

Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure

Anass El Farissi

▶ To cite this version:

Anass El Farissi. Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure. Matériaux. Université de La Rochelle, 2020. Français. NNT: 2020LAROS025. tel-03329210

HAL Id: tel-03329210 https://theses.hal.science/tel-03329210

Submitted on 30 Aug 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.



La Rochelle Université

École Doctorale EUCLIDE

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA ROCHELLE UNIVERSITÉ Spécialité : Génie Civil

Présentée par :

Anass EL FARISSI

SUJET DE THESE

Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure

Thèse soutenue le 30 Juin 2020

Composition du jury

Rapporteurs	M. Emmanuel ROZIERE	MCF-HDR, Ecole Centrale de Nantes
	M. Othman OMIKRINE-METALSSI	CR-HDR, Université Gustave Eiffel
Examinateurs	Mme. Myriam CARCASSES	PR, Université de Toulouse
	M. Ouali AMIRI	PR, Université de Nantes
Directeur de thèse	M. Adbelkarim AÏT-MOKHTAR	PR, La Rochelle Université
Co-encadrant	M. Philippe TURCRY	MCF, La Rochelle Université
Invités	M. François CUSSIGH	ING, Vinci Construction France
	M. Akli YOUNSI	MCF, La Rochelle Université

Résumé

La corrosion des armatures en acier est la plus grande cause de défaillance des ouvrages en béton armé. Ce phénomène électrochimique est déclenché par la présence d'ions chlorure en quantité suffisante au niveau de l'armature ou la carbonatation du béton d'enrobage (action du CO₂). L'objectif de cette thèse est de développer des modèles utilisables par l'ingénieur dans une démarche d'approche performantielle pour la prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé soumis à l'attaque par les ions chlorure ou la carbonatation, suite à l'amorçage et au développement de la corrosion en leur sein. Il s'agit du développement de trois modèles : un modèle de transfert des ions chlorure, un modèle de carbonatation et un modèle de corrosion qui permettent d'estimer la durée d'initiation et la durée de propagation de corrosion. Ces modèles prennent en considération les facteurs liés au matériau (i.e. indicateurs de durabilité), à la mise en œuvre, à l'environnement et à la géométrie. La démarche adoptée pour le développement de ces modèles repose sur l'exploitation de plusieurs bases de données, sur des ouvrages vieillissants et des corps d'épreuve de bétons, issues de la littérature (BHP-2000, Perfdub, etc.). Ces exploitations ont permis d'améliorer la capacité prédictive de modèles existants (transfert des ions chlorure) et de développer de nouveaux modèles (carbonatation et corrosion).

Mots-clés: durabilité, béton armé, approche performantielle, corrosion, carbonatation, transfert des ions chlorure, modèle, durée de service, vieillissement des ouvrages

v

Abstract

Steel reinforcement corrosion is the major cause of failure in reinforced concrete structures. This electrochemical process is induced by presence in sufficient quantity of chloride ions at the reinforcement or by concrete carbonation (CO₂ action). This thesis aims to develop engineering performance-based models for the service life prediction of reinforced concrete structures subjected to chloride-induced or carbonation-induced corrosion initiation and propagation. It consists in developing three models: a chloride ions ingress model, a carbonation model and a corrosion model that allows to estimate the corrosion initiation time and propagation time. These models consider factors related to the material (i.e. durability indicators), processing, environment and geometry. The approach used to develop these models is based on using several literature databases of ageing structures and concrete testing specimens (BHP-2000, Perfdub, etc.). The use of these data allowed to improve the predictive capacity of existing models (chloride ingress model) and to develop new models (carbonation and corrosion models).

Keywords: durability, reinforced concrete, performance-based approach, corrosion, carbonation, chloride ions ingress, model, service life, aging of concrete structures

Remerciements

Je souhaite remercier ici toutes les personnes qui, par leur aide, leurs encouragements et leurs conseils, m'ont permis de réussir ma thèse de doctorat.

Ce travail de thèse a été mené au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), Unité mixte de recherche du CNRS à La Rochelle Université, dirigé par M. Xavier Feaugas.

Je tiens, tout d'abord, à remercier les personnes qui m'ont suivi de près durant ces trois années : M. Karim Aït-Mokhtar (Professeur à La Rochelle Université), M. Philippe Turcry (Maitre de conférences à La Rochelle Université) et M. Akli Younsi (Maitre de conférences à La Rochelle Université). Ils ont su mettre tout en place pour que ma thèse se passe dans les meilleures conditions. Je leur dois toute ma reconnaissance pour leur disponibilité (jour comme soir) et soutien permanent. Je garde avec eux le souvenir d'une expérience humaine et professionnelle riche en apprentissage. C'est bien grâce à leur encouragement et confiance que j'ai réussi ma thèse.

