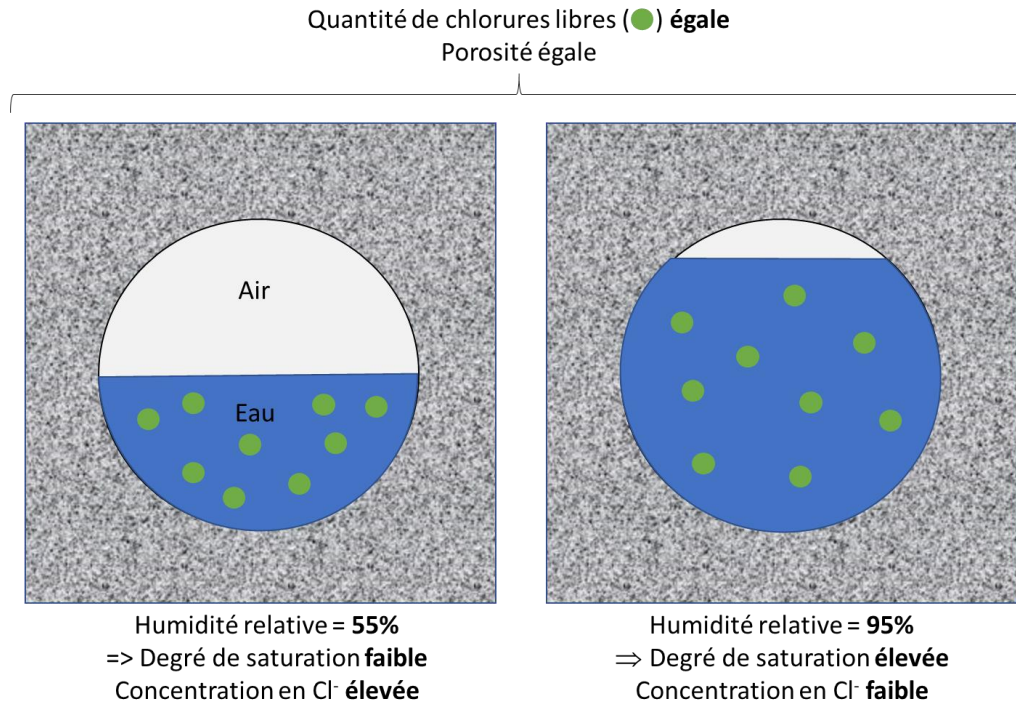


Figure 156 – Schéma de l'impact de la variation du degré de saturation sur la concentration en chlorures libres

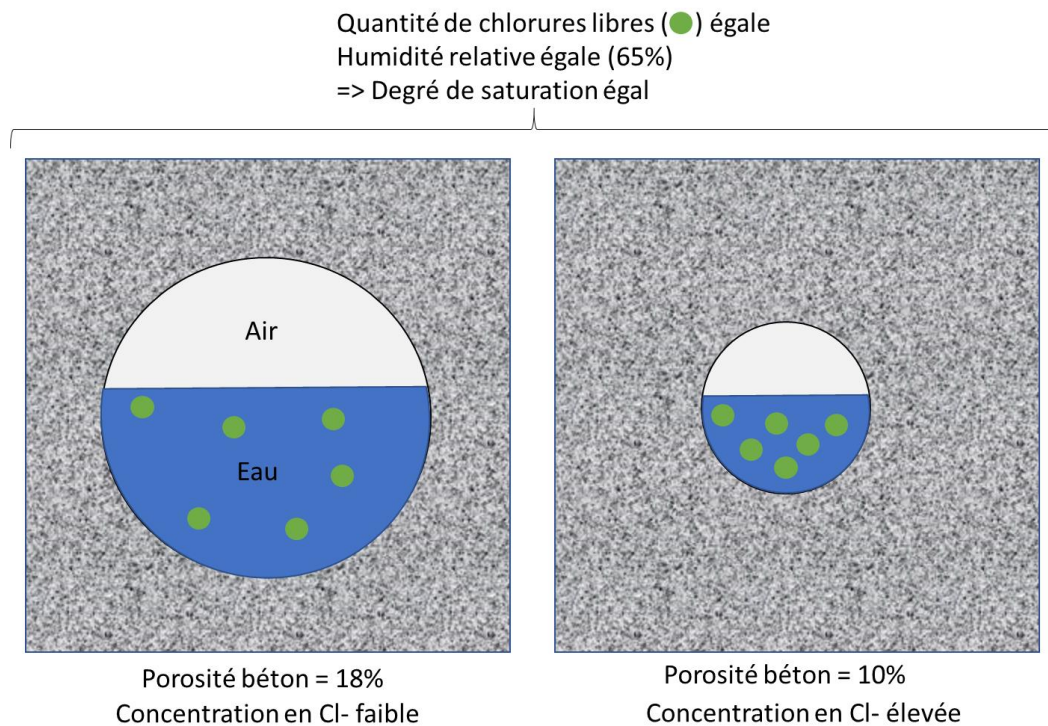


Figure 157 - Schéma de l'impact de la variation de porosité sur la concentration en chlorures libres

Enfin, pour mieux cerner les valeurs d'humidité relative, deux situations différentes sont présentées, basées sur les relevés météo à Toulouse et Dublin (Figure 158 et Figure 159). On remarque la présence de cycles été/hiver plus marqués à Toulouse où l'humidité descend autour de 55% en moyenne en été et se situe autour de 80% en hiver.

L'humidité de Dublin est plus stable avec des valeurs comprises entre 70 et 90%. Les variations journalières n'ont pas besoin d'être considérées car un changement trop rapide a peu d'impact en profondeur d'une paroi en béton. Par contre, l'aspect cyclique est important et des essais en fin de cette partie sont présentés afin de montrer l'impact de la prise en compte de ce phénomène.

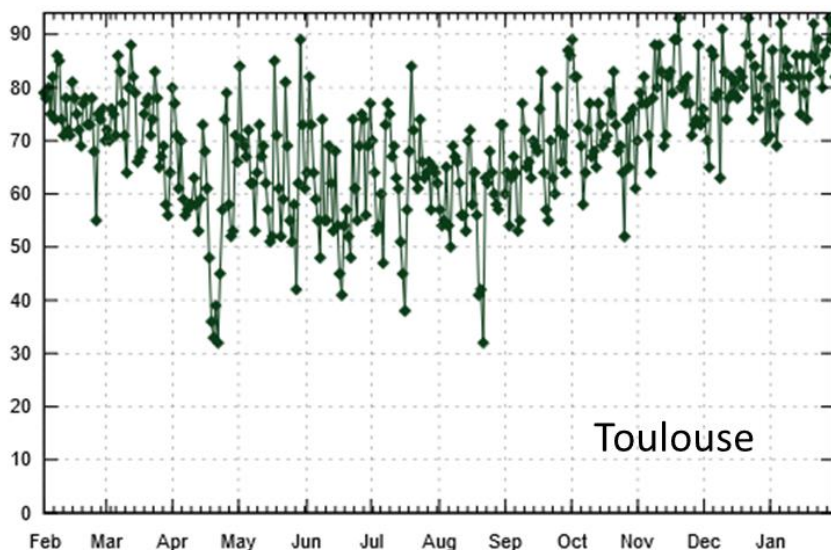


Figure 158 - Relevé météorologique d'humidité relative à Toulouse (01/02/2017 au 31/01/2018)⁶

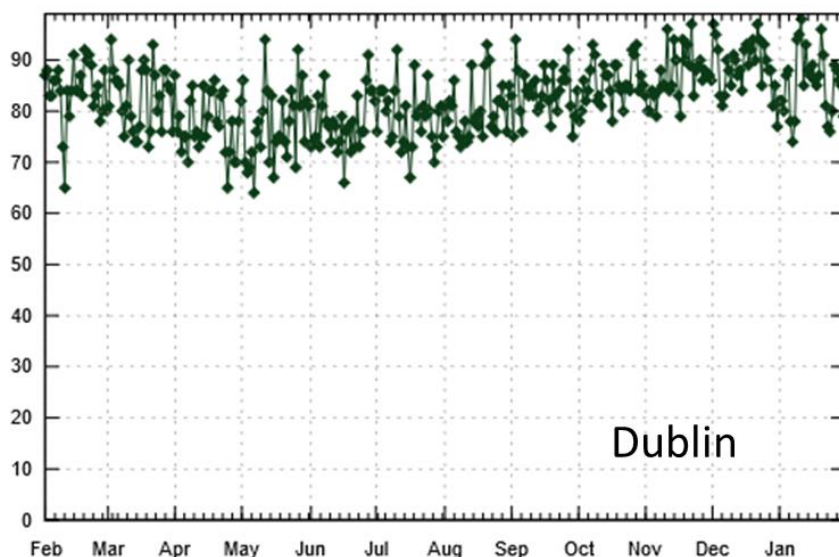


Figure 159 - Relevé météorologique d'humidité relative à Dublin (01/02/2017 au 31/01/2018)¹

Dans la partie suivante, une étude assez large balaye la totalité de la plage d'humidité exploitable par le modèle. Puis, dans la suite du chapitre, les mesures sont effectuées à une humidité relative moyenne de 65%. Enfin dans la dernière partie de l'étude, la notion de cycles est considérée afin d'étudier l'impact de variation annuelle d'humidité sur la carbonatation et la diffusion des ions chlorures.

⁶ Données météorologiques provenant du site internet : www.weatheronline.co.uk

3.1.2. Impact sur la profondeur de carbonatation

La profondeur de carbonatation dépend grandement de l'humidité relative, car la pénétration du CO_2 est reliée à cette grandeur, comme précédemment évoqué [Hunkeler, 2005]. Comme le montre les résultats du modèle sur la Figure 160, plus la valeur de l'humidité relative est importante, plus la carbonatation est faible et vice-versa.

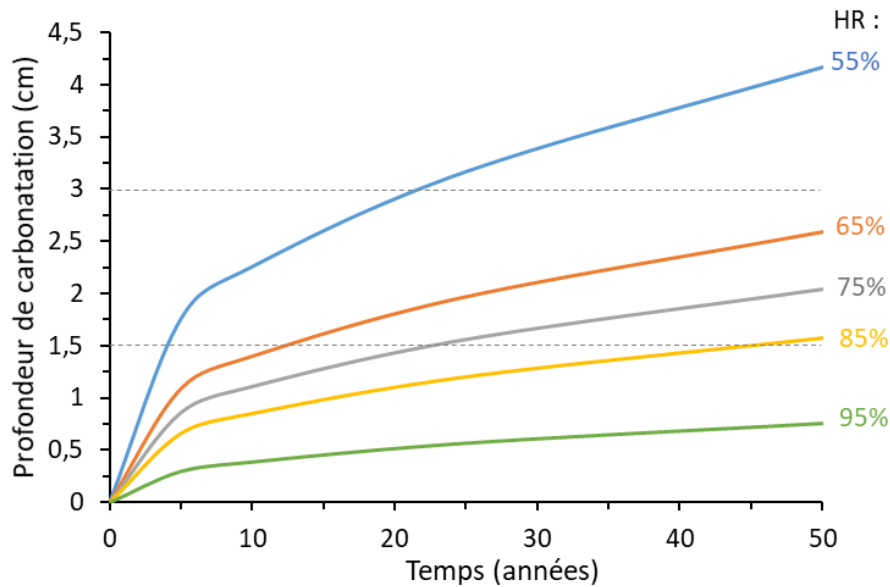


Figure 160 - Profondeur de carbonatation en fonction du temps pour différentes humidités relatives

De plus, l'évolution de la carbonatation n'est pas linéaire et la pénétration du dioxyde de carbone est plus importante durant les 5 premières années (Figure 161). La pente initiale est d'autant plus prononcée que le béton contient peu d'eau. Entre 5 et 10 ans, la vitesse de carbonatation ralentit grandement, puis se stabilise en continuant de très légèrement diminuer.

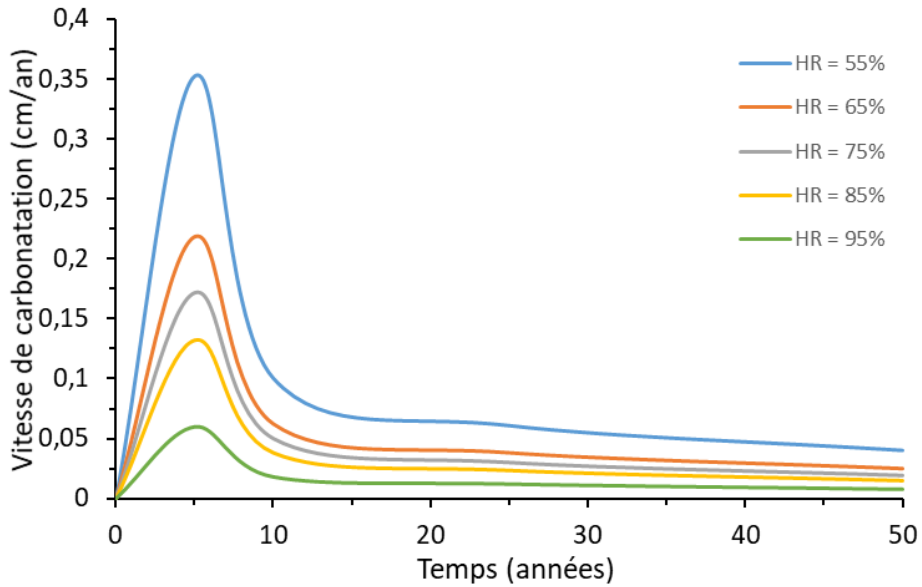


Figure 161 - Vitesse de carbonatation en fonction du temps et de l'humidité relative

L'humidité relative joue un rôle important car le CO_2 se déplace plus rapidement dans l'air que lorsqu'il est dissout [Hunkeler, 2005]. Plus la porosité sera occupée par de l'eau, plus le déplacement du CO_2 dans l'échantillon sera gêné et donc plus lent. Il y a donc un équilibre entre la pénétration gazeuse et les réactions en milieu aqueux.

Si l'on regarde le comportement de la carbonatation en fonction de la variation d'humidité relative, on remarque que la profondeur de carbonatation au bout de 50 ans est presque diminuée d'un tiers de sa valeur entre 55 et 65%, là où elle ne diminue plus que d'environ 25% entre 65% et 75% (Figure 162).

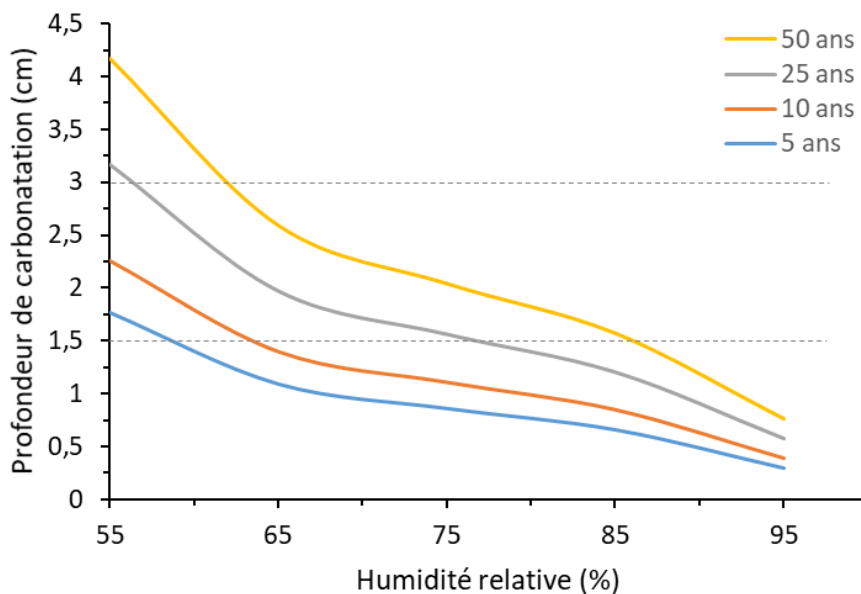


Figure 162 - Profondeur de carbonatation en fonction de l'humidité relative à différentes échéances

L'humidité relative joue donc un rôle très important dans la pénétration des phases gazeuses au sein de la matrice cimentaire. Moins le béton est humide et plus la carbonatation est importante. Or on sait que la carbonatation déstabilise les sels de Friedel conduisant à libérer les chlorures fixés chimiquement dans ce type d'hydrates. Toutefois, un milieu humide favorise la diffusion des ions dissous.

3.1.3. Impact de l'humidité relative sur la diffusion des chlorures

Les mélanges exposés à une humidité faible (55%) présentent une profondeur carbonatation élevée. Or la carbonatation déstabilise les sels de Friedel qui libèrent les chlorures fixés initialement. Plus un mélange présente une carbonatation importante et plus la quantité de chlorures libérés l'est aussi. De ce fait, si l'on compare la concentration en chlorures libres d'un mélange avec une humidité relative faible (55%), avec un mélange avec une humidité relative importante (95%) (Figure 163), on remarque tout d'abord que l'ordre de grandeur des chlorures libérés est environ 6 fois plus faible.

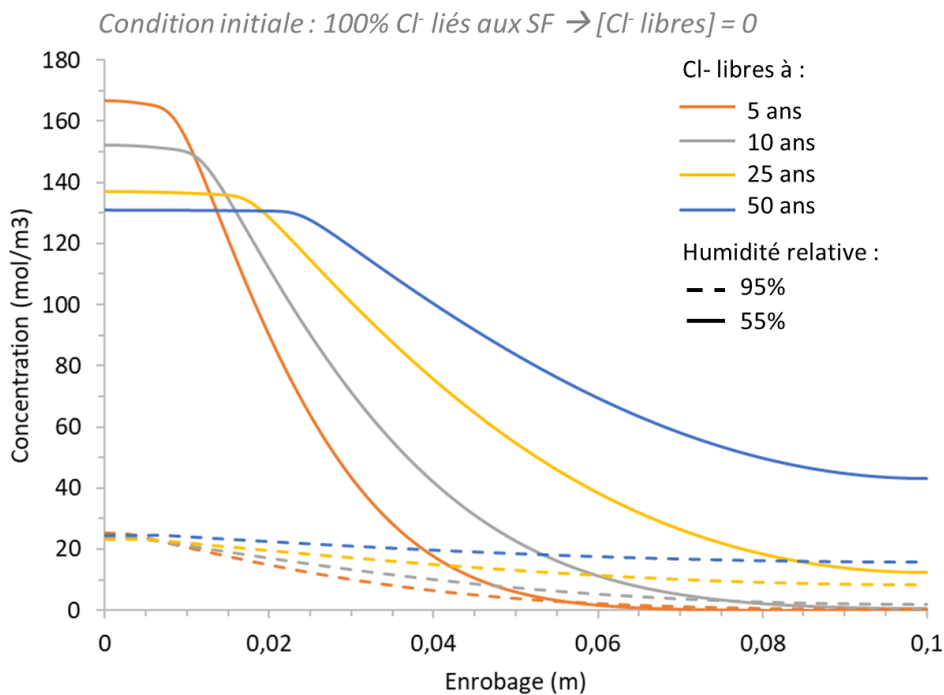


Figure 163 - Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage à différentes échéances pour un béton avec un degré de saturation faible (HR = 55%) et un élevé (HR=95%)

Cette figure présente la concentration en chlorures libres en fonction de la profondeur d'enrobage pour différents temps et deux humidités relatives. On remarque que la concentration en chlorures libres est importante dès 5 ans en paroi du béton exposée à la carbonatation (à gauche – enrobage nul). Cette concentration provient des chlorures libérés par la carbonatation des sels de Friedel. Puis la concentration diminue au fur et à mesure de la profondeur d'enrobage. L'allure de la baisse de concentration donne une indication de la diffusion des chlorures libérés à un temps donné. On peut noter également qu'entre 5 et 50 ans il y a une diminution de la concentration en chlorures libres dans la partie carbonatée, alors que le reste du béton présente au contraire une augmentation de cette concentration au cours du temps. Cela traduit la libération très

importante de chlorures au sein de la solution porale dans la partie carbonatée qui s'équilibre par diffusion au cours du temps sur l'ensemble de la paroi.