Je remercie M. Emmanuel Rozière (Maitre de conférences HDR à l'Ecole Centrale de Nantes) et M. Othman Omikrine (Chargé de recherche HDR à l'Université Gustave Eiffel) d'avoir accepté de rapporter ma thèse. Je remercie Mme. Myriam Carcassès (Professeure à l'Université de Toulouse) d'avoir présidé le Jury et d'avoir accepté d'examiner ma thèse, M. Ouali Amiri (Professeur à l'Université de Nantes) d'avoir accepté d'examiner ma thèse, M. François Cussigh (Ingénieur Bétons à Vinci Construction France) de m'avoir honoré par sa présence le jour de ma soutenance. Leurs remarques constructives et nos échanges m'ont permis de compléter et améliorer la qualité du manuscrit.

Je remercie la FNTP (Fédération Nationale de Travaux Publics) et la Région Nouvelle Aquitaine d'avoir financé mes travaux de recherche. Je remercie spécialement les membres de mon comité de suivi de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. M. François Cussigh (Vinci Construction France), M. Lionel Linger (Vinci Construction Grands Projets), M. Abdelghafour Ait-Alaiwa (Vinci Construction Grands Projets), M. Philippe Gotteland (FNTP), M. Christian Clergue (Eiffage), Mme. Maryline Verbauwehde (Bouygues TP), Mme. Sandrine Chanut (Eiffage) et M. Fabien Barberon (EQIOM). Leurs conseils le long de la période de ma thèse m'ont permis de m'améliorer sur tous les aspects.

Durant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler dans le cadre de l'ANR Modevie et du Projet National PERFDUB. Je tiens à remercier spécialement M. François Cussigh et Mme. Myriam Carcassès qui étaient mes référents principaux. Je les remercie de m'avoir transmis leur expertise scientifique et de m'avoir accordé leur confiance totale pour mener le développement des modèles « ingénieur » de Modevie. Je les remercie également pour leur bienveillance et soutien continus. Je remercie les partenaires de LafargeHolcim, M. Fabrizio Moro, M. Quoc Huy Vu et M. Gabriel Pham, pour tous les échanges constructifs qu'on a eus. Je les remercie également pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et de m'avoir invité à participer à un séminaire dans leur entreprise, ce fût un honneur pour moi. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai échangé durant le projet, et notamment : M. Ouali Amiri, M. Jonathan Mai-Nhu, M. Anthony Soive, M. Raoul François, Mme. Véronique Bouteiller, M. Frédéric Duprat, M. Emmanuel Rozière. Cette expérience avec eux était d'une richesse sans équivalent !

Je remercie les doctorants avec qui j'ai travaillé dans le projet : Lucie Schmitt, Chantal Chalhoub et Mohamad Achour pour leur gentillesse et sens d'entraide. Vous avez rendu l'expérience amusante et très fun !

Je remercie Imane et Zaid avec qui ma première année de thèse, loin de la bibliographie, s'annonçait comme un voyage féerique : belles semaines de vacances en Italie, Bretagne et j'en passe. Elle était bien magique cette première année !

Je remercie tous mes collègues du laboratoire et de l'ADocs avec qui j'ai partagé des moments qui resteront gravés dans ma mémoire. Guillaume, Louis, Ferhat, Rachid, Jean-David, Yunlu, Fanny, Thomas, Simon, Anaïs, Chloé, Alice, Sébastien, Fouad, Leila, Marika, Hien, Ying, Suelen, Jana, Rama, Marc, Ali etc. Vous avez tous une place dans mon cœur.

Un merci chaleureux à Samira, Camille et Karine, gestionnaires au laboratoire, pour leurs encouragements et tous ces moments de qualité qu'on a passés ensemble, souvent autour des buffets !

Je remercie toutes les belles personnes que j'ai rencontré dans le cadre du concours « Ma Thèse en 180 secondes - MT180 » : Christian, Fernando, Jérôme, Thierry etc. C'était une expérience inoubliable !

Un remerciement spécial va à Annarita et Eleonora qui ont embelli mon quotidien quand j'en avais absolument le besoin (la fin de thèse). Je n'oublierais à jamais les moments de folie qu'on a passé ensemble : c'était ma source d'énergie pour attaquer la toute dernière ligne droite. Je suis surtout content que cela soit le début d'une belle amitié qui perdure. Je vous remercie pour tout l'amour que vous m'avez donné. L'Italie, j'arrive !

Je remercie également mes ami·e·s que j'ai rencontré·e·s à La Rochelle hors de la sphère doctorat : Elodie, Silvia, Flavien et Loïc. Je vous remercie d'avoir toujours été là pour moi. Le COVID-19 est bien passé par là, merci Silvia pour les invitations, illégales, pour venir manger des pizzas en plein confinement !

Je n'aurais jamais réussi ma thèse sans l'amour et le soutien inconditionnels de ma famille. Ma maman Atika, mon papa Ali, ma sœur Najoua et mon frère Hicham. En écrivant les remerciements, les mots m'échappent pour décrire la reconnaissance que je vous dois. Ce travail je vous le dédie à vous les 4. C'est grâce à vous que j'ai pu accomplir ma thèse. Vous seriez à jamais ma plus grande source de motivation et mon moteur pour réussir tout ce que j'entreprends.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art sur le transfert des chlorures dans les bétons	
1.1. Introduction	6
1.2. Mécanismes de transport des ions chlorure dans les bétons	6
1.2.1. Les chlorures dans l'environnement des structures en béton armé	6
1.2.1.1. La zone d'immersion de la structure	7
1.2.1.2. La zone de marnage et d'éclaboussure	8
1.2.1.3. La zone aérienne	9
1.2.2. Interaction ions chlorure et matrice cimentaire	.10
1.2.2.1. Type de chlorures	.10
1.2.2.2. Réaction des ions chlorure avec les aluminates	.11
1.2.2.3. Isothermes d'interaction chimique des chlorures	.12
1.2.2.4. Les interactions d'adsorption électrocapillaire	.14
1.2.3. Principaux facteurs influençant le transfert des chlorures	.14
1.2.3.1. Caractéristiques du matériau	.15
1.2.3.2. Caractéristiques de l'environnement	.17
1.2.4. Notion de concentration en chlorures seuil pour l'amorçage de la corrosion	.18
1.3. Essais expérimentaux développées pour l'étude du transport des chlorures	.19
1.3.1. Mesures en diffusion naturelle	.19
1.3.1.1. Essai de diffusion en régime stationnaire	.19
1.3.1.2. Essai de diffusion en régime transitoire	.21
1.3.2. Essai de diffusion sous champ électrique	.22
1.3.2.1. Essai de migration en régime stationnaire	.22
1.3.2.2. Essai de migration en régime transitoire	.23
1.4. Modélisation du transfert des ions chlorure	.24
1.4.1. Modèles basés sur la loi de Nernst-Planck en mono-espèce	.25
1.4.2. Modèles analytiques basés sur la 2e loi de Fick	.28
1.4.2.1. Mise en équation	.28
1.4.2.2. Coefficient de diffusion D_{app} constant et concentration C_s constante	.30
1.4.2.3. Coefficient de diffusion D_{app} variable et concentration C_s constante	.32
1.4.2.4. Coefficient de diffusion D_{app} variable et concentration C_s variable	.37
1.4.2.5. Synthèse	.37

1.5. Conclusion	
Chapitre 2 : Etat de l'art sur la carbonatation des bé	tons
2.1. Introduction	
2.2. Processus de carbonatation atmosphérique	
2.2.1. Processus physico-chimique	
2.2.1.1. Généralités sur le dioxyde de carbone et la carbona	tation40
2.2.1.2. Diffusion et dissolution du CO ₂ dans le réseau por	al41
2.2.1.3. Carbonatation de la Portlandite	
2.2.1.4. Carbonatation des Silicates de Calcium Hydratés	
2.2.2. Conséquences de la carbonatation	44
2.2.2.1. Modification de la microstructure	
2.2.2.2. Modification des propriétés mécaniques et de trans	fert44
2.2.2.3. Corrosion des armatures du béton armé	
2.2.3. Facteurs influençant la carbonatation	
2.2.3.1. Facteurs intrinsèques	
2.2.3.2. Facteurs extrinsèques	
2.3. Etude expérimentale de la carbonatation	
2.3.1. Carbonatation accélérée	
2.3.2. Méthode de caractérisation	
2.3.2.1. Indicateur de pH	
2.3.2.2. Minéralogie (ATG, DRX, RMN)	
2.4. Modélisation de la carbonatation	
2.4.1. Modèles analytiques en racine carrée du temps	
2.4.1.1. Mise en équation simplifiée à l'aide de la 1ère loi de	Fick50
2.4.1.2. Modèle de Papadakis	
2.4.1.3. Modèle fib (anciennement DuraCrete)	
2.4.1.4. Modèle de Bakker	
2.4.2. Modèles physico-chimiques avec résolution numériqu	ıe58
2.5. Conclusion	
Chapitre 3 : Etat de l'art sur le processus de corrosi	on dans le béton armé
3.1. Introduction	61
3.2. Mécanismes de corrosion de l'armature du béton armé	61