Le mélange à faible humidité relative, et donc à profondeur de carbonatation élevée, présente la diffusion relative des ions chlorures la plus faible. Cela est montré par les fortes pentes négatives observées après les plateaux sur la Figure 163. La diffusion relative est beaucoup plus importante pour le mélange à forte humidité relative, comme le montre la Figure 164, qui est un agrandissement de la Figure 163 pour le mélange à 95%HR. Mais, dans ce cas, comme la carbonatation est très faible, la quantité de chlorures qui diffuse rapidement l'est également. **Il apparaît donc que la carbonatation impacte plus la concentration en chlorures libres que la diffusion seule.**

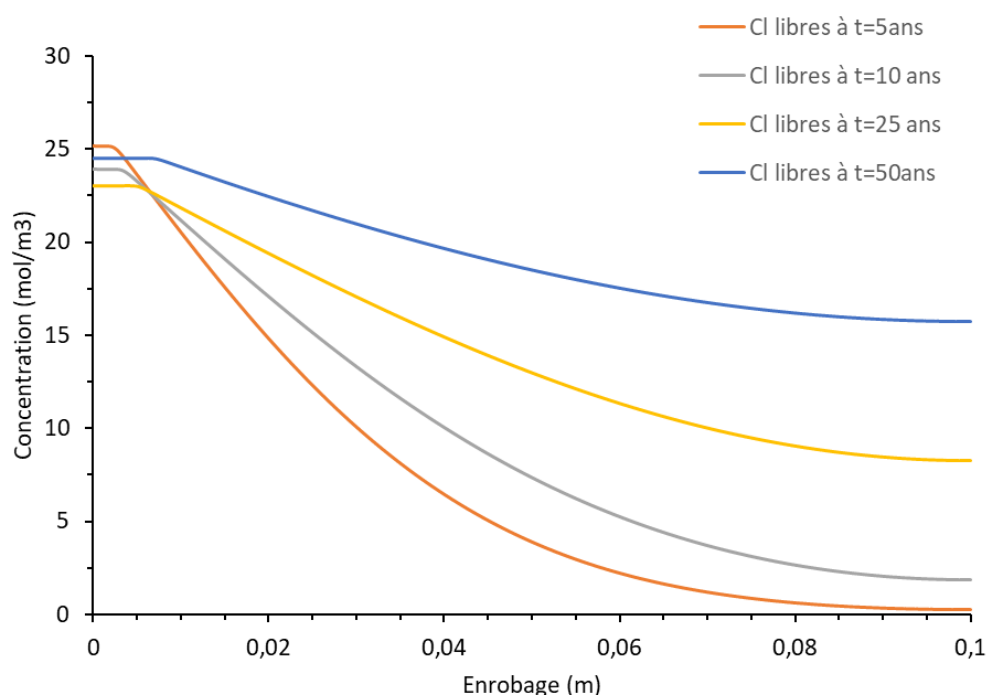


Figure 164 – Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage à différentes échéances pour un béton avec un degré de saturation élevé (HR = 95%)

Le mélange qui présente la plus forte carbonatation présente donc aussi la concentration en chlorures libres la plus importante. Le mélange à 55% d'humidité relative est très différent des autres mélanges car c'est le seul dont le front de carbonatation dépasse les 3cm d'enrobage vers 20 ans, et donc la quantité de sels de Friedel dissous est la plus importante. La concentration en chlorures libres est en relation directe avec la quantité de sels de Friedel carbonatés et donc également avec la profondeur de carbonatation. La Figure 165 et la Figure 166 montrent la diminution de la quantité de chlorures fixés dans les sels de Friedel au cours du temps à cause de leur carbonatation à un enrobage de 1,5 cm et 3 cm respectivement.

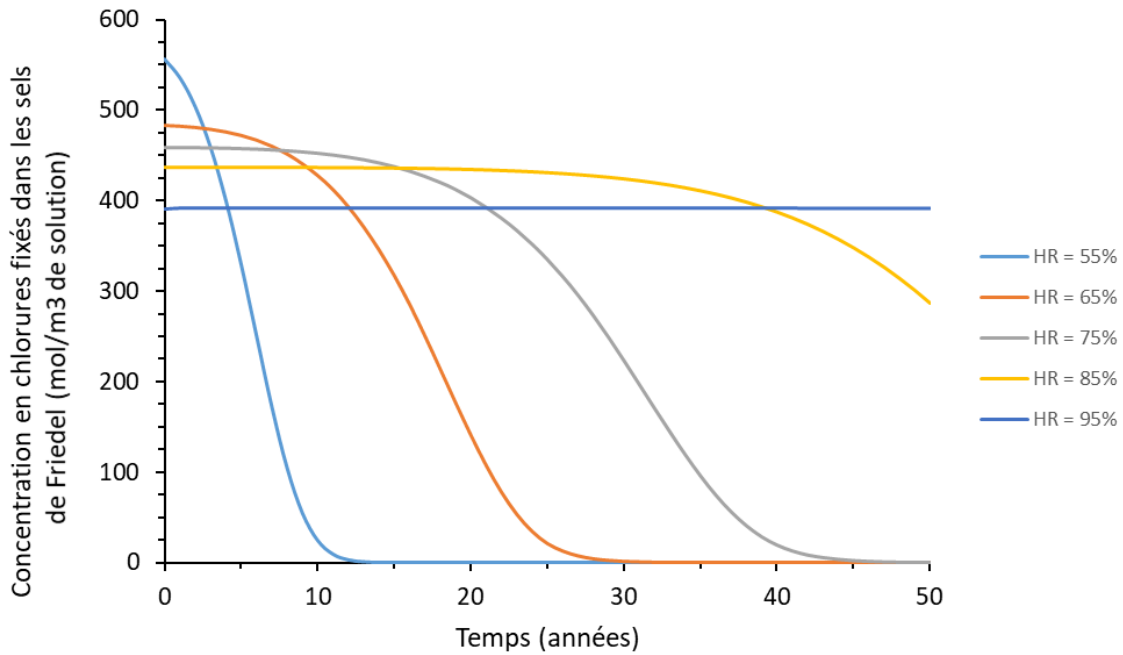


Figure 165 – Evolution de la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel au cours du temps pour différentes humidités relatives à une profondeur d'enrobage de 1,5 cm

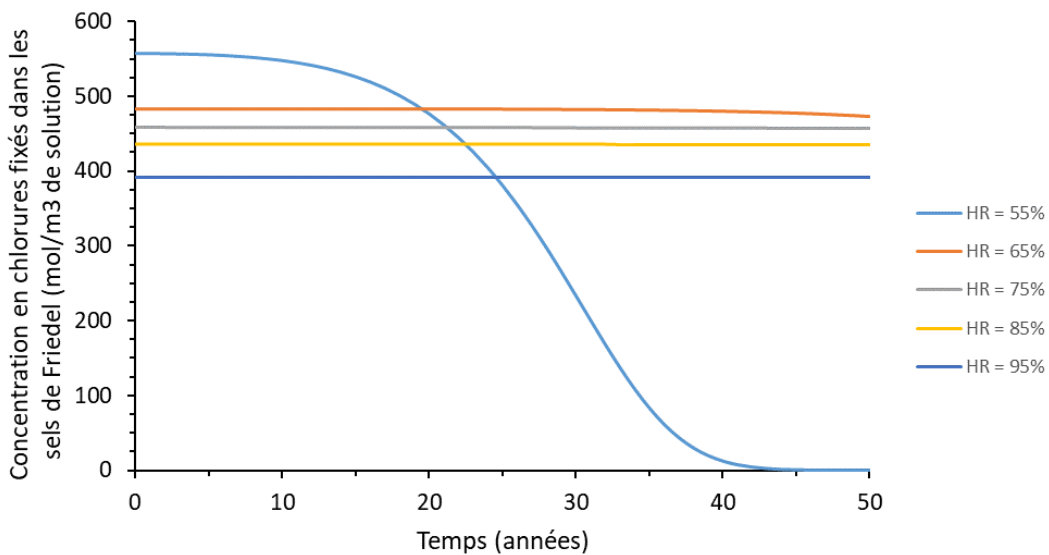


Figure 166 - Evolution de la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel au cours du temps pour différentes humidités relatives à une profondeur d'enrobage de 3 cm

Une droite sur ces figures signifie que la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel est constante et donc qu'ils ne sont pas carbonatés. Seul le béton à 95% d'humidité relative n'est pas carbonaté à 1,5 cm, alors que seul le béton soumis à une humidité relative de 55% est carbonaté à 3 cm d'enrobage. On peut noter l'apparition d'une faible diminution de la concentration en chlorures fixés dans les sels de Friedel pour le mélange à 65%HR vers 45 ans (Figure 166), preuve que le front de carbonatation commence à impacter cette profondeur d'enrobage.

Si l'on regarde l'évolution de la concentration en chlorures libres en fonction du temps (Figure 167) on constate bien que la diminution de chlorures fixés dans les sels de Friedel s'accompagne d'une augmentation de la concentration en chlorures libres. Cette figure présente la concentration en chlorures libres en fonction du temps et de l'humidité relative pour deux profondeurs d'enrobage (1,5 et 3 cm).

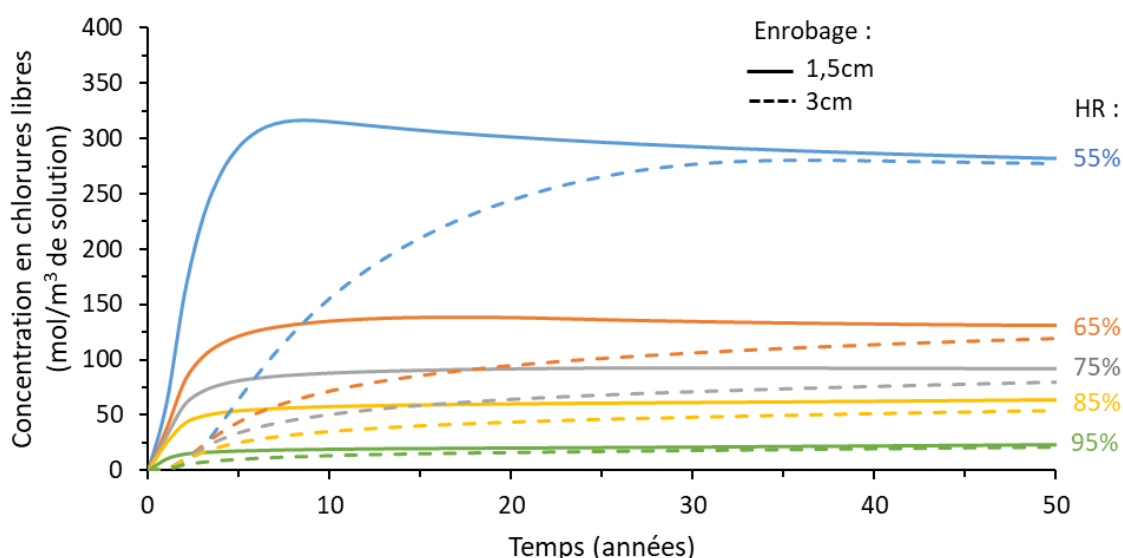


Figure 167 – Concentration en chlorures libres en fonction du temps à 1,5 et 3 cm d'enrobage pour différentes humidités relatives

Effets de l'humidité relative

Plus l'humidité relative est faible, plus la concentration en chlorures libres est importante. En effet, comme vu précédemment, les mélanges exposés à de faibles humidités relatives présentent une carbonatation plus importante et donc une libération plus grande de chlorures piégés initialement dans les sels de Friedel. Il y a un écart important entre les mélanges exposés à 55%HR et ceux exposés à une valeur supérieure. En effet, entre 65%HR et 55%HR la concentration double, alors qu'entre 65% à 75% d'humidité relative, la différence en valeur absolue est plus beaucoup plus faible.

Effets de la profondeur d'enrobage

La concentration en chlorures libres ne présente pas le même profil selon la profondeur d'enrobage. Ainsi à 3cm, pour l'ensemble des humidités relatives, l'augmentation en chlorures libres est progressive en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Cela traduit le phénomène de diffusion uniquement, car les mélanges dont l'humidité relative est supérieure à 55% ne sont pas carbonatés à 3cm d'enrobage. Le mélange à 55% commence à se carbonater à cette profondeur vers 25 ans. La quantité de chlorures libres est tellement importante devant celle rajoutée, par la

libération de chlorures à cette profondeur d'enrobage, que cela n'impacte pas la vitesse de diffusion.

Cependant à 1,5cm d'enrobage, l'allure des courbes de concentrations en chlorures libres sont différentes : les concentrations augmentent rapidement jusqu'à atteindre leur valeur de plateau. On peut noter que pour le mélange à 55% il y a présence d'une « bosse » entre 5 et 10ans. Elle correspond à une libération de chlorures libres très importante qui n'ont pas encore eu le temps de diffuser pour équilibrer cette concentration. En effet, entre 5 et 10 ans, la carbonatation présente un pic de vitesse particulièrement marqué pour le mélange à 55%. On peut noter qu'à long terme, les concentrations en chlorures libres sont pratiquement équivalentes à celle à 3cm, ce qui semble indiquer que les chlorures libres s'équilibrent sur l'ensemble de la paroi.

Par ailleurs, si l'on regarde ces concentrations en chlorures libres à 3cm d'enrobage en fonction de l'humidité relative (Figure 168), on remarque la différence importante de comportement entre 55% HR et des valeurs supérieures comme évoqué précédemment. A partir de 65% HR, la baisse de concentration est presque linéaire avec l'augmentation de l'humidité relative. La différence de chlorures libres entre le mélange à 55% HR et les autres est principalement notable après 5 ans. Ce laps de temps représente le temps nécessaire aux chlorures, libérés par carbonatation des sels de Friedel, pour diffuser jusqu'à cette profondeur (3cm). Il y a peu de différence entre la concentration en chlorures libres à 25 ans et 50 ans à 55% HR car le front de carbonatation a dépassé 3cm d'enrobage à partir de 25ans. Dès ce moment, les chlorures mobilisables sont déjà libérés.

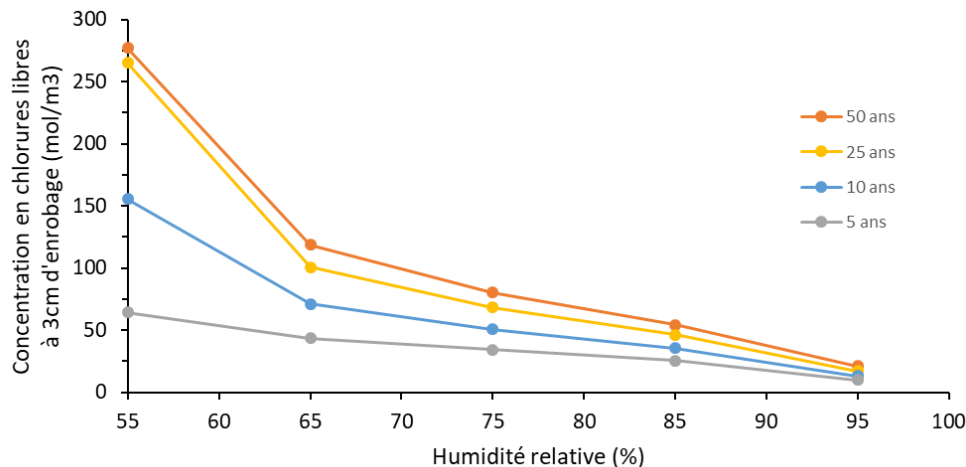


Figure 168 – Evolution de la concentration en chlorures libres à 3 cm d'enrobage en fonction de l'humidité relative

Enfin, si l'on compare d'une part la concentration en chlorures libres à 3 cm d'enrobage et, d'autre part, la profondeur de carbonatation, par rapport à l'humidité relative (Figure 169), on remarque une grande similitude dans l'allure des deux courbes. Ainsi, plus l'humidité relative est importante et plus la carbonatation est faible, ce qui implique une plus faible concentration en chlorures libres. En effet, si le CO₂ carbonate moins

profondément le béton, moins de sels de Friedel sont carbonatés, et donc moins de chlorures sont libérés. Il en résulte un gradient de concentration plus faible et donc des concentrations en chlorures libres à 3cm d'enrobage moins importantes. **Dès que l'humidité relative dépasse 65%, l'effet à long terme de la carbonatation sur la concentration en chlorures libres est beaucoup moins marqué. Les bétons en zones sèches sont donc plus sensibles.**

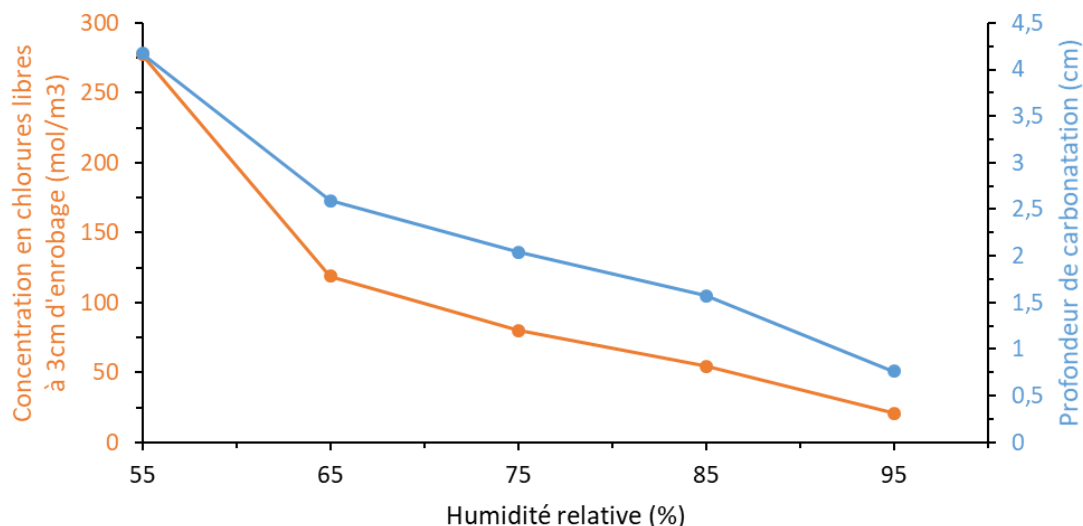


Figure 169 – Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage et profondeur de carbonatation à 50 ans en fonction de l'humidité relative

La Figure 170 montre la relation entre la profondeur de carbonatation et la concentration en chlorures libres. Cette relation n'est pas linéaire et l'augmentation de concentration en Cl^- libres est d'autant plus importante que la carbonatation est importante. Cette figure présente la concentration en chlorures libres en fonction de la profondeur de carbonatation à 50 ans pour des bétons soumis à différentes teneur d'humidité relative.