3.3.	Тур	pes de corrosion dans le béton armé	63
3.3.	1.	La corrosion par micro-pile	63

3.3.2.	La corrosion par macro-pile
3.4. Pri	ncipaux facteurs influençant la corrosion64
3.4.1.	Caractéristiques de l'environnement64
3.4.2.	Caractéristiques du matériau69
3.5. Mo	délisation de la corrosion par les équations de Buttler-Volmer71
3.5.1.	Définition des paramètres électrochimiques71
3.5.2.	Cas de la corrosion uniforme72
3.5.3.	Cas de la corrosion galvanique75
3.6. Mo	dèles empiriques de la corrosion due à la carbonatation77
3.6.1.	Modèle d'Alonso et al77
3.6.2.	Modèle de Vu et Stewart78
3.6.3.	Modèle d'Huet et al
3.7. Mo	dèles empiriques de la corrosion due à l'attaque par les ions chlorure
3.7.1.	Modèle de Youping et al79
3.7.2.	Modèle d'Ahmad et Bhattacharjee80
3.7.3.	Modèle d'Yalcyn et Ergun80
3.7.4.	Modèle DuraCrete
3.7.5.	Modèle de Di Pace et al82
3.8. Co	nclusion

Chapitre 4 : Développement d'un modèle pour la pénétration des ions chlorures

4.1. Introduction	85
4.2. Analyse du Modèle-Code <i>fib</i>	85
4.2.1. Hypothèses et expression du modèle	
4.2.2. Analyses de sensibilité et d'incertitude du modèle <i>fib</i>	
4.2.3. Les recommandations de la <i>fib</i> pour l'estimation des données d'e	ntrée92
4.2.3.1. Concentration en chlorures au niveau de Δx ($C_{s,\Delta x}$)	
4.2.3.2. Profondeur Δx correspondent à la concentration maximale	94
4.3. Propositions pour la modification du modèle <i>fib</i>	95
4.3.1. Base de données exploitée pour les profils en chlorures totaux	95
4.3.2. $(C_{S,\Delta x})$ à la profondeur Δx	97
4.3.2.1. Analyse des profils en chlorures totaux des BHP-2000	
4.3.2.2. Définition d'un paramètre d'enrichissement en chlorures (E)	
4.3.2.3. Modèle de prédiction du coefficient d'enrichissement E	
4.3.3. Profondeur (Δx) correspondent à la concentration maximale en α	chlorures106

4.3.3.	1. Analyse des profils de chlorures de BHP-2000	
4.3.3.2	2. Modèle empirique pour la profondeur Δx	
4.3.4.	Coefficient de diffusion moyenné (D _m)	111
4.3.4.	1. Correction de l'expression mathématique du modèle <i>fib</i>	111
4.3.4.2	2. Plafonnement du coefficient de diffusion apparent instantané D_{app}	114
4.4. Co	mparaison des prédictions du modèle développé et du modèle <i>fib</i>	117
4.4.1.	Béton M25CV (BHP-2000) exposé en XS3	119
4.4.2.	Béton M50 (BHP-2000) exposé en XS3	121
4.5. Co:	nfrontation du modèle développé à des données sur ouvrages	123
4.5.1.	Premier cas de figure : Mur test Rion-Antirion	124
4.5.2.	Deuxième cas de figure : Béton B1 du Benchmark fib-76	125
4.6. Est	imation de t _{ini} pour les classes d'exposition XS3 et XS2	
4.7. Co	nclusion	

Chapitre 5 : Développement d'un modèle pour la carbonatation

5.1	. Intr	oduction	133
5.2	. Exp	loitation de la base de données du Projet National PERFDUB	133
	5.2.1.	Base de données	133
[5.2.2.	Estimation des vitesses de carbonatation naturelle et accélérée	137
	5.2.2.1	. Démarche	137
	5.2.2.2	2. Influence de la composition	140
	5.2.2.3	. Influence de la porosité et la quantité de CaO	143
5.3	. Moo	dèle de carbonatation	146
[5.3.1.	Forme du modèle	146
[5.3.2.	Passage de carbonatation accélérée à la carbonatation naturelle	148
	5.3.2.1	. Démarche	148
	5.3.2.2	2. Loi de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle	149
	5.3.2.3	5. Synthèse	151
[5.3.3.	Effet de la cure	152
	5.3.4.	Effet de l'humidité relative	158
[5.3.5.	Effet des cycles d'humidification séchage	160
ŗ	5.3.6.	Effet de la concentration ambiante du CO ₂	163
	5.3.7.	Mode opératoire du modèle	164
5.4	. Con	ifrontation des prédictions du modèle aux résultats du PN PERFDUB	166
5.5	. Cor	frontation des prédictions du modèle à des données de la littérature	167