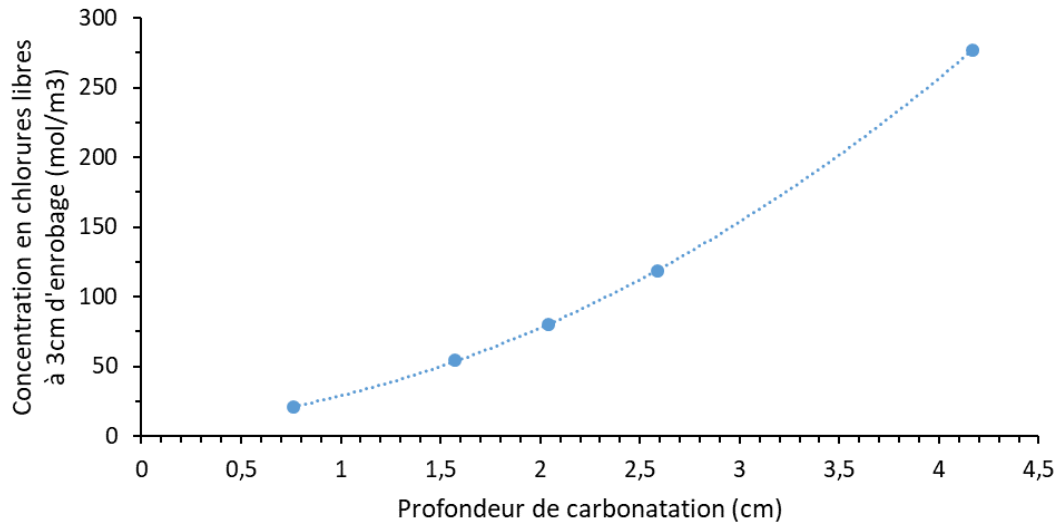


Figure 170 – Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage par rapport à la profondeur de carbonatation à 50 ans

Bilan

L'humidité relative contrôle le degré de saturation, qui est en relation directe avec la profondeur de carbonatation. Il est également en relation avec la concentration en chlorures libres. En effet, plus un béton carbonate vite, plus il libère des chlorures issus des sels de Friedel et c'est la vitesse de carbonatation qui est le moteur de la quantité de chlorures en solution. Plus la quantité de chlorures libérés est importante, plus le gradient de concentration au sein du béton est élevé. Bien que la diffusion ionique soit plus faible à faible degré de saturation, les quantités de chlorures déplacées sont très importantes.

3.1.4. Impact de la présence de cycles d'humidité relative

Les calculs précédents ont été faits en considérant une humidité relative constante, ce qui est loin de la réalité du terrain. Afin d'être plus réaliste et pour vérifier l'importance des variations temporelles de l'humidité relative, cette dernière a été intégrée comme une variable selon un cycle basé sur les données météorologiques réelles. Toutefois, le modèle ne prend pas en compte l'hystérésis du degré de saturation ce qui pourrait affecter les valeurs obtenues.

La présence de cycle d'humidité relative aura un impact d'autant plus fort que l'amplitude de variation est importante. Ainsi, il a été choisi de travailler avec les données météorologiques de Toulouse plutôt que de Dublin car ces dernières oscillent peu et surtout sont comprises entre 70 et 90%, ce qui ne favorisent donc pas la carbonatation. Il n'y aurait donc eu que peu d'impact entre une humidité relative fixe autour de 80% et la présence de cycles. Le choix s'est donc porté vers Toulouse, car le cycle annuel présente un passage en été autour de 55% d'humidité relative moyenne, ce qui favorise la carbonatation. Par ailleurs, en période hivernale, le climat est plus humide avec une valeur

autour de 80%, qui favorise cette fois plutôt la diffusion. La Figure 171 présente les valeurs d'humidité relative réelles obtenues en 2018, ainsi que la simulation utilisée par le modèle sur la base d'une alternance période sèche / période humide. Cette simulation provient de l'équation 59, basée sur l'utilisation d'une fonction sinus pour reproduire les cycles sec/humide sur un an.

$$HRa(t) = HRa_m + DHRa \times \sin\left(2\pi \times \left(\frac{t}{365}\right) + pHRm\right) \quad \text{Eq. 59}$$

Avec,

- HRa_m , la valeur d'humidité annuelle moyenne,
- $DHRa$, l'amplitude de la variation annuelle,
- $pHRm$, la phase pour la perturbation mensuelle (soit le décalage latéral de la fonction sinus).

Ces résultats seront comparés à un béton soumis à une humidité relative constante de 65% qui est une valeur intermédiaire entre les deux pics du cycle. Dans le cadre de cette étude, les chlorures sont répartis différemment : les 0,4%Cl⁻ (0,66% NaCl) ajoutés sont répartis ainsi : 12% de chlorures libres, 88% de chlorures liés à 60% dans les sels de Friedel et à 40% dans sur les C-S-H. Des comparaisons entre la répartition des chlorures et son impact sur les résultats sont présentés dans la section 3.2 suivante. Le premier impact de la présence de cycles d'humidité relative est celui sur la profondeur de carbonatation (Figure 172).

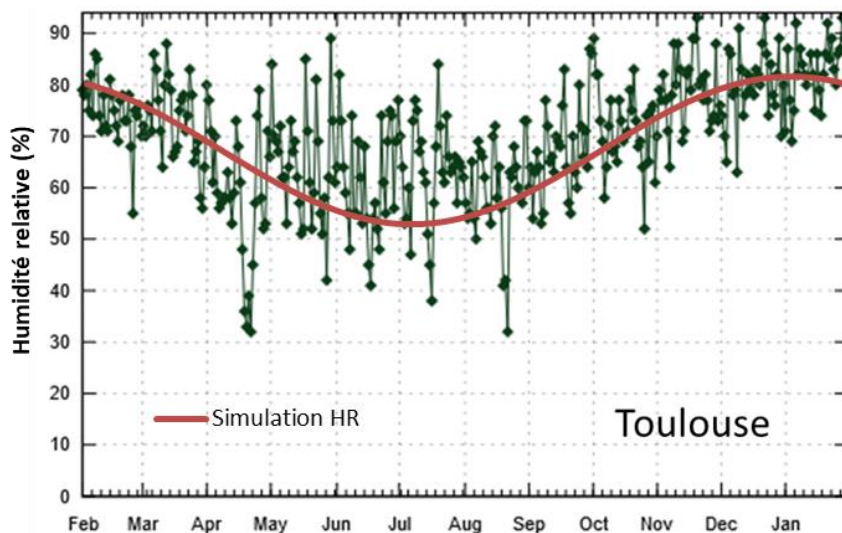


Figure 171 – Humidité relative réelle et simulation de cycles utilisé dans le modèle⁷

⁷ Données météorologiques provenant du site internet : www.weatheronline.co.uk

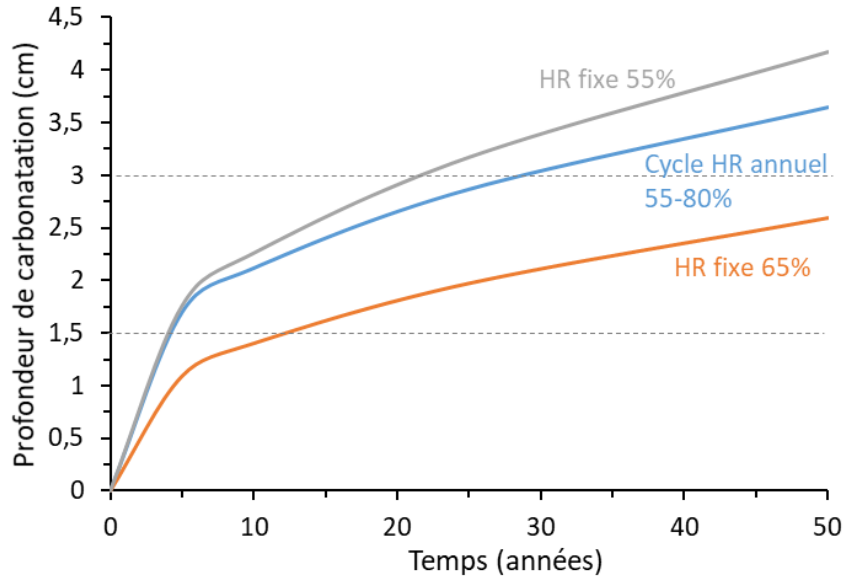


Figure 172 – Profondeur de carbonatation en fonction du temps de mélange avec cycles d'humidité relative ou fixe

Il y a 2 conclusions à tirer de ce graphe :

- Durant les 5 premières années, la profondeur de carbonatation est identique entre le béton soumis à une humidité relative fixe à 55% et le béton faisant des cycles qui passent par cette valeur durant plusieurs mois.

- Après 5 ans, lorsque la période diffusive du CO_2 dans la matrice cimentaire se met en place et que la vitesse de carbonatation ralentit, la progression de la profondeur de carbonatation suit plutôt celle d'un béton soumis à une humidité relative fixe de 65%.

Les bétons soumis à des cycles d'humidité relative sont donc plus sujets à la carbonatation qu'un béton soumis à l'humidité moyenne annuelle. Il en résulte donc une profondeur de carbonatation plus importante, celle-ci arrivant à une armature potentielle située à 3 cm d'enrobage vers 28 ans.

Etant donné que la carbonatation est plus importante, une étude d'impact sur la concentration en chlorures libres a été effectuée. La Figure 173 présente ces résultats, toujours en comparaison à un béton soumis à une humidité relative fixe de 65%.

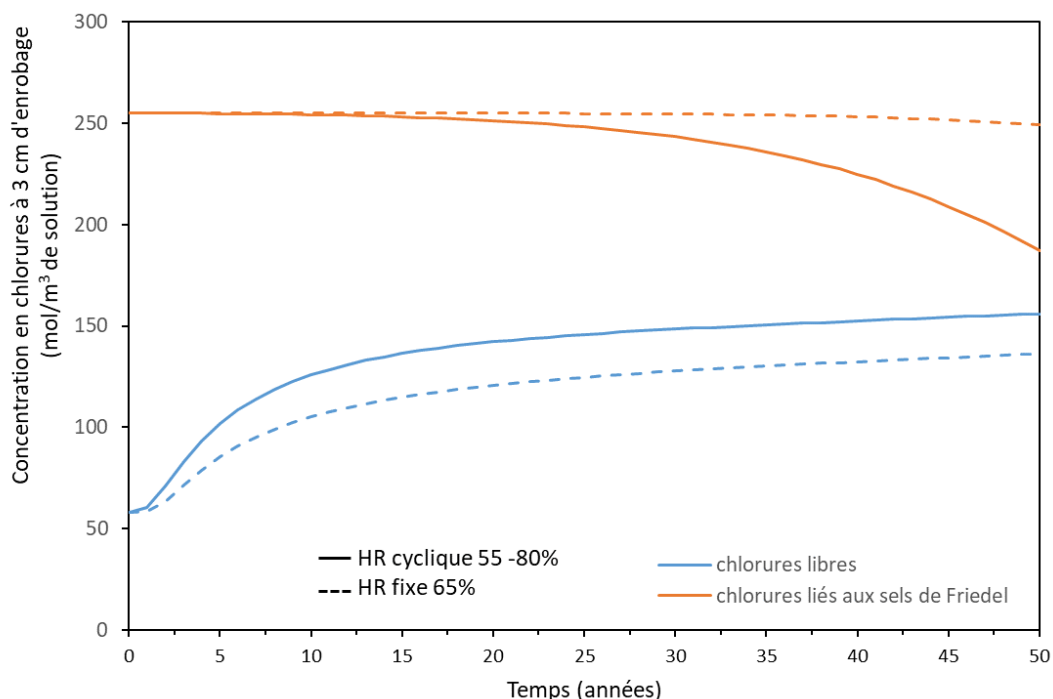


Figure 173 – Impact de cycles d'humidité relative sur la concentration en chlorures libres et liés aux sels de Friedel

Cette figure présente la concentration en chlorures libres et liés aux sels de Friedel à une profondeur d'enrobage de 3 cm en fonction du temps pour 2 situations d'humidité relative (HR fixe à 65% et HR cyclique 55-80%).

Humidité relative fixe à 65%

La concentration en sels de Friedel se maintient au cours du temps (jusqu'à 45 ans environ), car la carbonatation n'est pas encore arrivée à cette profondeur. La concentration en chlorures libres augmente à partir de la valeur initiale. En effet, la raison de cette augmentation est que les sels de Friedel situés en amont de cette profondeur d'enrobage sont carbonatés et ont libéré des chlorures qui ont diffusé jusqu'à 3 cm de profondeur d'enrobage.

Humidité relative cyclique 55-80%

La concentration en chlorures liés aux sels de Friedel diminue au cours du temps. En effet, la carbonatation est plus importante parce que les cycles d'humidité passent par 55%HR. Il en résulte une augmentation de la concentration en chlorures libres plus importante. La différence entre la baisse plus marquée de la concentration en chlorures liés et son impact faible sur l'augmentation en chlorures libres vient du fait que la concentration en chlorures liés est un phénomène uniquement local (à 3 cm d'enrobage), alors que la concentration en chlorures libres est impactée par la diffusion qui moyenne les variations sur la totalité de l'épaisseur d'enrobage.

3.1.5. Synthèse sur l'impact de l'humidité relative

La variation d'humidité relative impacte directement la profondeur de carbonatation. Plus l'humidité relative est importante, plus la carbonatation est faible. L'augmentation de la profondeur de carbonatation est particulièrement marquée entre 65%HR et 55%HR, qui maximise cette valeur. Une carbonatation plus rapide déstabilise davantage de chlorures liés aux sels de Friedel et provoque une augmentation plus intense de la quantité de chlorures libres.

Ces chlorures, une fois libérés, diffusent dans la solution porale afin d'équilibrer la quantité sur la totalité de la paroi. Ils diffusent d'autant plus rapidement que l'humidité relative est élevée. Toutefois, la carbonatation contrôle la quantité de chlorures libres et la diffusion n'a qu'un faible impact sur leur valeur absolue.

3.2. Impact de la teneur initiale en chlorures sur la diffusion

3.2.1. Choix des formules

L'étude est faite sur le même type de béton que dans la partie précédente, à savoir un béton 50/50 (CEM I – laitier) avec 12% de porosité tel que le béton coulé au chapitre 3. Les teneurs initiales en chlorures retenues sont les suivantes : 0,2% ; 0,4% ; 0,65% et 1%. Ce choix a été fait en accord avec les résultats du chapitre 4 permettant d'avoir des formules ne présentant pas de risque direct de corrosion des armatures (0,2 et 0,4%), une formule intermédiaire où il est plus difficile de statuer (0,65% Cl⁻) et une situation plus critique (1% Cl⁻) Les chlorures totaux sont ici répartis en chlorures libres et liés, comme étudié par bilan de masse au Chapitre 4 et rappelé au Tableau 38

Tableau 38 - Quantité de chlorures liés, déterminée expérimentalement par extraction de solution porale, en fonction de la teneur initiale en chlorures

Teneur en chlorures initiaux	Quantité de chlorures liés
0,2%	95%
0,4%	88%
0,65%	80%
1%	72%

3.2.2. Influence de la répartition des chlorures entre sels de Friedel et C-S-H sur les chlorures libres

La répartition entre chlorures liés aux sels de Friedel et aux C-S-H est définie à 60/40, comme le montre la littérature [Hirao et al., 2005 ; Beaudoin et Ramachadran, 1990 et Blunk, Gunkel et Smolczyk, 1986 cité par Saillio, 2012] et parce que cela constitue une situation plus défavorable que si l'on considère une fixation à 40% dans les sels de Friedel et 60% dans les C-S-H. En effet, seuls les chlorures liés aux sels de Friedel sont libérés lors de la carbonatation. Les chlorures libérés diffusent ensuite dans la solution porale jusqu'à une armature éventuelle où ils peuvent provoquer une initiation de la corrosion, si leur concentration devient trop importante [Angst, 2009].

Afin de déterminer les impacts des différences de répartition des chlorures une comparaison entre 3 formules activées avec 0,4% Cl⁻ est réalisée. Ainsi, les répartitions suivantes sont étudiées :

- 100% des chlorures ajoutés sont liés dans les sels de Friedel ;
- 88% des chlorures ajoutés sont dans les sels de Friedel et 12% sont libres dès le début ;
- 88% des chlorures sont liés à 60% dans les sels de Friedel et à 40% sur les CSH, soit 53% dans les sels de Friedel (SF), 35% dans les C-S-H et 12% sont libres dès le début.

Les Figure 174 à Figure 176 présentent une comparaison de la concentration en chlorures liés aux sels de Friedel, liés aux C-S-H et libres dans la solution porale respectivement, à une profondeur d'enrobage de 1,5 cm. L'étude est faite à cette profondeur d'enrobage afin de pouvoir visualiser l'impact de la carbonatation (ces mélanges ne sont pas encore carbonatés à 3 cm d'enrobage au bout de 50 ans).

Chlorures dans les sels de Friedel

La Figure 174 compare la concentration en chlorures liés aux sels de Friedel en fonction du temps pour les trois configurations initiales. La concentration initiale en chlorures, piégés dans sels de Friedel est imposée. On remarque que la cinétique de diminution de la concentration est identique pour les trois configurations. En effet, ces conditions ne modifient pas la vitesse de carbonatation et donc les trois situations carbonatent aussi rapidement. Ainsi, au bout de 30 ans à cette profondeur d'enrobage (1,5cm), la totalité des chlorures fixés par les sels de Friedel a été libérée dans la solution porale.

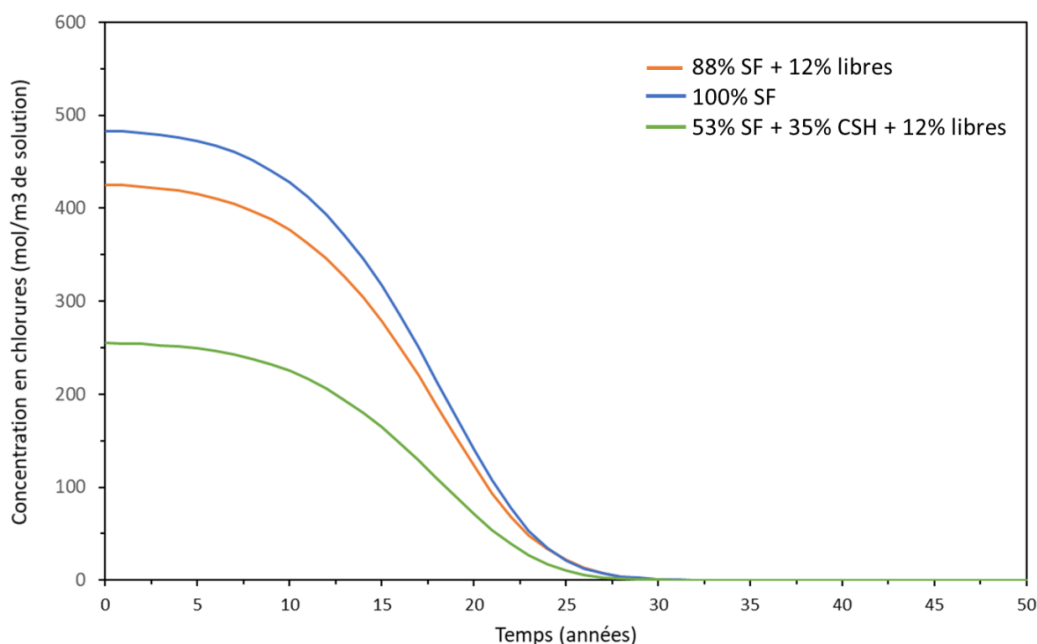


Figure 174 - Concentrations en chlorures dans les sels de Friedel (SF) en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes

Chlorures dans les C-S-H

La Figure 175 présente les concentrations en chlorures liés au C-S-H en fonction du temps pour les trois répartitions initiales. On remarque que les configurations n'imposant pas de chlorures liés dans les C-S-H sont semblables avec une valeur qui augmente légèrement dans le temps puis se stabilise vers 20 ans. Dans ces configurations, une partie des chlorures libérés par les sels de Friedel est recaptée par les C-S-H dans la partie non carbonatée. La stabilisation observée reflète l'arrivée du front de carbonatation et donc de l'impossibilité des C-S-H de fixer, à cette profondeur, davantage de chlorures. Le modèle considère que les chlorures liés aux C-S-H ne redeviennent pas libres lorsqu'ils se carbonatent ce qui explique cette forme de plateau.

La formule incluant initialement des chlorures dans les C-S-H, affiche une concentration constante dans le temps bien supérieure aux autres formules. En effet, il n'est pas possible d'augmenter cette valeur d'après les isothermes de fixation de Hirao et al., les C-S-H étant déjà à saturation (l'isotherme des C-S-H présente un plateau à partir d'une certaine concentration) [Hirao, et al., 2005]. De plus, cette quantité ne provient pas de relargage de chlorures dans la solution porale mais de l'adsorption possible dès le jeune âge, où les concentrations en chlorures sont différentes.

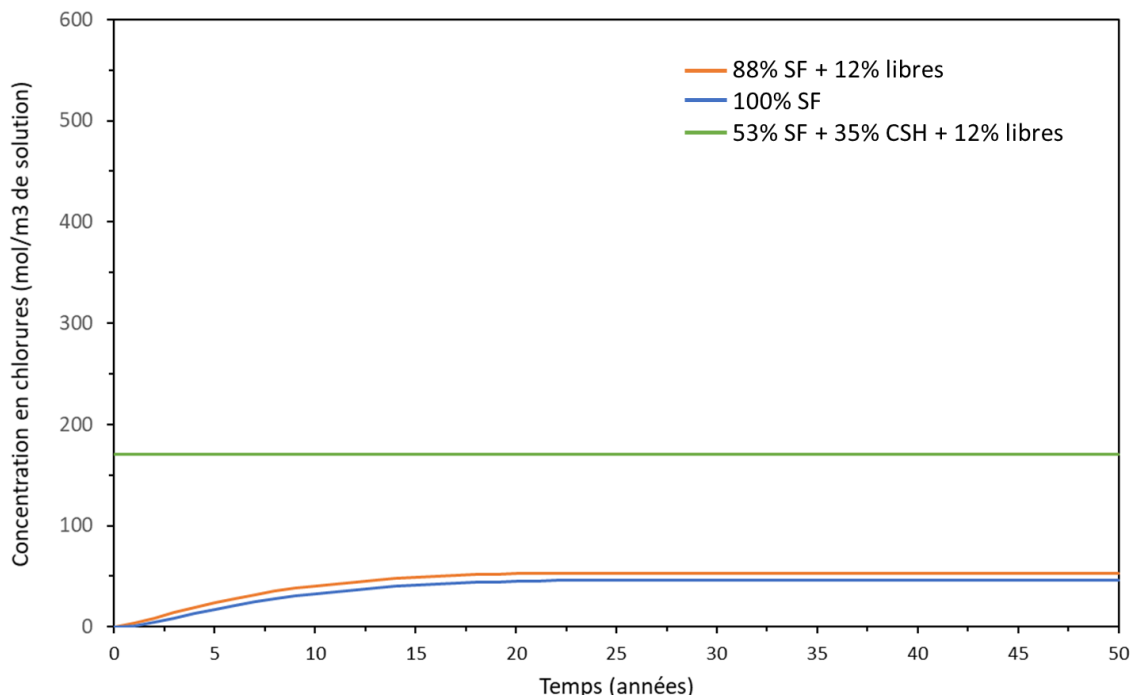


Figure 175 - Concentrations en chlorures dans les C-S-H en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes

Chlorures libres

Enfin, la comparaison entre les concentrations en chlorures libres pour les trois conditions initiales différentes est étudiée (Figure 176). On remarque que bien que les situations initiales semblent différentes, l'impact sur la concentration en chlorures libres est minime. Cela permet d'affirmer que les résultats précédents sur systèmes simplifiés sont exploitables en ce qui concerne la concentration en chlorures libres. Le profil de concentration présente une augmentation durant les 10 premières années suivie d'une période de plateau ou de légère baisse. Cette situation s'explique par la compétition entre deux phénomènes antagonistes. D'un côté la progression de la carbonatation, libérant toujours plus de chlorures liés aux sels de Friedel, et de l'autre la diffusion des chlorures libérés qui se répartissent dans l'ensemble de l'épaisseur d'enrobage. Le principal impact sur les concentrations réside dans la présence initiale de chlorures libres. Si l'on compare la condition 100% de chlorures dans les sels de Friedel avec celle imposant à t=0 des chlorures dans la solution interstitielle on s'aperçoit que les concentrations correspondent à une translation de la valeur imposée initialement.

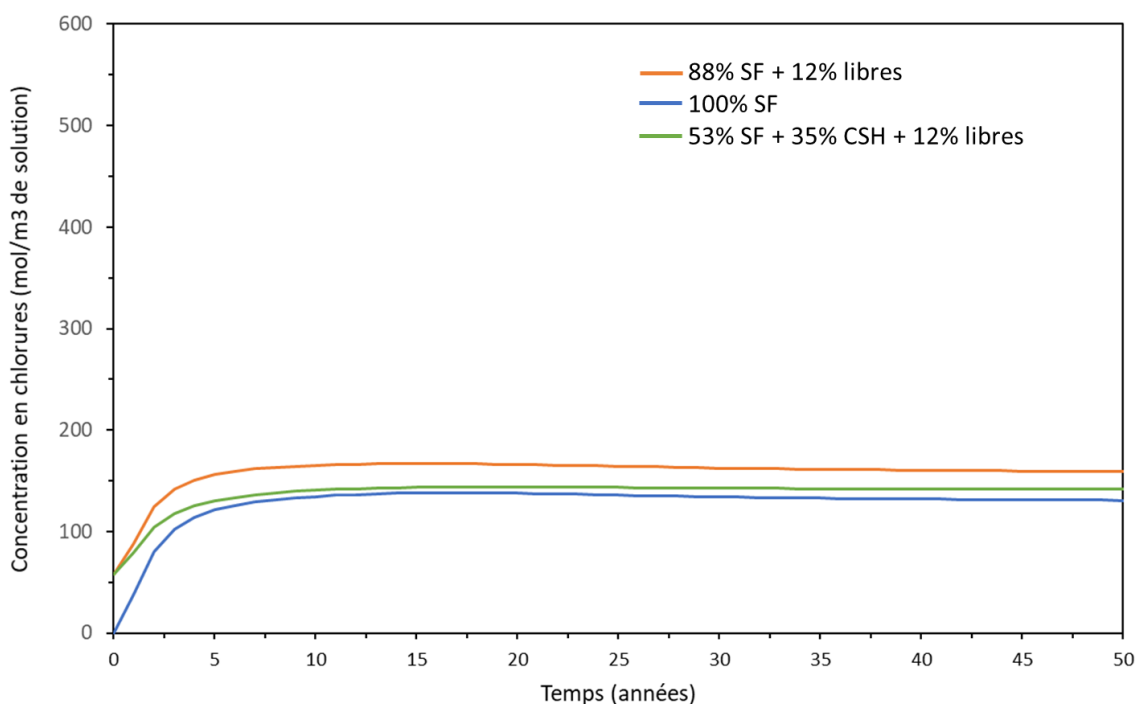


Figure 176 - Concentrations en chlorures libres en fonction du temps pour 3 situations initiales différentes

Si l'on regarde les résultats présentés par rapport à la profondeur d'enrobage (Figure 177), on retrouve la présence d'une simple translation entre les deux courbes 100% SF et 88% SF 12% libres. Par contre, on remarque que la condition répartissant les chlorures liés entre sels de Friedel et C-S-H évolue différemment. En effet, la diffusion apparaît plus importante que pour les deux autres conditions. D'après les isothermes de Hirao et al. [Hirao et al., 2005], le mélange où les chlorures initiaux sont fixés dans les C-S-H et les sels de Friedel n'est pas en mesure de refixer des chlorures libérés qui se retrouvent donc de façon plus importante dans la solution porale. En effet, l'isotherme de

fixation des chlorures présente une stabilisation de sa concentration qui s’amorce à partir d’une concentration en chlorures libres supérieure à 1 mol/L (saturation de la capacité de fixation des C-S-H).

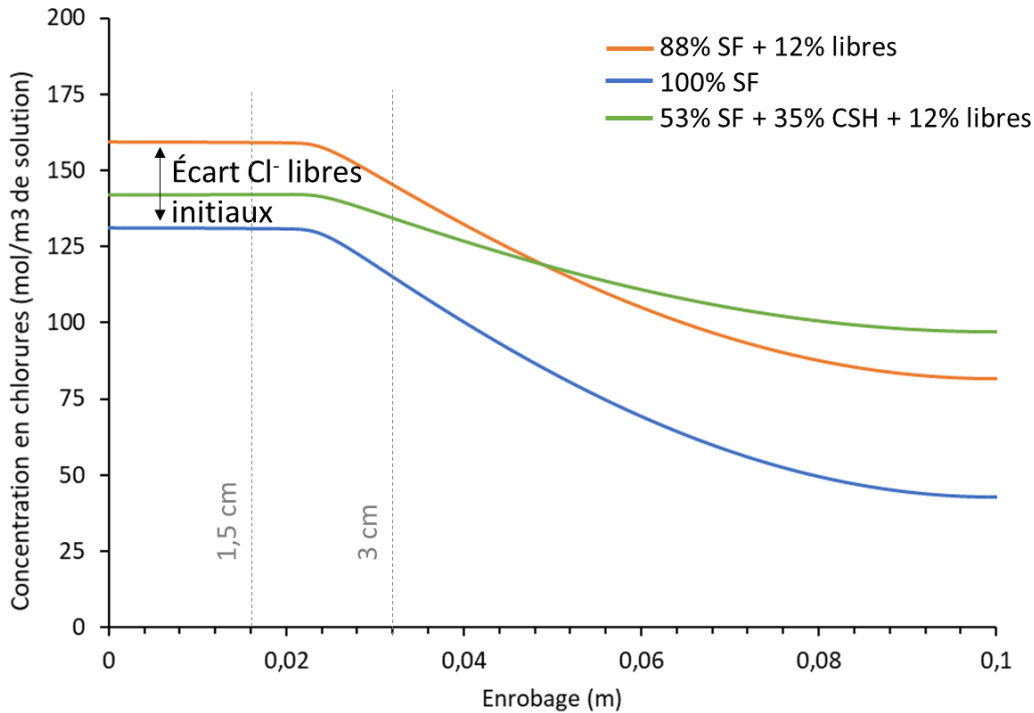


Figure 177 - Concentrations en chlorures libres en fonction de la profondeur d'enrobage pour 3 situations initiales différentes

Bilan

On peut donc conclure que la répartition initiale des chlorures impacte peu la concentration en chlorures libres dans le temps. De façon générale, on remarque que la concentration en chlorures libres est principalement impactée par la carbonatation des sels de Friedel dans les 5 premières années. En effet, la carbonatation est plus rapide sur ce laps de temps avant de se réduire et d’adopter un comportement quasi linéaire. La quantité de chlorures en « réserve » constituée par les chlorures liés aux sels de Friedel n’est donc pas déterminante. La répartition des chlorures liés dans les C-S-H et les sels de Friedel correspond à la situation la plus proche de la réalité. Elle sera donc utilisée pour la suite de cette étude.

3.2.3. Impact de la teneur initiale en chlorures sur la diffusion des ions chlorures

Dans cette partie, seule la teneur initiale en chlorures évolue. Les mesures sont faites à une humidité relative fixe de 65%. La Figure 178 commence par présenter la concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage pour les différentes teneurs initiales en chlorures. On remarque que les courbes ont des valeurs maximales et planchers différents en lien direct avec la quantité initiale de chlorures ajoutés. Plus la quantité de chlorures initiaux est importante, plus la concentration en chlorures libres l'est également.

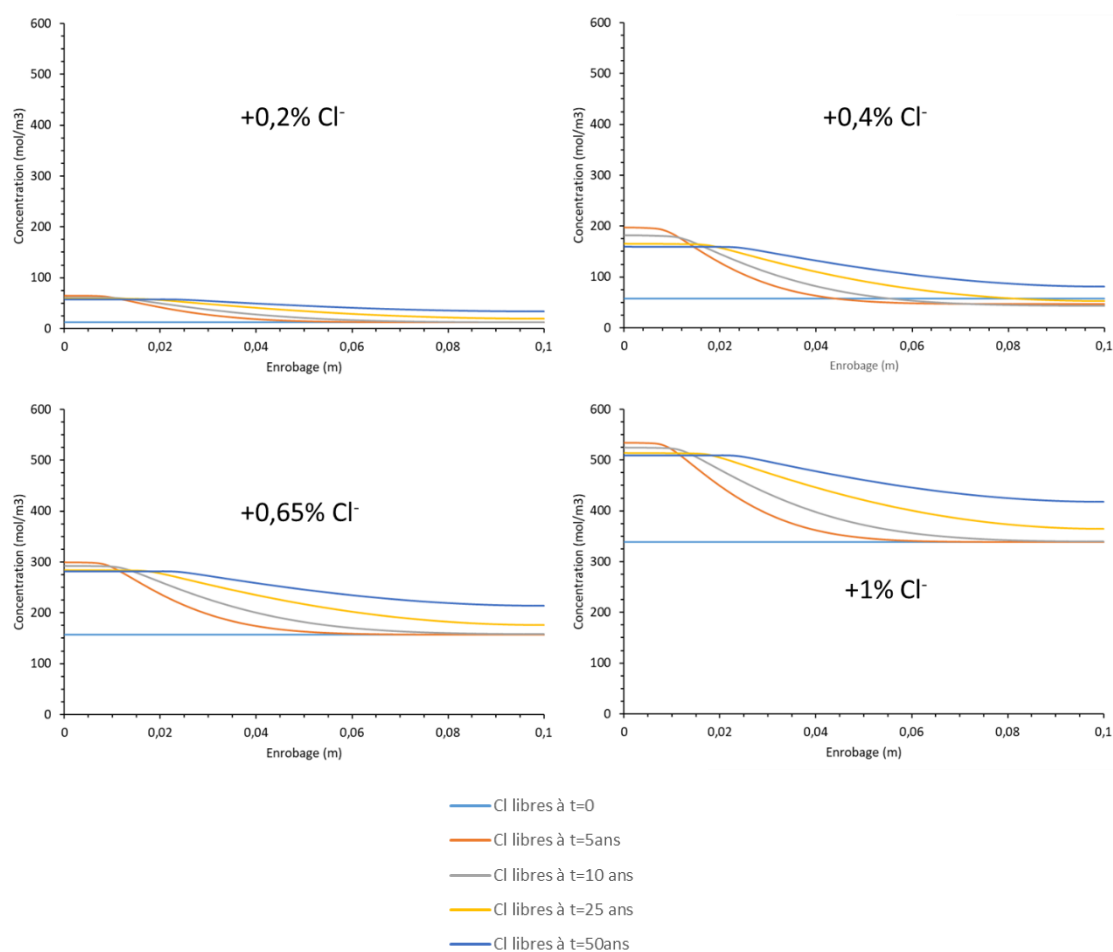


Figure 178 - Concentration en chlorures libres en fonction de l'enrobage de la teneur en chlorures libres et du temps

Si l'on se place à une profondeur d'enrobage de 3cm, pouvant correspondre à la présence d'une armature, la Figure 179 présente l'évolution dans le temps des concentrations en chlorures libres au contact de cette potentielle armature. On remarque que plus la teneur initiale en chlorures est importante, plus l'augmentation de concentration durant les 10 premières années l'est aussi. Il s'agit du reflet de la carbonatation libérant proportionnellement davantage de chlorures.

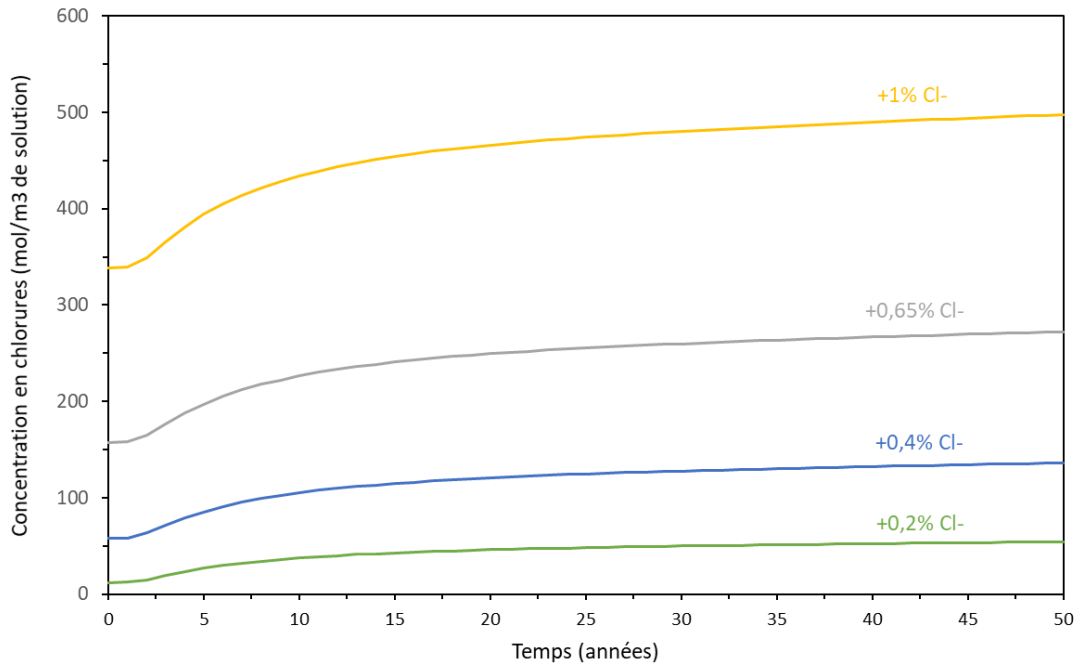


Figure 179 – Concentration en chlorures libres à 3 cm d'enrobage en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en chlorures

3.2.4. Impact sur la durée de vie de l'ouvrage

Il est connu, comme cela a été abordé dans le chapitre précédent, que la concentration en chlorures libres peut être reliée à un risque de dépassivation des armatures et donc de corrosion. Il est possible d'utiliser la probabilisation du critère d'amorçage de la corrosion proposé par Jonathan Mai-nhu, basé sur la review de Angst [Mai-nhu, 2013 ; Angst, 2009]. Cette méthode fait correspondre à une concentration donnée en chlorures libres, une probabilité de dépassivation des armatures et donc permet de chiffrer le risque de corrosion. En se basant sur les concentrations en chlorures libres déterminées au bout de 50 ans pour chacune des activations retenues, on peut tracer la courbe de la Figure 180. Elle permet d'associer à une teneur en chlorure initiale, sa concentration en chlorures libres.