5.5	.1.	Caractéristiques des bétons exploités	167
5.5	.2.	Classe d'exposition XC4	171
5.5	.3.	Classe d'exposition XC3	172
5.6.	Est	imation de t _{ini} pour les classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	173
5.7.	Cor	nclusion	177
Cha	pitre	6 : Modélisation de la propagation de corrosion dans le b	éton armé
6.1.	Intr	oduction	179
6.2.	Ob	ectifs de la modélisation	179
6.3.	Mo	délisation de la corrosion	
6.3	.1.	Paramètre k _T : effet de la température	
6.3	.2.	Paramètre k _{HR} : effet de l'humidité relative	
6.3	.3.	Paramètre k _{Cl} : influence de la quantité de chlorures	
6.3	.4.	Résistivité électrique en conditions saturées Q0	187
6.3	.5.	Paramètre V ₀	
6.4.	Ter	nps de propagation de la corrosion t _{prop}	
6.5.	App	blication à différentes classes d'exposition	193
6.5	.1.	Classes d'exposition XS1, XS2 et XS3	194
6.5	.2.	Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	197
6.6.	Est	imation de la durée d'utilisation des ouvrages : la somme de t _{ini} et t _{prop}	199
6.6	.1.	Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	
6.6	.2.	Classes d'exposition XS3 et XS2	
6.7.	Мо	délisation numérique de la corrosion galvanique	204
6.7	.1.	Description des modèles utilisés	
6.7	.2.	Paramètres d'entrée	
6.7	.3.	Géométrie	
6.7	.4.	Sorties de la simulation	
6.7	.5.	Influence de la distance entre l'anode et la cathode	207
6.7	.6.	Influence du courant cathodique limite	
6.7	.7.	Influence du rapport cathode/anode	211
6.8.	Cor	nclusion	214
Conc	lusion	ns générales et perspectives	216
Référ	ences		222
Anne	xe A	: Analyse de sensibilité par la méthode de Sobol sur le modèle <i>fib</i> de carbo	onatation240

Annexe B : Confrontation du modèle de pénétration des ions chlorure à des données de littérature2	241
Annexe C : Estimation de la quantité de CaO des bétons Perfdub2	242
Annexe D : Compositions des bétons LafargeHolcim exploitées pour l'étude de l'influence de l précipitation sur l'évolution de la carbonatation	.a 243
Annexe E : Compositions des « Ecobétons » exploités pour la validation du modèle de carbonatation en conditions XC3 et XC4	244
Annexe F : Enrichissement en chorures dans le cas de la classe d'exposition XS2 (résultats préliminaires)	245

Introduction générale

La corrosion des armatures en acier est la plus grande cause de défaillance des ouvrages en béton armé et précontraint (Tuutti, 1982). Ce phénomène électrochimique est provoqué par la présence d'ions chlorure (souvent de provenance extérieure : environnement marin ou sels de déverglaçage) ou la carbonatation du béton d'enrobage (action de diffusion et de réaction du CO_2 atmosphérique dans la matrice cimentaire).

La dégradation des ouvrages en béton armé, causée par la corrosion de l'acier, pose des problèmes de sécurité pour les usagers, comme la chute d'éclats de béton ou l'effondrement si la maintenance n'est pas assurée. En effet, la corrosion a pour conséquence une perte de capacité portante de la structure, due à la diminution de la section effective des armatures, ainsi qu'une apparition de fissures dans l'enrobage en béton, due à la formation et à l'expansion des produits de corrosion. Le risque est d'autant plus important que la corrosion se généralise sur l'ensemble de la structure. Le coût de la corrosion à l'échelle mondiale est exorbitant. Selon un chiffre communiqué récemment par l'Organisation Mondiale de la Corrosion (WCO) et le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR), la corrosion coûterait à la France 3 à 4% de son PIB par an (pour tout type de structure), soit 80 milliards d'Euros comptabilisés en 2017. Ce coût inclut le suivi, la réparation et la maintenance.