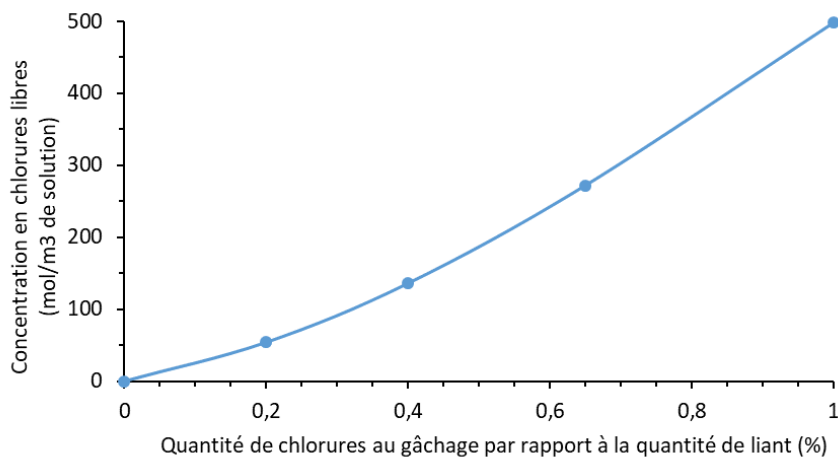


Figure 180 - Concentration en chlorures libres à 3cm d'enrobage au bout de 50 ans par rapport à la quantité initiale de chlorures ajoutée

En utilisant la probabilisation du critère d’amorçage selon l’équation 60 et représenté à la Figure 181, il est possible de déterminer la probabilité de dépassivation pour chacune des teneurs initiales en chlorures.

$$H^{Cl^-} (\%) = 100 \cdot \exp\left(-\frac{(-[Cl^-] + [Cl^-]_{crit})^{n_2}}{[Cl^-]_{crit}}\right)$$

Eq.60
[Mai-nhu, 2013]

Avec,

- H^{Cl^-} la probabilité de dépassivation (en %) ;
- $[Cl^-]$ la concentration en chlorures libres à étudier (en mol/m³) ;
- $[Cl^-]_{crit}$ la concentration en chlorures libres critique (en mol/m³) basé sur les travaux de Angst (2009) égale à 440 mol/m³ ;
- n_2 un coefficient de calage égal à 1,3 [Mai-nhu, 2013].

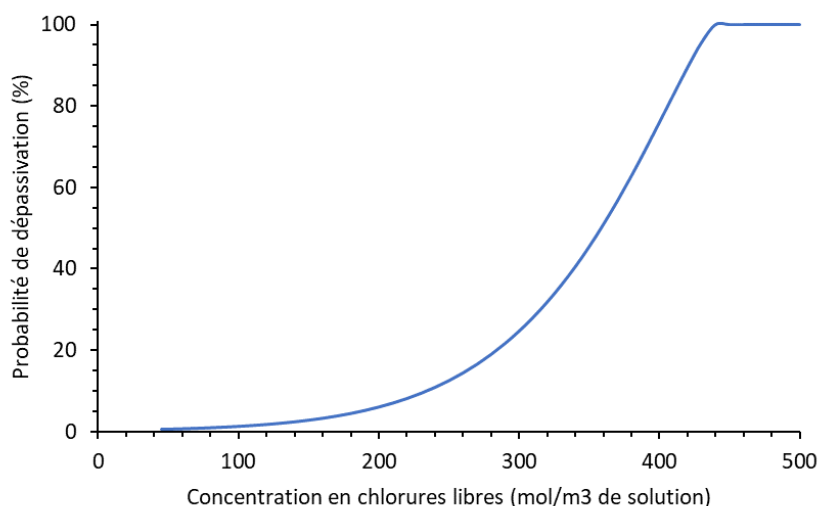


Figure 181 - Probabilisation du critère de dépassivation [d’après Mai-nhu, 2013]

Il serait intéressant d’actualiser la review de Angst avec les données les plus récentes afin de pouvoir éventuellement faire évoluer la valeur de la concentration critique en chlorures libres à partir de laquelle on peut considérer que 100% des armatures sont en situation de corrosion. On aurait aussi pu déterminer des valeurs différentes en fonction du type de béton étudié, mais dans le cadre de cette étude, les valeurs utilisées dans les travaux de Mai-nhu ont été directement appliquées.

La Figure 182, présente les probabilités de dépassivation basées sur l’équation de Mai-nhu et la review de Angst. On remarque que la probabilité reste quasi nulle jusqu’à 0,4% de chlorures initiaux. Une valeur de 0,65% de chlorures entraîne une probabilité de dépassivation autour de 15% et une activation de 1% est à 100%, indiquant une probabilité certaine d’initiation de la corrosion selon ce critère.

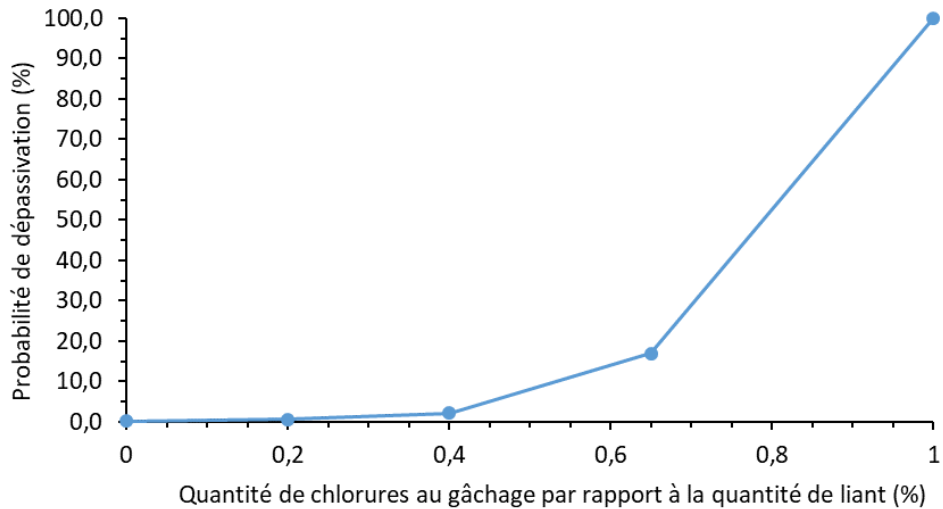


Figure 182 - Probabilité de dépassivation par rapport à la quantité de chlorures initialement ajoutée

3.3. Impact du type de béton

Le béton étudié (BOA 50/50) possède une porosité relativement fine et un coefficient de diffusion faible. Afin de comparer ce béton aux types de bétons les plus courants, possédant une porosité plus grande (14,5%) ainsi qu'un coefficient de diffusion plus important également, deux bétons témoins issus de la littérature sont considérés (BB 50/50 et BB 100% CEM I) [San Nicolas, 2011]. Les caractéristiques de chacun de ces bétons sont reprises dans le Tableau 39. Il a été choisi d'étudier les bétons activés avec 0,4% de chlorures car la norme limite l'utilisation des chlorures dans les bétons sans laitier à 0,4%.

Tableau 39 - Principales caractéristiques entre le béton étudié et les témoins choisis [San Nicolas, 2011]
 * la quantité de portlandite est calculée à l'aide d'un modèle [Buffo-Lacarrière, 2007]

	Béton Bâtiment		Béton ouvrage d'art
	BB 50/50	BB 100% CEM I	BOA 50/50
Porosité (%)	14,5	14,5	12
Quantité ciment (kg)	310	310	370
Coefficient de diffusion ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	5	10	1
Quantité de portlandite* (mol/m ³ de béton)	322,56	1257,7	387,62
Eau efficace / Liant	0,6	0,6	0,45
Rapport C/S C-S-H	1,32	1,81	1,32
Quantité de chlorures ajoutés au gâchage (% par rapport à la masse de liant)	0,4	0,4	0,4

On peut noter que les deux bétons témoins appartiennent à la même classe de résistance C25/30 XF1 et il s'agit de bétons de bâtiment courant. Les deux témoins diffèrent principalement de par leur coefficient de diffusion (très élevé dans le cas d'un mélange sans laitier), et de par leur teneur en portlandite (relativement faible dans le cas d'un mélange 50/50). Une diffusion élevée va a fortiori accélérer la vitesse de pénétration des chlorures en profondeur du béton. Une teneur élevée en portlandite a pour effet de ralentir la carbonatation.

3.3.1. Impact du type de béton sur la carbonatation

Les résultats (Figure 183) montrent des différences notables entre les bétons.

Béton de bâtiment

Ainsi, le béton de bâtiment 50/50 (BB 50/50) possède la profondeur de carbonatation la plus importante. Sa faible teneur en portlandite et sa porosité élevée sont en grande partie responsable de ce résultat. C'est le seul béton des trois à dépasser la profondeur de 3cm à 50 ans.

Bétons d'ouvrages d'art

Le béton d'ouvrage d'art à base de 50% de laitier et le béton de bâtiment sans laitier présente une profondeur de carbonatation relativement semblable autour de 2,5 cm à 50 ans. Cela signifie que la plus faible porosité et un coefficient de diffusion très faible ont permis au béton BOA 50/50 de compenser la quantité de portlandite plus de 3 fois plus élevée pour le mélange 100% CEM I. Ce mélange est pénalisé par sa plus grande porosité et son coefficient de diffusion plus important.

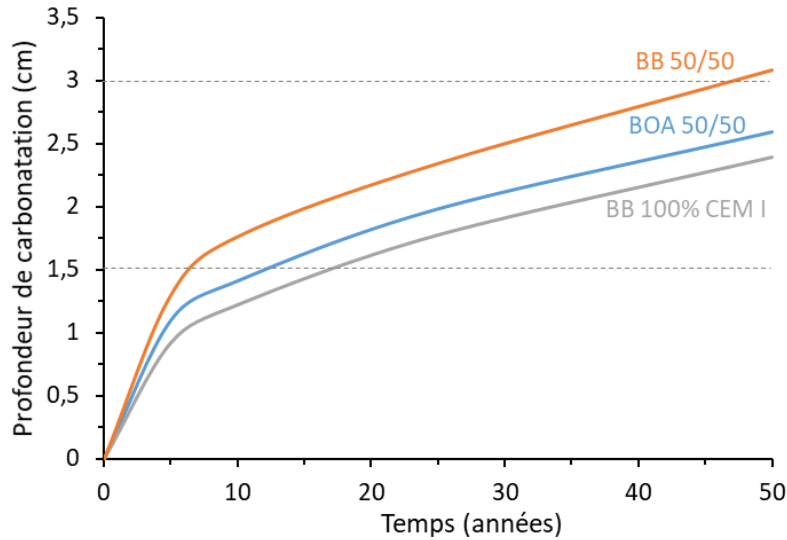


Figure 183 – Profondeur de carbonatation des différents mélanges en fonction du temps

3.3.2. Impact du type de béton sur la diffusion des chlorures libres

En prenant en compte les concentrations en chlorures libres à 3cm d'enrobage pour les différents bétons, on remarque que les valeurs à 50 ans sont semblables autour de 120mol/m^3 de solution poreuse (Figure 184) que l'on peut associer à une probabilité de dépassement de l'armature quasi nulle (<2%).

On peut toutefois noter que la concentration du béton BOA 50/50 est supérieure aux deux autres bétons. Cela s'explique par la différence de porosité. Le béton d'ouvrage d'art étant moins poreux, une quantité équivalente de chlorures entraîne, à degré de saturation équivalent, une concentration plus élevée (voir Figure 157). Les courbes n'ont pas le même point de départ initial à $t=0$ car les concentrations en chlorures libres sont impactées par la porosité mais aussi par le coefficient de partage différent pour les mélanges 50/50 et les mélanges 100% CEM I, basé sur les extractions de solutions poreuses présentées au chapitre 4.

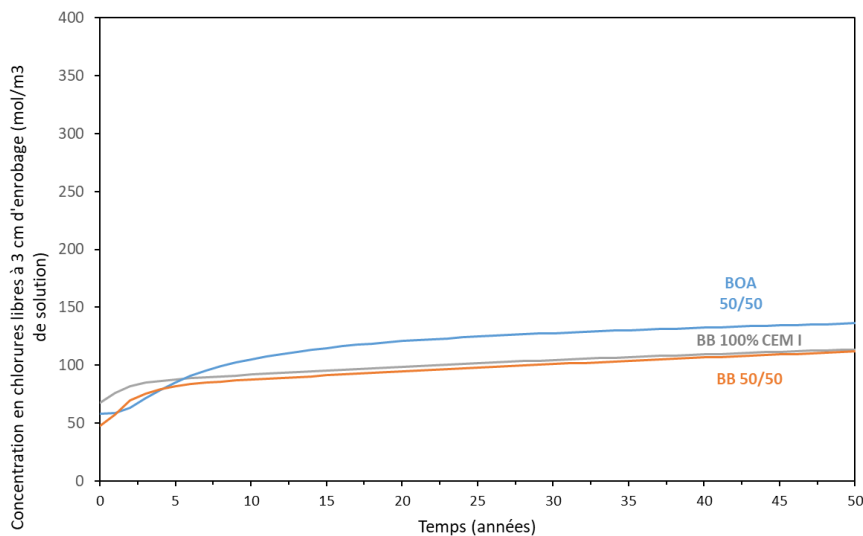


Figure 184 – Comparaison des concentrations en chlorures libres à 3cm d'enrobage pour différents types de béton

Conclusion

En l'absence de carbonatation les chlorures fixés dans les sels de Friedel restent piégés, comme l'indique les résultats de DRX. Toutefois, en cas de carbonatation, les sels de Friedel se déstabilisent libérant les chlorures fixés dans la solution porale qui peuvent diffuser. La diffusion des chlorures est alors plus rapide que la progression du front de carbonatation jusqu'à l'armature et peut initier de la corrosion. L'utilisation d'un modèle numérique a permis de simuler le comportement de bétons en cas de carbonatation. Ces simulations ont pour but d'étudier l'impact du relargage des chlorures, initialement fixés dans les sels de Friedel et les C-S-H. Il apparaît que le couplage entre la carbonatation d'un côté et la diffusion des ions chlorures fait ressortir le rôle prépondérant de la carbonatation.

La carbonatation est d'autant plus importante que l'humidité relative est faible, avec un écart important entre une situation à 55%HR, particulièrement critique, et des humidités relatives supérieures. La vitesse de carbonatation est très rapide durant les 10 premières années puis se stabilise. La présence de cycles d'humidité entraîne une accélération de la carbonatation, associée à une libération supplémentaire de chlorures.

La répartition des chlorures entre la phase liquide et les hydrates, ainsi que la proportion liée aux sels de Friedel vis-à-vis de la quantité adsorbée dans les C-S-H, ne semble pas déterminante par rapport à la concentration en chlorures libres. La quantité initiale de chlorures augmente la quantité de chlorures libres lorsque les sels de Friedel se carbonatent. Jusqu'à un ajout de 0,4%Cl⁻, la probabilité de dépassivation reste négligeable. Une activation de 0,65% Cl⁻ conduit à une probabilité de dépassivation de 15%, donc une situation intermédiaire, alors que l'activation de béton avec 1% de chlorures conduit à une concentration en chlorures libres très importante pouvant représenter potentiellement un risque pour la corrosion des armatures.

La comparaison de plusieurs bétons issus de travaux expérimentaux de cette thèse et de la littérature a montré qu'un béton d'ouvrage d'art 50/50 (CEM I-Laitier) et un béton de bâtiment 100% CEM I présente une profondeur de carbonatation semblable à 50 ans. Cela signifie qu'une porosité inférieure et un coefficient de diffusion plus faible ont permis au béton 50/50 de compenser la quantité de portlandite plus de 3 fois plus élevée pour le mélange 100% CEM I (pénalisé par sa plus grande porosité et son coefficient de diffusion plus important). La concentration en chlorures libres de ces mélanges est faible et peut être associée à une probabilité de dépassivation quasi nulle (<2%).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Il est reconnu que les laitiers de haut-fourneau permettent aux bétons d'améliorer plusieurs aspects de leur durabilité. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient de s'hydrater plus lentement que les ciments Portland, si bien que l'utilisation de forts taux de laitier ralentit le durcissement des bétons et peut poser problème pour le respect des cadences de constructions imposées. L'utilisation d'accélérateurs permet de pallier en partie ce problème et, parmi les produits les plus efficaces et les moins chers, se trouvent les sels chlorés. Ces sels sont déjà utilisés dans plusieurs CEM III commerciaux. Cependant, comme les chlorures peuvent potentiellement entraîner des problèmes de corrosion, il nous a semblé nécessaire d'analyser leurs effets sur la durabilité potentielle des bétons avec laitier, ce qui a été l'objectif principal de ces travaux de thèse.

La stratégie de l'étude de la durabilité des bétons avec laitier activés par des sels chlorés s'est divisée en trois parties, représentant les trois chapitres de résultats de cette thèse. Cette stratégie a mené à plusieurs conclusions.

Durabilité générale

Après avoir montré l'efficacité des sels chlorés à améliorer les résistances en compression à jeune âge, nous avons évalué les effets de ces sels sur plusieurs propriétés de durabilité des bétons (principalement la caractérisation du réseau poreux et des propriétés de transfert). En effet, il serait préjudiciable qu'une activation à jeune âge affecte négativement la durabilité à plus long terme, ce qui ferait perdre l'un des avantages de l'utilisation des laitiers.

Le principal résultat est que **l'ajout de chlorures impacte peu les indicateurs de durabilité**. Seule la carbonatation semble plus importante pour les formules contenant des chlorures. L'activation aux chlorures, bien que permettant d'améliorer les résistances mécaniques en compression à jeune âge, peut entraîner un léger ralentissement du gain de résistance à plus long terme, surtout si de grandes quantités de chlorures sont introduites.

Le retrait des mélanges activés semble plus rapide que le mélange non activé, preuve de l'activation au jeune âge. Puis, le mélange référence rattrape au fil du temps le retrait des mélanges activés, ce qui traduit le ralentissement du développement des résistances mécaniques à plus long terme pour les mélanges activés.

Certaines différences sont notables, entre les mélanges activés ou non, sur la structuration de la porosité la plus fine, comme le montre les résultats de porosité mercure et d'absorption capillaire. La mesure de la profondeur de pénétration des ions chlore par migration en régime non-stationnaire est également comparable jusqu'à 0,65% Cl⁻ et devient plus importante à partir de 1% Cl⁻.

Cas particulier de la corrosion

L'utilisation de laitier permet généralement de réduire significativement la diffusion des ions chlorures, améliorant ainsi le comportement des bétons aux attaques externes de chlorures. Cependant, dans le cas de l'activation par des sels chlorés, les ions chlorures sont déjà dans la matrice et pourraient engendrer l'apparition précoce de corrosion des armatures en acier. Nous avons donc étudié en détails le risque de corrosion des bétons de laitier par des essais électrochimiques couplés à des observations directes des aciers, notamment pour évaluer le taux de chlorures permettant de demeurer dans un domaine sécuritaire.

Les études électrochimiques entreprises, couplées à des techniques d'observations, permettent d'être relativement confiant sur le fait que **les mélanges activés jusqu'à 0,4% de chlorures ne présentent pas de risque de corrosion**. En effet, les potentiels mesurés sont semblables au témoin non activé, et les densités de courant très faibles sont du même ordre de grandeur que le mélange sans chlorures.

La résistivité des mélanges 50% laitier avec chlorures est plus importante que le mélange référence sans chlorures alors que c'est le résultat inverse qui est observé sur mélange avec ciment seul. Les mélanges à base de laitier, activés ou non, s'opposent donc de façon plus importante au passage du courant notamment de part une microstructure différente.

L'étude chimique des chlorures a permis de constater que les chlorures ajoutés se fixent en très grande majorité dans les hydrates (< à 7 jours). Les mélanges à base de laitier fixent plus rapidement les chlorures que les mélanges composés seulement de ciment.

Enfin, l'étude microstructurale a permis d'identifier le devenir des chlorures dans la matrice cimentaire. On retrouve une grande partie de ces chlorures fixés chimiquement à des hydrates de type sels de Friedel. Le reste des chlorures fixés doit être adsorbé en surface des C-A-S-H, sans que cela n'ait pu être mis directement en évidence.

Stabilité de la protection

Le besoin de protéger les aciers pendant au moins la durée de vie de l'ouvrage nous a amené à nous questionner sur le devenir des ions chlorures piégés par les hydrates produits par le laitier. Un relargage précoce des chlorures pourrait entraîner une diminution de la durabilité de l'ouvrage, si les ions libérés arrivaient à l'armature. Nous avons estimé que le principal problème potentiel pourrait être lié à la carbonatation des hydrates ayant piégé les ions chlorures. Dans un tel cas, la carbonatation conduirait à relarguer les chlorures, qui seraient alors libres de diffuser vers l'armature. Afin d'évaluer ce risque, nous avons utilisé un modèle couplé carbonatation/diffusion afin de calculer, pour plusieurs configurations, l'effet de la libération des ions chlorures.