L'enjeu pour les constructeurs est de maîtriser la durabilité des ouvrages en béton armé. A titre d'exemple, les ouvrages d'art sont généralement conçus pour durer plus de 100 ans. Or le rapport d'information n° 609 (2018-2019) du Sénat, élaboré par la commission de l'aménagement du territoire et du développement durable, montre qu'en réalité cette durée est bien inférieure et est, statistiquement, d'une moyenne de 70 ans. 25% des ponts construits par l'Etat Français entre 1950 et 1960 arrivent à leur fin de vie en ce moment. Cette diminution de la durée de vie est souvent due aux différentes pathologies comme la corrosion.

En Europe, un cadre réglementaire permet aujourd'hui de garantir la durabilité des structures en béton armé. L'Eurocode 0 utilise la notion de la « durée d'utilisation du projet » pour définir la durée de vie d'un ouvrage. Ces durées varient entre 10 et 100 ans selon les contraintes de conception (structures provisoires, bâtiments et autres structures courantes jusqu'aux ouvrages d'art). Dans les cas des ouvrages en béton, la norme (NF EN 206+A1, 2016) (Béton - Spécification, performance, production et conformité) et l'Eurocode 2 prennent en compte les conditions d'exposition correspondants à chaque environnement (environnement marin, atmosphérique, etc.) par la définition de « classes d'exposition » pour justifier les durées d'utilisation d'ouvrages. Cette justification est assurée par une approche prescriptive qui consiste à imposer pour chaque classe d'exposition des limitations sur la composition du matériau (dosage en liant minimal, rapport massique de la quantité d'eau et de liant maximal), l'épaisseur d'enrobage et la classe de résistance.

Néanmoins, l'approche prescriptive n'est pas adaptée à l'utilisation de nouveaux liants (dont les prescriptions ne figurent pas dans la norme (NF EN 206+A1, 2016)) qui répondent aux exigences émergentes du développement durable. En l'absence de retours d'expérience sur ces nouveaux matériaux, seule une approche dite performantielle permet, en complément de la norme (NF EN 206+A1, 2016), l'utilisation pratique de ces solutions.

L'approche performantielle permet de considérer les performances réelles du matériau vis-à-vis des sollicitations environnementales. Ces performances sont évaluées par le biais des essais de performance et d'indicateurs de durabilité. En France, le fascicule 65 du CCTG définit une méthodologie de l'application de l'approche performantielle pour l'exécution des ouvrages en béton armé et précontraint. Cependant, les modalités d'application de cette approche performantielle ne sont pas encore clarifiées. C'est d'ailleurs l'un des objectifs du Projet National PERFDUB (approche PERFormantielle de la DUrabilité des ouvrages en Béton) auquel participe le LaSIE et qui réunit de nombreux acteurs français du Génie Civil (maîtres d'ouvrage, entreprises de construction, laboratoires privés et publics) pour définir une méthodologie globale de justification de la durabilité des bétons et des structures en béton par une approche performantielle.

Ces justifications doivent être appuyées par des outils de modélisation qui permettent d'extrapoler les performances du béton à court terme (connues) au comportement à long terme pour des durées qui peuvent atteindre 100 ans (comportement inconnu). La modélisation est un outil indispensable à la prise de décision des ingénieurs en phase de dimensionnement des constructions. Les modèles existants dans la littérature se basent en grande partie sur l'approche perspective. Il existe des modèles comme celui de la *fib* (fib Model-Code, 2010) qui se basent sur une approche performantielle pour prédire la phase d'initiation de la corrosion. Néanmoins, ces modèles ne sont pas liés aux essais de vieillissement actuels pratiqués en France, et présentent souvent des valeurs tabulées pour quantifier les paramètres d'entrée (sans donner d'indication sur l'influence de l'environnement d'exposition et des propriétés du matériau). En outre, ces modèles ont été principalement construits à l'aide de données obtenues pour des bétons à base des ciments Portland. Cela rend peu précises leurs prédictions notamment sur l'influence des propriétés des matériaux et des conditions d'exposition. Il faut noter aussi que ces modèles incluent seulement la prédiction de la phase d'initiation de corrosion.

La durée d'initiation de la corrosion (t_{ini}) est liée à la phase dite d'incubation. Dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation, t_{ini} correspond à la durée pour laquelle le béton d'enrobage est entièrement carbonaté. Dans le cas de l'attaque par les ions chlorure, t_{ini} est définie comme la durée au bout de laquelle une concentration en ions chlorure est suffisamment élevée pour initier la corrosion de l'armature. Dans les normes actuelles (NF EN 1992 1-1), la durée t_{ini} est supposée égale à la durée d'utilisation des ouvrages. Or la durée de propagation de la corrosion jusqu'à un état limite pourrait être intégrée dans la durée d'utilisation. En effet, après initiation, la corrosion peut se propager de manière très lente sans engendrer de pertes de section dommageables. C'est le cas, par exemple, des ouvrages soumis à la carbonatation à l'abri de la pluie dont l'enrobage est généralement trop sec pour permettre aux phénomènes électrochimiques de propagation de la corrosion de la corrosion de souvrages. Il n'existe pas encore de démarche adoptée par l'ingénieur pour cette phase de propagation de la corrosion de la corrosion dans le dimensionnement des ouvrages.

L'objectif de cette thèse est de développer des modèles utilisables par l'ingénieur dans une démarche d'approche performantielle pour la prédiction des durées d'initiation (t_{ini}) et de propagation (t_{prop}) de la corrosion, dans le cas d'ouvrages soumis à la pénétration des ions chlorure ou à la carbonatation. La durée globale d'utilisation de l'ouvrage est définie comme étant la somme de ces deux durées $(t_{ini} + t_{prop})$. La phase de propagation de la corrosion est définie par un état-limite acceptable associé à l'ouverture de fissures. Les données d'entrée de ces modèles sont des

indicateurs de durabilité, simples mais suffisamment pertinents, et des résultats d'essais de vieillissement accéléré.

Notre démarche est d'abord d'étudier les modèles existants de transfert des ions chlorure, de la carbonatation et de la corrosion. Ensuite, nous faisons une analyse critique des modèles les plus pertinents afin de mettre en évidence leurs points faibles vis-à-vis de l'approche performantielle, d'une quantification des paramètres d'entrée et de leur adaptation aux protocoles européens et français des essais de vieillissement. Ces analyses critiques vont trancher sur l'amélioration des modèles en question ou le développement de nouveaux modèles plus pertinents pour une utilisation par l'ingénieur. Afin d'améliorer ou construire de nouveaux modèles, nous nous basons sur des données, de littérature, de retours d'expérience *in situ* sur ouvrages ou de corps d'épreuve longuement exposés à l'attaque par les chlorures et à la carbonatation. Pour définir la durée globale d'utilisation des ouvrages ($t_{ini} + t_{prop}$), nous développons trois modèles distincts avec les exigences suivantes :

- ✓ Un modèle de transfert des ions chlorure : ce modèle permet de prédire les profils de concentration en chlorures. La prédiction de la concentration des ions chlorure au niveau de l'armature permet de définir la durée d'initiation quand une concentration critique est atteinte. Le modèle doit être capable de différencier les différentes classes d'exposition XS (corrosion induite par les chlorures marins) (NF EN 206+A1, 2016) en cas d'exposition en zone de marnage / d'éclaboussures, en zone immergée ou en zone exposée aux embruns marins.
- ✓ <u>Un modèle de carbonatation :</u> capable de prédire le front de carbonatation naturelle à une durée d'exposition donnée, conformément aux classes d'exposition XC (corrosion induite par la carbonatation) (NF EN 206+A1, 2016) en cas d'environnement avec humidité modérée, sec et humide à l'abri ou sans abri d'une humidification extérieure (pluie).
- ✓ <u>Un modèle de propagation de corrosion :</u> capable de prédire les vitesses de corrosion et les durées de propagation de la corrosion (t_{prop}) en cas de corrosion induite par la carbonatation (XC) (NF EN 206+A1, 2016) ou par l'attaque des ions chlorure (XS) (NF EN 206+A1, 2016).

Le manuscrit de thèse est structuré de la manière suivante.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les mécanismes de transport des ions chlorure dans les bétons. Nous nous y intéressons à l'aspect chimique et électrochimique des interactions des chlorures avec la matrice cimentaire. Nous décrivons ensuite les facteurs intrinsèques au matériau ainsi que les facteurs environnementaux pouvant accentuer ou atténuer ce transport dans le réseau poral du matériau. Nous y discutons des concentrations critiques en ions chlorure pour l'amorçage de corrosion. Nous y présentons également un recensement de différentes approches de la littérature pour modéliser le transfert des ions chlorure dans le béton.

Le deuxième chapitre présente un état de l'art sur le processus de carbonatation des bétons. Nous y décrivons les aspects physico-chimiques de la réaction de carbonatation des matériaux cimentaires, ses conséquences ainsi que les facteurs pouvant influencer sa cinétique. Nous y présentons quelques modèles de la littérature pour la prédiction de l'avancement du front de carbonatation.