En l'absence de carbonatation, les chlorures fixés dans les sels de Friedel restent piégés, comme l'indique les résultats de DRX. Toutefois, en cas de carbonatation, les sels de Friedel se déstabilisent, libérant les chlorures fixés dans la solution porale et peuvent alors diffuser. **La modélisation couplée carbonatation/diffusion a montré que la diffusion des chlorures est plus rapide que la progression du front de carbonatation** jusqu'à l'armature et peut initier de la corrosion.

La carbonatation est d'autant plus importante que l'humidité relative est faible, avec un écart important entre une situation à 55%HR, particulièrement critique, et des humidités relatives supérieures. La vitesse de carbonatation est très rapide durant les 10 premières années puis se stabilise. La présence de cycles d'humidité entraîne une accélération de la carbonatation, associée à une libération supplémentaire de chlorures.

La répartition des chlorures entre la phase liquide et les hydrates, ainsi que la proportion liée aux sels de Friedel vis-à-vis de la quantité adsorbée dans les C-S-H, ne semble pas déterminante par rapport à la concentration en chlorures libres. La quantité initiale de chlorures augmente la quantité de chlorures libres lorsque les sels de Friedel se carbonatent. **Jusqu'à un ajout de 0,4%Cl⁻, la probabilité de dépassivation reste négligeable.** Une activation de 0,65% Cl⁻ conduit à une probabilité de dépassivation de 15%, donc une situation intermédiaire, alors que l'activation de béton avec 1% de chlorures conduit à une concentration en chlorures libres très importante pouvant représenter potentiellement un risque pour la corrosion des armatures.

La comparaison de plusieurs bétons issus de travaux expérimentaux de cette thèse et de la littérature a montré qu'un béton d'ouvrage d'art 50/50 (CEM I-Laitier) et un béton de bâtiment 100% CEM I présentent une profondeur de carbonatation semblable à 50 ans.

Perspectives

Cette étude a permis d'apporter des éléments de réponse quant aux problématiques industrielles et scientifiques définies. Les perspectives suivantes sont envisagées :

Perspectives méthodologiques

Expérimental - Les mesures électrochimiques représentent des outils fondamentaux pour l'étude de la corrosion des aciers dans les bétons. Elles doivent néanmoins être couplées avec des observations directes, réalisées essentiellement dans ce travail par des autopsies, c'est-à-dire des essais destructifs. Nous avons commencé à mettre en place des essais non destructifs par suivi en microtomographie aux rayons X, mais la méthode demanderait encore quelques développements pour la rendre utilisable. Cette méthode pourrait être très avantageuse pour un suivi de corrosion in situ des mêmes échantillons au cours du temps.

Modélisation - Le modèle couplé utilisé dans cette thèse a permis d'étudier les impacts de la carbonatation et de la diffusion des ions chlorures des mélanges activés. Il nécessiterait néanmoins quelques améliorations, par exemple la prise en compte de l'activation sur la carbonatation des mélanges. Quelques hypothèses du modèle seraient également à améliorer car si elles étaient valables pour des mélanges simples, elles peuvent être plus questionnables pour des mélanges activés, plus complexes notamment dans les arrangements de phases. Par ailleurs, des validations expérimentales seraient nécessaires afin d'améliorer la confiance des résultats calculés.

Cas particulier de la corrosion

Les études de corrosion ont permis de montrer que l'activation des laitiers par des quantités limitées de sels chlorés était possible, sans générer de crainte excessive de réduction drastique de la durée de vie des ouvrages. Il serait néanmoins nécessaire :

- de mieux comprendre les mécanismes de piégeage des ions chlorures par les hydrates produits, notamment en les quantifiant. Il serait également intéressant de déterminer la capacité des mélanges activés à fixer des chlorures extérieurs par des essais de diffusion naturelle, ainsi que par l'utilisation du modèle couplé.

- de mieux caractériser l'interface béton-acier, afin de s'assurer de la re-passivation de l'armature. Cela pourrait être étudié par un suivi de courant dans le temps s'établissant entre une anode et une cathode séparée spatialement (relié électriquement et plongée dans une solution identique).

Durabilité et stabilité de la protection

La carbonatation des bétons avec additions est un point faible connu depuis plusieurs années. Il a de plus été montré dans le chapitre 3 que l'activation réduisait les performances des bétons avec laitier vis-à-vis de la carbonatation. Le chapitre 5 a également montré l'importance de cette carbonatation, puisque la déstructuration des hydrates ayant piégé les ions chlorures pénalise la durabilité en affectant la probabilité de corrosion à cause de la diffusion de ces ions vers les armatures. Un point clé d'amélioration de la durabilité des bétons aux laitiers activés par les sels chlorés est donc l'amélioration des performances en carbonatation de ces bétons. Cela pourrait représenter une perspective importante, en cherchant notamment des moyens de rendre ces bétons plus efficaces contre la carbonatation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFGC** (2004) Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, Guide AFGC
- AFNOR** (2012) NF EN 197-1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
- AFNOR** (2014) NF EN 206 : Béton – Spécification, performances, production et conformité
- AFNOR** (2016) NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances
- AFNOR** (2010) NF P18-459 : Béton – Essai pour béton durci – essai de porosité et de masse volumique
- AFNOR** (2011) XP P18-463 : Bétons - Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci
- AFNOR** (2015) NF EN 12390-11 : Essai pour béton durci – Partie 11 : détermination de la résistance du béton à la pénétration des chlorures, diffusion unidirectionnelle
- AFNOR** (2012) XP P18-461 : Essai sur béton durci - Essai accéléré de migration des ions chlorure en régime stationnaire - Détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorure
- AFNOR** (2012) XP P18-462 : Essai sur béton durci - Essai accéléré de migration des ions chlorure en régime non-stationnaire - Détermination du coefficient de diffusion apparent des ions chlorure
- AFPC-AFREM** (1998) Durabilité des bétons : Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques, INSA-UPS, Toulouse
- Al Hajjar H.** (2008) Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France
- Alonso C., Castellote M., Andrade C.** (2002) Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements, *Electrochimica Acta*, 47, 3469–3481.
- Andrade C., Page C.L.** (1986) Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chlorides salts: a study of cation specific effects, *British Corrosion Journal* 21, 49-53

- Andrade C., Alonso C., with contributions from Gulikers J., Polder R., Cigna R., Vennesland O., Salta M., Raharinaivo A., Elsener B.** (2004) Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Rilem TC 154-EMC :” Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion” Materials and Structures, Vol 37, pp 623-643
- Angst, U. et al.** (2009), Critical chloride content in reinforced concrete – a review, Cement and Concrete Research 39, pp1122-1138
- Ann K.Y., Song H.W.** (2007) Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corrosion Science, Volume 49, Issue 11, pp 4113-4133
- Ann K.Y., Ahn J.H., Ryou J.S.** (2009) The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures, Construction and Building Materials 23, pp 239-245
- Arya C., Xu Y.** (1995) effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete, Cement and Concrete Research Vol. 25, No 4, pp 893-902
- Arya, C. et al.** (1990) Factors influencing chloride-binding in concrete, Cement and Concrete Research 20, pp 291-300
- Auroy M.** (2014) Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d’eau des matériaux cimentaires, Université Paris-Est, France
- Balayssac, J.P., Detriche, C.H., Grandet** (1993) Intérêt de l’essai d’absorption d’eau pour la caractérisation du béton d’enrobage, Materials and Structures 26, 226
- Baroghel-Bouny V., et al** (2005), Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes, Techniques Ingénieur
- Baroghel-Bouny V., et al** (2008), La durabilité des armatures et du béton d’enrobage, La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement, 2nd ed. Paris, Presses de l’école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC).
- Baroghel-Bouny V., Thiery M., Wang X.** (2011) Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials, Cement and Concrete Research, 41, pp 828-841
- Baron, J. et Ollivier, J. P.** (1992). Durabilité des bétons. Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées.

- Basheer P.A.M., Gilleece P.R.V., Long A.E., Carter W. J. Mc** (2002) Monitoring electrical resistance of concretes containing alternatives cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration, *Cement and Concrete Composites*, Volume 24, Issue 5, pp 437-449
- Beaudoin J.J., Ramachandran V.S., Feldman R.F.** (1990) Interaction of chloride and C-S-H, *Cement and Concrete Research*, Volume 20, Issue 6, pp 875-883
- Berodier E., Bizzozero J., Muller A. C. A.** (2016) Mercury intrusion porosimetry, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Edited By Scrivener, Snellings, Lothenbach, Taylor & Francis
- Bertolini L., Elsener B., Pedeferra P., Polder Rob B.** (2004) *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*, Wiley-VCH Verlag
- Blunk, G., Gunkel P., Smolczyk H. G.** (1986) The distribution of chloride between the hardening cement paste and pore solution, 8th international congress on the chemistry of cement, Rio, 85-90.
- Bouikni, A., et al.** (2009), Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag, *Construction and Building Materials*, 23 (8), pp 2836-2845
- Bouteiller V., Cremona C., Baroghel-Bouny V., Maloula A.** (2005) Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time, *Cement and Concrete Research* 42, pp1456–1467, 2012
- Buffo-Lacarrière L., Sellier A., Escadeillas G., Turatsinze A.** (2007) Multiphase finite element modelling of concrete hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp.131-138
- Byfors, K.** (1987), Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste, *Cement and Concrete Research* 17, 115–130
- Cefracor**, Aspects électrochimiques de la corrosion, www.cefracor.org/doc/cours-03.pdf
- Chang, Z.-T., Cherry, B., Marosszeky, M.** (2008) Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete, *Corrosion Science* 50, 357–364.
- Cheng A. et al.** (2005). Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete. *Materials Chemistry and Physics* 93, 404-411
- Cyr, M.** (1999) Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires. Thèse en cotutelle INSA de Toulouse / Université de Sherbrooke

- Cyr M., Tagnit-Hamou A.** (2001) *Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials*, Mater. Struct., 34 (2001), pp. 342-350
- Cyr M., Daidié A.** (2007) Optimization of a high-pressure pore water extraction device, review of scientific instruments, Vol 78
- Cyr, M.** (2013). Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability, in Eco-efficient concrete, Woodhead Publishing Limited, pp 153 – 197
- Deby F.** (2008) *Approche probabiliste de la durée des bétons en environnement marin*, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, France
- Dhir, R.K. et al.** (1996) Chloride binding in GGBS concrete. Cement and Concrete Research 26, n°12, pp 1767-1773
- Diaz B., Novoa X.R., Perez M.C.** (2006) Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements, Cement & Concrete Composites 28, 237–245
- Divsholi B.S. et al.** (2014) Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete, International journal of concrete structures and materials, Vol. 8, No. 2, pp 157-164
- Drouet E.** (2010) Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques, Thèse de Doctorat, Ecole normale supérieure de Cachan – ENS Cachan, France
- Dunster A.M.** (1989) An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation, Advances in Cement Research, 2(7), 99-106
- Duval R.** (1992) La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, la durabilité des bétons, presses de l'école nationale des ponts et chaussées, France.
- Elakneswaran Y., Nawa T., Kurumisawa K.** (2009) Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides, Cement and Concrete Research 39, pp 340-344
- Emanuelson A., Landa-Canovas Angel R, Hansen S.** (2001) A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates, Cement and Concrete Research, Volume 33, Issue 10, pp 1623-1630
- Eurocode 2 - EN 1992-1-1** (2005) Calcul des structures en béton. Partie 1-1 : règles générales et règles pour les bâtiments. Bruxelles, 2005.

- Feldman, R. F.** (1983). Significance of porosity measurements on blended cement performance, in SP-79: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in concrete, ACI, 415–434
- François R., Laurens S., Deby F.** (2018) Corrosion and its consequences for reinforced concrete structures, ISTE Press, Elsevier
- Florea M.V.A., Brouwers H.J.H.** (2012) Chloride binding related to hydration products Part I: Ordinary Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 42, pp 282-290
- Florea M.V.A., Brouwers H.J.H.** (2014) Modelling of chloride binding related to hydration products in slag-blended cements, Construction and Building Materials, Volume 64, 14, pp 421-430
- Garcia V.** (2013) Contribution à l'étude du taux de chlorures pour l'amorçage de la corrosion des armatures du béton armé, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse
- Gouda V.K., Halaka W.Y.** (1970) Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel, II. Embedded in concrete, British Corrosion Journal 5, pp 204–208.
- Gruyaert E., et al.** (2010) A comparative study of the durability of ordinary Portland cement concrete and concrete containing (high) percentages of blast-furnace slag, in Brameshuber, W. (Ed.) International RILEM Conference on Material Science. Bagnaux, RILEM Publications.
- Gulikers J.** (2003) Problems encountered in the detection of reinforcement corrosion in concrete tunnel linings - theoretical considerations, Materials and Corrosion 54, pp454–459
- Gulikers J.** (2005) Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement, Materials and Corrosion, Vol. 56, Issue 6, pp 393-403
- Hall, C.** (1989) Water sorptivity of mortars and concretes: a review, *Magazine of Concrete Research* 41, 147, pp 51–61
- Hansson C.M., Frolund T., Markussen J.B.** (1985) The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts, Cement and Concrete Research 15, pp 65-73
- Hausman D.A.** (1967) Steel corrosion in concrete: how does it occur? Materials Protection

- Hirao H., Yamada K., Takahashi H., Zibara H.** (2005) Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 3:77-84
- Holloway M., Sykes J.M.** (2005) Studies of the corrosion of mild steel in alkali-activated slag cement mortars with sodium admixtures by a galvanostatic pulse method, *Corrosion Science* 47, pp 3097-3110, 2005
- Hooton, D.** (2000). Canadian use of ground granulated blast-furnace slag as a supplementary cementing material for enhanced performance of concrete. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 27(4) 754-760
- Hunkeler** (2005) *Corrosion in reinforced concrete structures*, Edited by Hans Böhni, Woodhead Publishing
- Hyvert N.** (2009) Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse en collaboration avec le CERIB
- Jewell R.B., Rathbone, R.F.** (2009) Optical properties of coal combustion products for particle-size analysis by laser diffraction *Coal Combust. Gasif. Prod.* p. 6
- Kayali O., Khan M.S.H., Sharfuddin Ahmed M.** (2012) The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with GGBS, *Cement and Concrete Composite* 34, pp 936-945
- Kolani B.** (2012) Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers, thèse de doctorat, Université de Toulouse
- Khan M.S.H., Kayali O., Troitzsch U.** (2016) Chloride binding capacity of hydrotalcite and the competition with carbonates in ground granulated blast furnace slag concrete, *Materials and Structures*, Vol. 49, Issue 11, pp 4609-4619
- Lambert P., Page C. L., Short N. R.** (1985) Pore solutions chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water, *Cement and Concrete Research* 15, 675-687
- Longuet P., Burglen L., Zelwer A.** (1973) La phase liquide du ciment hydraté, *Rev. Matér. Constr.*, 676, p35-41
- Luo, R. et al** (2003). Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 1-7
- Lye C.-Q., Dhir R. K., Ghataora G. S.** (2016) Carbonation resistance of GGBS concrete *Magazine of Concrete Research*, Volume 68 Issue 18, September, 2016, pp. 936-969

- Macphee D.E., Cao H.T.** (1993) Theoretical description of impact of blast furnace slag (BFS) on steel passivation in concrete, Magazine of concrete research, No 162, pp63-69
- Mai-nhu J.** (2013) Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation / chlorures en présence de cycles hydriques, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France
- Malhotra V M, et al.** (2000), Long-term mechanical properties and durability characteristics of high-strength/high-performance concrete incorporating supplementary cementing materials under outdoor exposure conditions, Materials Journal, 97, 518–525
- Marcus P.** (1995) Growth and stability of passive film: “Corrosion Mechanisms in Theory and Practice”, P. Marcus and J. Oudar eds., Marcus Dekker, pp 201-216
- Massazza, F.** (1998), Pozzolana and pozzolanic cements, in Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, 4^{ème} edition, Elsevier Science and Technology Books
- McCafferty, E.** (2005) Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corrosion Science 47, pp 3202-3215
- Morandeau A.** (2013) Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite, Thèse de doctorat, Université Paris-Est
- Moranville-Regourd M,** (2004) Cements made from blastfurnace slag, in Lea’s chemistry of cement and concrete, Chapitre 11, 4^{ème} edition, Elsevier Science and Technology Books
- Mualem Y.** (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, Wat. Res. Res., Vol. 12, pp 513-522
- Nishikawa T., Suzuki K., Ito S., Sato K., Takebe T.** (1992) Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, Cement and Concrete Research, Volume 22, pp 6-14
- NT Build 492** (1999) Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments
- Olsson N., Baroghel-Bouny V., Nilsson L-O., Thiery M.** (2013) Non-saturated ion diffusion in concrete – a new approach to evaluate conductivity measurements, Cement and Concrete Composites, Volume 40, pp 40-47
- Parthiban N.** (2011) Chemistry and corrosion mechanisms of steels embedded in high-density slag concrete for storage of used nuclear fuel, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Thèse, University of Toronto

- Pons G. et Torrenti J.-M.** (1992). Durabilité des bétons. Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées.
- Prusinski J.R., Marceau M. L., Vangeem M. G.** (2004) Life cycle inventory of slag cement concrete, 8th CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete
- Pourbaix M., Klimzack-Mathieiu L., Mertens Ch., Meunier J., Vanleughenaghe Cl., de Munck L., Laureys J., Neelemans L., Warzee M.** (1963) Potentiokinetic and corrosimetric investigations of the corrosion behaviour of alloy steels, Corrosion Science, Volume 3, Issue 4, pp 239-259
- Ramachandran V.S., Seeley R.C., Polomark G.M.** (1984) Free and combined chloride in hydrating cement and cement compounds, Materials and Structures, Volume 19, pp 285-289
- Roy A.** (2009) Sulfur speciation in granulated blast furnace slag: An X-ray absorption spectroscopic investigation, Cement and concrete research vol 39, pp659-663
- Ryou J.S., Ann K. Y.** (2008) Variation in the chloride threshold level for steel corrosion in concrete arising from different chloride source, Magazine of concrete research, 60, No. 3, pp 177-187
- Saillio M.** (2012) Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique, Université Paris-Est, Français
- Samson G., Cyr M., Gao X.** (2017) Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS, Construction and Building Materials, Volume 144, Pages 50-64
- San Nicolas R., Cyr M., Escadeillas G.** (2014) Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement, Construction and Building Materials, Volume 55, 31, Pages 313-322
- Schiessl P.** (1988) Corrosion of steel in concrete, report of the technical committee 60-CSC, Chapman and Hall, London, New York
- Schiessl P., Breit W.** (1993) Local repair measures at concrete structures damaged by reinforcement corrosion — aspects of durability, Proc. 4th Int. Symp. "Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, pp. 525–534
- Siddique R., Khan M. I.** (2011) Supplementary Cementing Materials, Engineering materials, Springer
- Silva A., Neves R., de Brito J.** (2013) Statistical modelling of carbonation in reinforced concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 50, pp 73-81

- Sisomphon K., Franke L.** (2007) Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, *Cement and Concrete Research* 37, pp 1647 -1653
- Sohail, M.** (2013) Corrosion of steel in concrete: development of an accelerated test by carbonatation and galvanic coupling, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Song, H. et al** (2010) influence of chemistry of chloride ions in cement matrix on corrosion of steel, *ACI materials journal*, pp332-339
- Song, H., Saraswathy V.** (2006) Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag – an overview, *Journal of hazardous materials B138*, pp226-233
- Sulapha P., et al.** (2003), Carbonation of concrete containing mineral admixtures, *Journal of Materials in Civil Engineering*15, 134–143
- Taché G.** (1986) Méthodes électrochimiques d'étude et de détection de la corrosion des armatures dans le béton, Mémoire CNAM, pp108-111
- Tang L., Nilsson L-O.** (1993) Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cement and Concrete Research* Vol 23(2), pp 247-253
- Taylor R., Richardson I.G., Brydson R.M.D.** (2010) Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, Issue 7, pp 971-983
- Thiery M.** (2005) Modelling of atmospheric carbonation of cement-based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state. *Engineering Sciences*, Ecole des Ponts ParisTech, France
- Thomas M.D.A., Hooton R.D., Scott A., Zibara H.** (2012) The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research* 42, pp 1-7
- Tritthart J.** (1989) Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding, *Cement and Concrete Research*, Volume 19, Issue 5, pp 683-691
- Tromans D.** (1980) Anodic Polarisation behavior of mild steel in hot alkaline sulfide solutions, *J electrochemical society* 127, pp1253-1256
- Tuutti K.** (1982). Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm

- Uchikawa, H.** (1986). Blended cements – Effect of blending components on hydration and structure formation, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1, 250–280
- Uptaka J. O., Basheer P.A.M., Black L.** (2019) Slag hydration and chloride binding in slag cements exposed to a combined chloride-sulphate solution, *Construction and Building Materials*, Vol, 195, pp 238-248
- Viallis-Terrisse H.** (2000) Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins – analogie avec les argiles, PhD Thesis, UFR des sciences et Techniques, Bourgogne, France
- Vervisch-Fortuné, I.** (2009) Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Van Genuchten M. Th.** (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil, *Soil Sci. Am. J.*, Vol 44, pp 892-898
- Vu N.** (2011) Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France
- Wang X.** (2012) Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés, thèse de doctorat, Université de Paris-Est
- Wedding P. A., Hogan F. J., Meusel J. W.** (1981) Evaluation for durability and strength development of ground granulated blast furnace slag, *Cement and Concrete Aggregates* Volume 3, Issue 1
- Xu Y.** (1997) The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry, *Cement and Concrete Research*, Volume 27, Issue 12, pp 1841-1850
- Yoon I.K., Lu O.C., Park K.** (2007) Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete, *Atmospheric Environment Journal*, 41: 7274-7285
- Yuan (2009)** Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review, *Construction and building materials*, 23
- Zhang, X. L. et al.** (2009) Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, *Corrosion Science* 51, pp 581-587
- Zibara, H.** (2001) Binding of external chlorides by cement pastes, University of Toronto, Canada

ANNEXES

ANNEXE A

Fiche technique laitier ECOCEM France Fos/mer..... p. 270

Fiche technique laitier ECOCEM Ireland Dublin..... p. 272

ANNEXE B

Fiche technique Superplastifiant..... p. 274

ANNEXE C

Fiches technique granulats Palvadeau..... p. 276

ANNEXE D

Paramètres d'entrée du modèle SDREAM-CRETE [Mai-Nhu, 2013]..... p. 280



FICHE TECHNIQUE

Laitier granulé de haut-fourneau moulu produit à Fos-sur-Mer

Ecocem est utilisé comme liant hydraulique en combinaison avec du ciment Portland ou du ciment Portland composé pour réaliser des bétons performants et à faible impact environnemental. Son dosage est fonction du référentiel choisi.

Il s'utilise aussi dans de nombreux domaines d'application : bétons, mortiers, enduits chapes ciments, liants hydrauliques routiers, fondations spéciales, inertage de déchets et valorisation des sédiments

Issu du laitier granulé de haut-fourneau fabriqué à 800 m et valorisé avec un broyeur vertical de dernière génération, Ecocem est un produit de qualité constante et disponible toute l'année.

Plébiscité pour ses avantages, environnementaux, techniques et esthétiques par les ingénieurs, architectes et entreprises de construction.



FAIBLE EMPREINTE CARBONE

L'indicateur réchauffement climatique du laitier moulu Ecocem selon la norme NF EN 15 804 est de 20,4 kg de CO₂/tonne produite, périmètre modules A1-A2-A3 (du berceau à la sortie d'usine).



COMPOSITION DE BÉTON À LA CARTE

Ecocem permet de recomposer le liant au malaxeur à béton avec la possibilité d'ajuster le dosage de laitier moulu selon le cahier des charges.

Révision: 06/03/2018

BÉNÉFICES



Ouvrabilité améliorée : les produits formulés avec Ecocem sont maniables plus longtemps et particulièrement sous des températures élevées.



Faible chaleur d'hydratation : réduit le risque de fissure d'origine thermique.



Résistant aux sulfates : augmente la durée de vie de l'ouvrage.



Résistant aux chlorures : contribue à la réduction de la solubilité des résidus tels que chlorures.



Couleur claire : permet de réaliser des parements clairs.

Finitions : état de surface plus lisse et moins poreux.



ASSISTANCE TECHNIQUE

ECOCEM France a une équipe d'experts avec une grande expérience dans les liants, le béton et les matériaux de construction.

Notre équipe peut vous conseiller sur une formulation et utilisation optimales du laitier moulu Ecocem



Laitier granulé de haut-fourneau moulu CE produit à Fos-sur-Mer

Répond à la norme européenne **NF EN 15167-1, 2006** : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – partie I : définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de constance des performances **1164-CPR-LGM001**, a été renouvelé le 10 janvier 2017, par le CERIB, organisme notifié n° 1164.

Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme **NF EN 206/CN**, classe confirmée, en date du 3 octobre 2017, par le CERIB.

FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos-sur-Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le **taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90 %** (mesure par diffraction de rayons X). Ecocem est livré en vrac.

COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	S ²⁻	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{equiv.}
37,7	10,2	0,6	43,8	6,4	0,7	0,1	0,02	0,7	0,21	0,28	0,37

Module chimique (CaO+MgO)/SiO₂ : > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES (valeurs indicatives représentatives)

Formulation		Résistances en compression (MPa)			INDICE D'ACTIVITÉ			Temps de prise initiale (min)
Ecocem	Ciment référence	7 jrs	28 jrs	90 jrs	7 jrs	28 jrs	90 jrs	
0 %	100 %	44	57	74	—			175
50 %	50 %	30	55	74	69 %	96 %	100 %	210
Limites de la norme produit NF EN 15167-1					≥ 45 %	≥ 70 %		< 2 × Tps ciment
Limites classe A selon norme NF EN 206/CN					≥ 65 %	≥ 85 %		

AUTRES CARACTÉRISTIQUES

Surface spécifique blaine	4 450 ± 250 cm ² /g ≥ 2750 cm ² /g : NF EN 15167-1 ≥ 4200 cm ² /g : classe A selon NF EN 206/CN
Diamètre médian indicatif (d50)	11 µm
Passant à 32 µm	≥ 95 %
Masse volumique	2,90 ± 0,03 g/cm ³
Densité apparente	0,8 ± 0,1 g/cm ³
Indice [CIE (*ab)] avec CR410	L* = 89,5 ± 2
Perte au feu (950 °C)	< 1,5 %
Humidité (100 °C)	< 0,5 %

Révision: 06/03/2016
Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

CONTACTEZ NOUS

T +33 (0)4 42 90 76 30 E contact@ecocem.fr W www.ecocem.fr





ECOCEM

GGBS

ECOCEM

TECHNICAL DATA SHEET

Ecocem Ground Granulated Blastfurnace Slag is used in combination with Portland Cement to produce superior longer lasting concrete. A replacement rate of up to 70% is permitted by the I.S EN 206-1. Ecocem GGBS replacement greater than 66% is classified as a sulfate resistant cement by EN 197 and can be used in aggressive ground conditions.

Ecocem GGBS is an industrial by product that is diverted from landfill and upcycled into a commodity product. On exiting the iron processing system, molten blast furnace slag is rapidly quenched with water to form granulated Blastfurnace Slag (GBS). The GBS is sourced from selected high quality suppliers in Europe. Ecocem GGBS is produced by drying and grinding the GBS at our milling plant in Dublin.



CHEMICAL COMPOSITION

The rate of vitrification means that the glass content of Ecocem GGBS is greater than 95%. (measured by X-ray diffraction) ensuring highly reactive material. The typical chemical composition of Ecocem GGBS is provided below:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SO	Cl	S [*]	Na ₂ Oeqv.
36.5	10.4*	0.7	42.4	8.1	0.4	0.5	0.1	0.01	0.7	0.5

*Al₂O₃ content below 14% guarantees the durability performance of Ecocem

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Standard Characteristics of Ecocem GGBS in combination with reference cement CEM I 42.5R:

COMBINATION		COMPREHENSIVE STRENGTH			ACTIVITY INDEX		INITIAL SETTING TIME
Ecocem GGBS	Cem I	7 Days	28 Days	56 Days	7 Days	28 Days	
0%	100%	45	58	61	-	-	120
50%	50%	35	59.5	65	78%	103%	170
70%	30%	27.5	54	58.5	61%	93%	200

Compressive strength reported in MPa measured by EN 196-1 mortar prisms.

OTHER VALUES

Blaine	450 + / - 30m /kg
D ₉₀	11µm
Density	2.91tn/m
Environmental Product Declaration (EPD EN 15804)	42kg CO ₂ /tonne
L* (Whitiness)	89
Solar Reflectivity Index (SRI) of Concrete	
50% GGBS	60
70% GGBS	74



FEATURES

Ecocem GGBS is specified for its' technical, environmental and aesthetic qualities by engineers, architects and stakeholders. Using Ecocem GGBS in concrete can extend the lifespan, prevent cracking and lower the embodied energy of a project.

- ▲ Increased durability against chemical and acid attack
- ▲ Increase long term strength
- ▲ Improved workability
- ▲ Lowers heat of hydration and reduces the risk of thermal cracking
- ▲ Sulfate and chloride resistant
- ▲ Whiter colour lowers pigment requirement
- ▲ Lower embodied energy
- ▲ Verified Environmental Product Declaration
- ▲ Contributes to LEED green building credits

ENVIRONMENTAL CREDENTIALS

Ecocem Ireland Ltd. employs an ISO 14001 Environmental Management System and ISO Quality Management System to ensure we continuously improve our performance and decrease our impact on the environment. Ecocem GGBS has a Very Good rating certification for BES 6001 Responsible Sourcing of Construction Products from the BRE and a third party verified Environmental Product Declaration of 42kgCO₂ per tonne. Replacing traditional Portland cement with Ecocem GGBS can help lower the overall embodied energy of your project and contribute to LEED and BREEAM green building rating systems.

CERTIFICATION

Ecocem GGBS has been rigorously tested in accordance with I.S.EN 15167 GGBS Standard. The product has been issued with an EC certificate of conformity to System +1 the NSAI and carries the CE mark 0050-CPR - 0074. A declaration of performance is available on request in accordance with the Construction Products Regulations.



ADVICE AND INFORMATION

For further information contact:

Ecocem Ireland Ltd.
Block F1
East Point Office Park
Dublin 3

Tel: 01 678 1800

Email: technical@ecocem.ie

www.ecocem.ie



CHRYSO® Fluid Premia 150

Superplastifiant Haut réducteur d'eau



dans un camion toupie, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse 1 minute par m³ de béton (avec un minimum total de 6 minutes).

Références chantiers

Parc de stationnement du Terminal 2E, Aéroport
Roissy Charles de Gaulle, France : caissons en
béton auto-plaçant précontraint.
BAP en préfabrication.

Sécurité

Ce produit est classé "sans danger". En cas d'exposition, le port d'équipements de protection individuelle est recommandé.
Avant toute utilisation, consulter la fiche de données de sécurité sur le site internet www.chryso.com



Les informations contenues dans la présente fiche technique sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application défectueuse ou d'utilisation de nos produits en dehors des stipulations du paragraphe « Application » de la fiche technique. Des essais pratiqués à chaque utilisation devront être effectués par les utilisateurs et permettre ainsi de vérifier que les modes d'emploi et les conditions d'application donnent satisfaction. Notre assistance technique se tient à la disposition des utilisateurs. Consultez la version la plus récente de la fiche technique, disponible sur www.chryso.com

CHRYSO S.A.S. - 19 Place de la Résistance - 92446 Issy les Moulineaux cedex - France - Tel : +33 (0)1 41 17 18 19 - Fax : +33 (0)1 41 17 18 00

Page :2 / 2

CHRYSO
LA COULEUR DU BÉTON
UN MONDE DE COORDINATION
www.chryso.com

15/07/2013

SABLIERE PALVADEAU
Les Douèmes BP 644
TEL 02.51.68.03.08 FAX 02.51.35.08.69

Rapport d'essais
S37112014A1103P2

Page 1/1

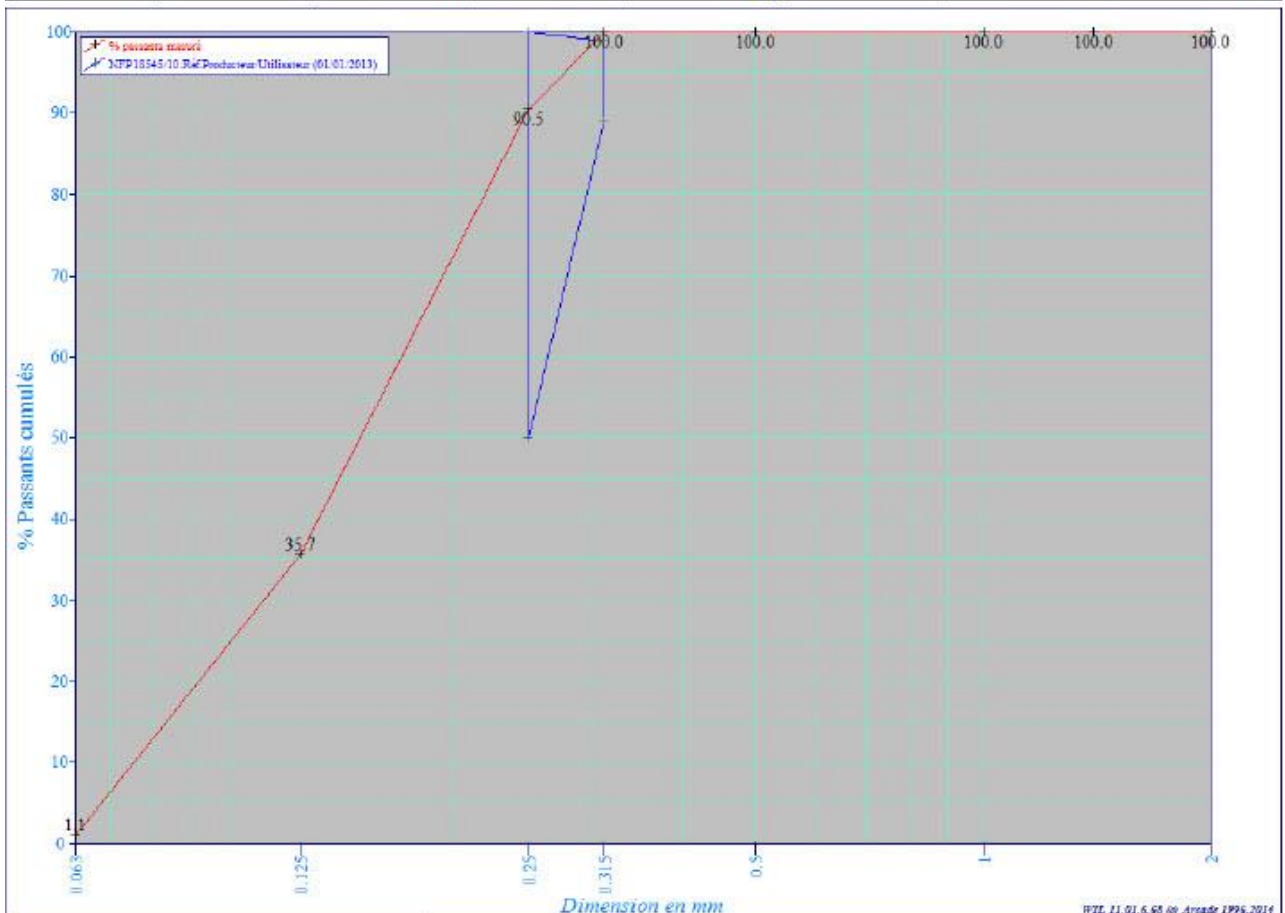
0/0.315 GRANULAT DE REF.

Producteur : Sablières Palvadeau - Les Douèmes **Utilisateur :** TOUS
Péetrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Contrôleur	Sablières Palvadeau - Les Douèmes Route d'Apremont - BP 644 85306 Chalfans
Prélèvement n° B4283030	prélevés le 11/09/2014 (Réalisé le 15/09/2014)
Classe granulaire	0/0.315 mm
Fait par	Poiraudeau
Référence	Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139 : Réf.Producteur/Utilisateur (01/01/2013)
Observations internes	
Observations	S37112014A1103P2

Analyse granulométrique

Tamis (mm)	Minimum	%tamisat	Maximum	cumul refus	Incertitude	Val.théo.
0.063		1.1		992.0 g		0.5
0.125		36		645.0 g		23
0.250	50	91	100	95.0 g	±3	90
0.315	89	100	99	0.0 g	±5	100
0.500		100		0.0 g		100
1.000		100		0.0 g		100
1.400		100		0.0 g		100
2.000		100		0.0 g		100



Mr Poiraudeau

WZL 11.01.6.95 © Arcade 1996, 2011

SABLIERE PALVADEAULes Douèmes BP 644
TEL 02.51.68.03.08 FAX 02.51.35.08.69**Rapport d'essais**
S46092015A1237P20

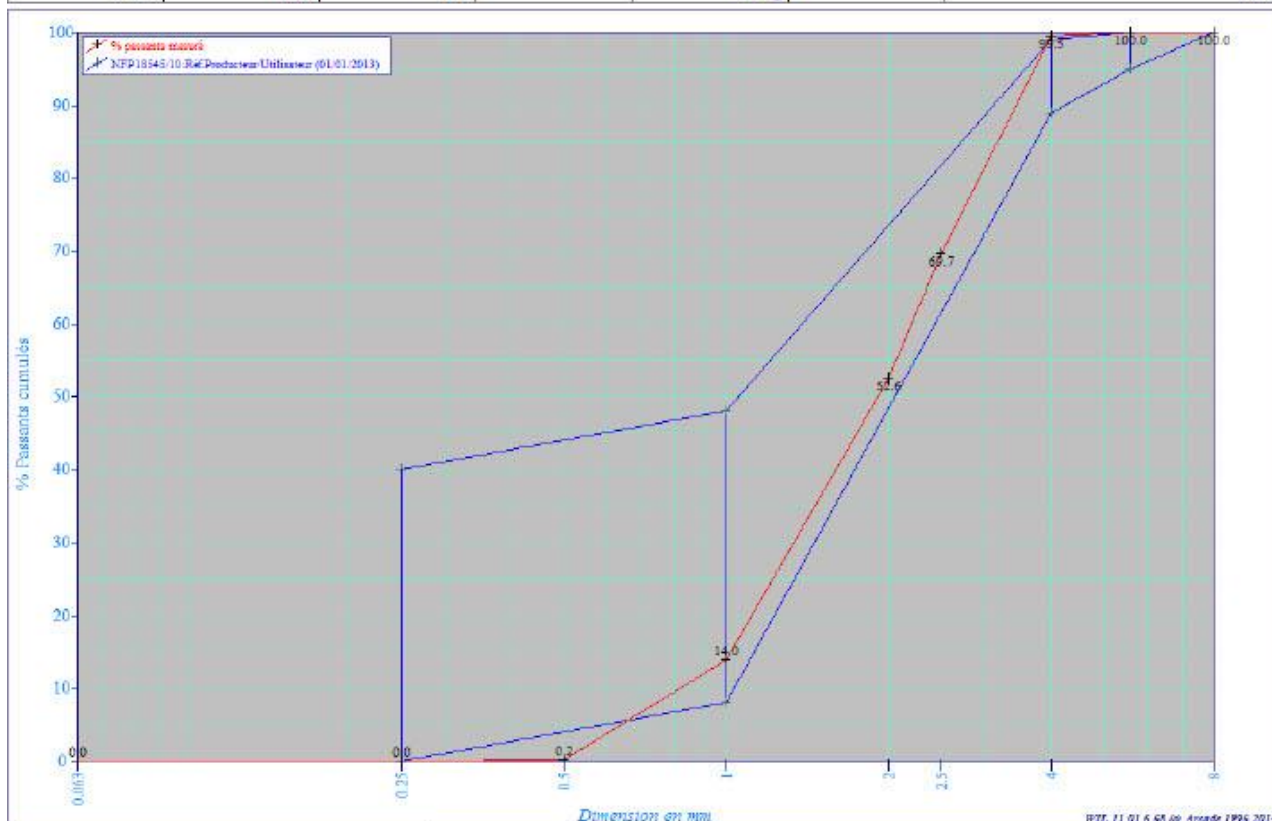
Page 1/1

1/4 GRANULAT DE REF.**Producteur :** Sablières Palvadeau - Les Douèmes **Utilisateur :** TOUS**Pétrographie :** Alluvions / Silice et Quartz**Elaboration :** Sable Séché

Contrôleur	Sablières Palvadeau - Les Douèmes Route d'Aprémont - BP 644 85306 Chalfans
Prélèvement n° B6129009	prélevés le 09/11/2015 (Réalisé le 24/11/2015)
Classe granulaire	0/4 mm
Fait par	Poiraudeau
Référence	Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139 : Réf.Producteur/Utilisateur (01/01/2013)
Observations internes	
Observations	S46092015A1237P20

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Val.théo. U	Norme
Module de finesse (FM)=(%R0.125+%R0.25+%R0.5+)	3.69	4.34	4.29	3.99	±0.15 EN 12620 anB EN 13139 anA

Analyse granulométrique						
Tamis (mm)	Minimum	%tamisat	Maximum	cumul refus	Incertitude	Val.théo.
0.063		0.0		1002.0 g		0.1
0.250	0	0	40	1002.0 g	±1	1
0.500		0		1000.0 g		2
1.000	8	14	48	862.0 g	±4	28
2.000		53		475.0 g		72
2.500		70		304.0 g		84
4.000	89	100	99	5.0 g	±5	99
5.600	95	100		0.0 g	1	100
8.000	100	100		0.0 g		100



Mr Poiraudeau

WZL 11.01.6.95 (© Arcade 1996,2014)

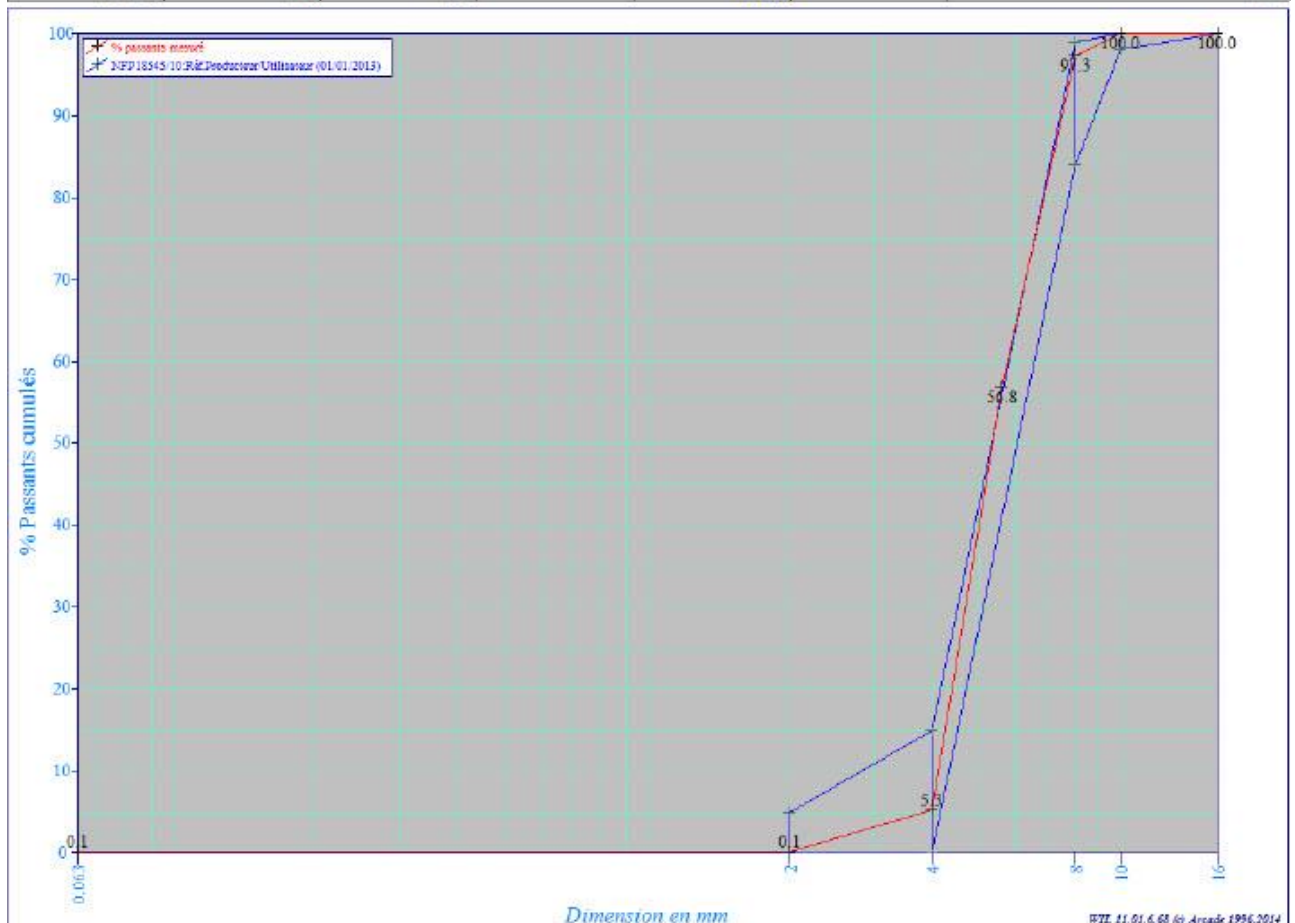
SABLIERE PALVADEAULes Douèmes BP 644
TEL 02.51.68.03.08 FAX 02.51.35.08.69**Rapport d'essais**
S45052015A1236P19

Page 1/1

4/8 GRANULAT DE REF.**Producteur :** Sablières Palvadeau - Les Douèmes **Utilisateur :** TOUS
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Gravillon Séché

Contrôleur	Sablières Palvadeau - Les Douèmes Route d'Apremont - BP 644 85306 Chaffans
Prélèvement n° B5335020	prélevés le 05/11/2015 (Réalisé le 24/11/2015)
Classe granulaire	4/8 mm
Fait par	Poiradeau
Référence	Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139 : Réf.Producteur/Utilisateur (01/01/2013)
Observations internes	
Observations	S45052015A1236P19

Analyse granulométrique						
Tamis (mm)	Minimum	%tamisat	Maximum	cumul refus	Incertitude	Val.théo.
0.063		0.1		1004.0 g		0.0
2.000		0	5	1004.0 g	1	1
4.000	0	5	15	952.0 g	±5	2
5.600		57		434.0 g		24
8.000	84	97	99	27.0 g	±5	93
10.000	98	100		0.0 g	1	100
16.000	100	100		0.0 g		100



Mr Poiradeau

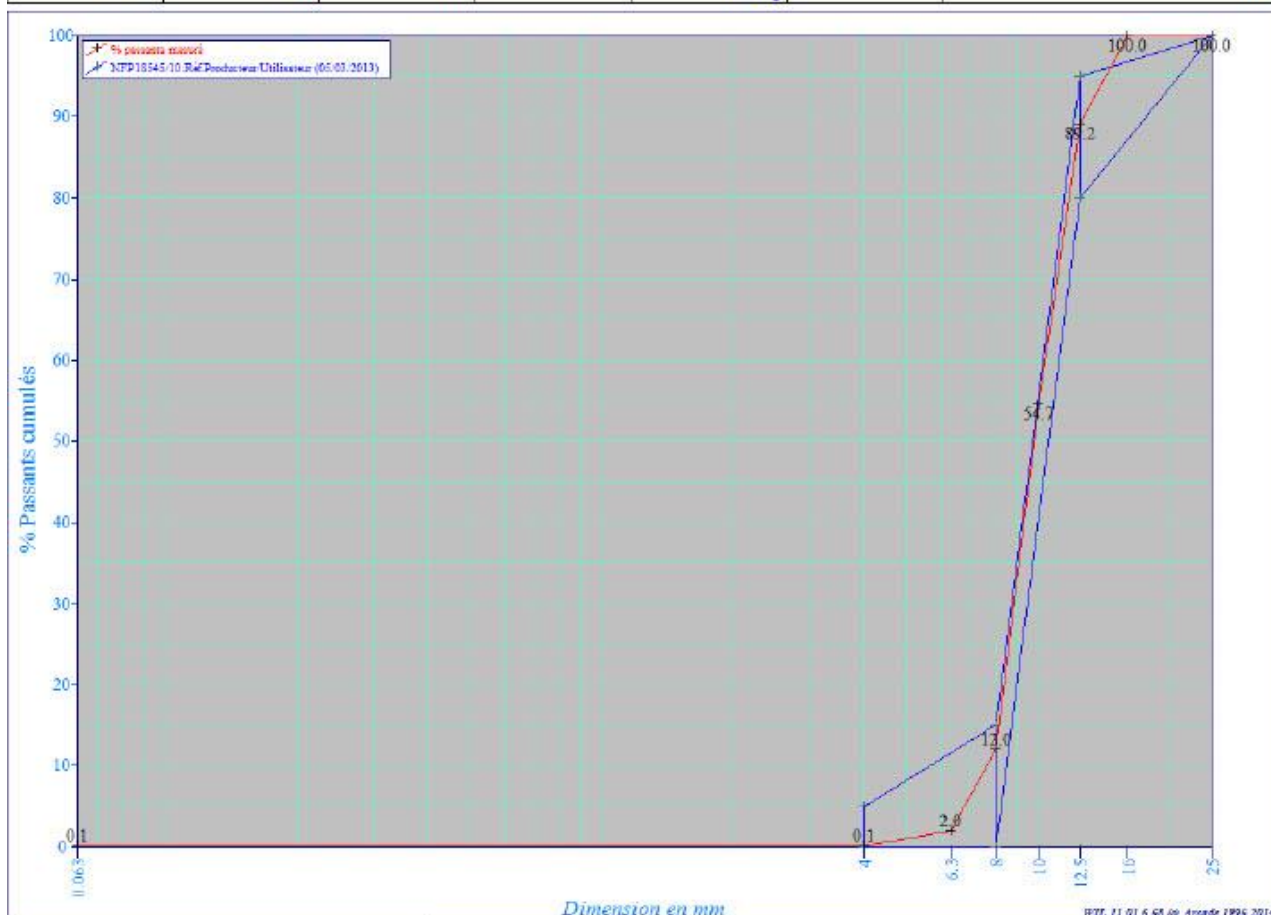
SABLIERE PALVADEAULes Douèmes BP 644
TEL 02.51.68.03.08 FAX 02.51.35.08.69**Rapport d'essais**
S39232015A1224P21

Page 1/1

8/12 GRANULAT DE REF.**Producteur :** Sablières Palvadeau - Les Douèmes **Utilisateur :** TOUS**Pétrographie :** Alluvions / Silice et Quartz**Elaboration :** Gravillon Séché

Contrôleur	Sablières Palvadeau - Les Douèmes Route d'Apremont - BP 644 85306 Chalfans
Prélèvement n° B5278021	prélevés le 23/09/2015 (Réalisé le 28/09/2015)
Classe granulaire	8/12 5 mm
Fait par	Poiraudeau
Référence	Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139 : Réf.Producteur/Utilisateur (05/03/2013)
Observations internes	
Observations	S39232015A1224P21

Analyse granulométrique						
Tamis (mm)	Minimum	%tamisat	Maximum	cumul refus	Incertitude	Val.théo.
0.063		0.1		1009.0 g		0.0
4.000		0	5	1009.0 g	1	0
6.300		2		990.0 g		0
8.000	0	12	15	889.0 g	±5	6
10.000		55		458.0 g		33
12.500	80	89	95	109.0 g	±5	81
16.000		100		0.0 g		100
25.000	100	100		0.0 g		100



Mr Poiraudeau

NF P 18545-10 (05/03/2013)

Paramètres matériaux

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Porosité du béton	-	Phi0	Variable
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton	CHini1	Variable
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton	CSHini1	Variable
Quantité de calcium carbonatable Aft	mol/m ³ de béton	Aftini1	Variable
Quantité de calcium carbonatable Afrm	mol/m ³ de béton	Afrmini1	Variable
Quantité de calcium carbonatables des sels de Friedel	mol/m ³ de béton	SFini1	Variable
Coefficient de diffusion effectif des ions chlorure	m ² /s	DCI1	Variable
Quantité de chlorures libres dans le béton initialement	mol/m ³ de béton	Clini1	Variable
Durée de vie souhaitée	années	Tfinal1	50 ans
Enrobage	m	enrobage1	0,1
Masse de ciment	Kg/m ³	Mciment1	Variable
Pas de calcul	jours	PasX	5, 10, 25 ans

Paramètres chlorures

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Facteur de proportionnalité pour la fixation chimique des chlorures	1/s	Kt2	4,25.10 ⁻¹²
Facteur de proportionnalité pour la fixation physique des chlorures	1/s	Kt3	3,33.10 ⁻⁰⁸
Constante pour la fixation chimique des ions chlorure	-	ICI1	0,8586
Constante pour la fixation physique des ions chlorure	-	ICI3	0,62
Rapport C/S des CSH	-	C_S1	Variable

Paramètres carbonatation

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Variation du volume molaire des CSH due à la carbonatation	-	dVmCSH1	$2,3 \cdot 10^{-05}$
Facteur de proportionnalité pour la carbonatation des hydrates	1/s	Kt1_1	$1 \cdot 10^{-05}$
Constante de calage pour les carbonates équivalents	-	Kt4	$1,96 \cdot 10^{-3}$
Facteur de proportionnalité pour la formation des carbonates	1/s	Kt5	$5 \cdot 10^{-3}$
Coefficient de calage cinétique de carbonatation des CSH	-	Kt6	1,5

Paramètres hydriques et corrosion

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Porosité de la couche de rouilles vertes	-	PhiRV1	0,2
Réactivité de l'oxydation de l'acier	-	kST1	$1 \cdot 10^{-05}$
Proportion de rouilles vertes qui migrent dans le milieu transformé	-	AlphaMT1	0,2
Perméabilité à l'eau liquide	m ²	kl1	Dépend du béton
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liant	m ² /s	KO2	Dépend du rapport E/C
Béta (facteur pour isothermes de désorption)	-	Beta1	Dépend du béton
Réactivité des rouilles vertes	-	kRV1	$5 \cdot 10^{-10}$
Porosité de la couche de produits denses	-	PhiCPD1	0,03
Surface spécifique des pores des rouilles vertes	1/m	sRV1	$3,7 \cdot 10^{07}$
Coefficient pour l'isotherme de désorption	-	Iso0	-3,44
Coefficient pour l'isotherme de désorption	-	Iso1	16,2
Coefficient pour l'isotherme de désorption	-	Iso2	-21,19
Coefficient pour l'isotherme de désorption	-	Iso3	9,404
Paramètre de van Genuchten	-	m1	0,22
Résistance à la diffusion des ions	-	RI1	6
Coefficient de calage pour la diffusion de l'oxygène dans le liant	-	nO2	0,065
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans les rouilles vertes	m ² /s	DRV1	$1 \cdot 10^{-09}$
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de produits denses	m ² /s	DCPD1	$1 \cdot 10^{-09}$

Paramètres environnementaux

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Humidité moyenne annuelle	%	HRa_m	Varie selon environnement
Amplitude pour la variation de HR annuelle	%	DHRa	Varie selon environnement
Phase pour la perturbation mensuelle	%	pHRm	Varie selon environnement
Perturbation mensuelle par rapport à la tendance annuelle	%	DHRm	Varie selon environnement
Moyenne de la perturbation sur 3 jours par rapport à l'annuelle	%	DHRj_1	Varie selon environnement
Amplitude de la variation de la perturbation sur 3 jours par rapport à l'annuelle	%	DHRj_2	Varie selon environnement
Pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère	Pa	PO2	8,93 (21 %)
Concentration en ions chlorure de l'environnement	Mol/m ³	Param_Cl	0
Concentration en CO ₂ de l'environnement	Pa	PCO2	40,53 (correspond à 0,04 %)
Température de l'environnement	K	T2	293

Constantes du modèle

Paramètres	Unités	Nom dans modèle	Valeurs
Température de référence	K	T1	293
Constante des gaz parfait	J/mol/K	R1	8,314
Volume molaire de la portlandite	m ³ /mol	VmCH1	3,321.10 ⁻⁰⁵
Volume molaire de la calcite	m ³ /mol	VmCalcite1	3,693.10 ⁻⁰⁵
Volume molaire de l'eau	m ³ /mol	VmH2O	1,8.10 ⁻⁰⁵
Masse molaire de l'eau	Kg/mol	MH2O	0,018
Masse molaire des CSH	Kg/mol	MCSH1	0,1965
Masse volumique de l'eau	Kg/m ³	MvH2O	1000
Masse volumique du fer	Kg/m ³	MvFe	7874
Masse molaire du fer	Kg/mol	MFe	0,055845
Constante de henry	Pa.m ³ /mol	kH0	7,47.10 ⁰⁴
Viscosité dynamique de l'eau	Pa.s	Nu0	1,002.10 ⁻⁰³
Energie d'activation de la constante de henry	J/mol	EakH1	19950
Energie d'activation de la dissolution des hydrates lors de la carbonatation	J/mol	EaKt1	-40000
Energie d'activation de la viscosité de l'eau	J/mol	EaNu1	-15700
Energie d'activation du coefficient de diffusion des ions chlorure	J/mol	EaCl1	40000

Energie d'activation du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone	J/mol	EaCO2	39000
Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau hors milieu poreux	m ² /s	Dvap1	2,48.10 ⁻⁰⁵
Coefficient de diffusion des ions carbonates en milieu saturé	m ² /s	Dcarbonates	9,55.10 ⁻¹⁰
Coefficient de diffusion du dioxyde de carbone hors milieu poreux	m ² /s	DCO2	1,6.10 ⁻⁰⁵
Pression partielle d'oxygène au temps 0	Pa	PO20	0.25
Pression partielle de dioxyde de carbone au temps 0	Pa	PCO20	0.4053
Quantité d'ions chlorure au temps 0	Mol/m ³	Param_Cl0	7
Taux de saturation référence pour calcul de l'homothétie de la sorption	-	DeltaSr	0,55
Constante pour la fixation chimique des ions chlorure	-	ICI2	0,58
Constante pour la fixation physique des ions chlorure	-	ICI4	2,65
Constante de calage n°1 pour la diffusion des gaz en milieu poreux	-	Rdg1	1,2
Constante de calage n°2 pour la diffusion des gaz en milieu poreux	-	Rdg2	3,3