Le troisième chapitre présente un état de l'art sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion, ainsi que sur les facteurs influençant la vitesse de la propagation de la corrosion. Nous y décrivons les modélisations du processus de corrosion. Nous y présentons également une synthèse de différents modèles empiriques pour estimer les densités de courant de la corrosion induite par la carbonatation et par la pénétration des ions chlorure.

Le quatrième chapitre présente un modèle de transfert des ions chlorure développé sur la base du Model-Code fib 2010. Les modifications apportées à ce dernier portent sur la détermination des paramètres d'entrée en fonction des conditions d'exposition et des propriétés du matériau. Une étude de l'enrichissement en chlorures dans le cas de l'exposition en zone de marnage y est détaillée.

Le cinquième chapitre présente le développement d'un modèle analytique de carbonatation des bétons. Ce modèle est construit sur des bases de données issues de la littérature ainsi que celle construite au cours du Projet National PERFDUB. La particularité de ce modèle est de se baser sur un essai de carbonatation accélérée pour prédire la carbonatation atmosphérique. Le modèle introduit aussi un temps effectif de carbonatation pour prendre en considération l'effet des cycles d'humidification / séchage sur l'avancement du front de carbonatation. Le modèle introduit également l'effet de la cure, de l'humidité relative et la concentration du CO_2 de l'ambiance sur la cinétique de carbonatation.

Le sixième chapitre présente un modèle de propagation de la corrosion. Le modèle a la particularité d'introduire l'influence du matériau, via sa résistivité électrique, ainsi que l'influence des conditions d'exposition, via l'humidité relative ambiante, la température et la quantité de chlorures, sur la densité de courant de corrosion. Le chapitre présente également une étude numérique de la modélisation d'un système de corrosion galvanique pour analyser l'influence des paramètres géométriques ainsi que de la disponibilité en dioxygène sur le courant de corrosion galvanique.

Chapitre 1

Etat de l'art sur le transfert des chlorures dans les bétons

Sommaire

1.1. Introdu	iction	6
1.2. Mécani	smes de transport des ions chlorure dans les bétons	6
1.2.1. Le	s chlorures dans l'environnement des structures en béton armé	6
1.2.1.1.	La zone d'immersion de la structure	7
1.2.1.2.	La zone de marnage et d'éclaboussure	8
1.2.1.3.	La zone aérienne	9
1.2.2. In	teraction ions chlorure et matrice cimentaire	
1.2.2.1.	Type de chlorures	10
1.2.2.2.	Réaction des ions chlorure avec les aluminates	11
1.2.2.3.	Isothermes d'interaction chimique des chlorures	12
1.2.2.4.	Les interactions d'adsorption électrocapillaire	14
1.2.3. Pr	incipaux facteurs influençant le transfert des chlorures	14
1.2.3.1.	Caractéristiques du matériau	15
1.2.3.2.	Caractéristiques de l'environnement	17
1.2.4. No	ption de concentration en chlorures seuil pour l'amorçage de la corrosion	
1.3. Essais of	expérimentaux développées pour l'étude du transport des chlorures	19
1.3.1. Me	esures en diffusion naturelle	19
1.3.1.1.	Essai de diffusion en régime stationnaire	19
1.3.1.2.	Essai de diffusion en régime transitoire	21
1.3.2. Es	sai de diffusion sous champ électrique	
1.3.2.1.	Essai de migration en régime stationnaire	
1.3.2.2.	Essai de migration en régime transitoire	23
1.4. Modéli	sation du transfert des ions chlorure	24
1.4.1. Me	odèles basés sur la loi de Nernst-Planck en mono-espèce	
1.4.2. Me	odèles analytiques basés sur la 2e loi de Fick	
1.4.2.1.	Mise en équation	
1.4.2.2.	Coefficient de diffusion D _{app} constant et concentration C _s constante	
1.4.2.3.	Coefficient de diffusion D _{app} variable et concentration C _s constante	
1.4.2.4.	Coefficient de diffusion D _{app} variable et concentration C _s variable	
1.4.2.5.	Synthèse	
1.5. Conclu	sion	

1.1. Introduction

Un état de l'art sur les mécanismes de transport des ions chlorure dans les bétons est présenté dans ce chapitre. Nous décrivons d'abord l'aspect chimique et électrochimique des interactions des chlorures avec la matrice cimentaire et les facteurs intrinsèques et extrinsèques qui peuvent accentuer ou atténuer ce transport dans le réseau poral du matériau.

Ensuite, nous présentons une synthèse de différents essais expérimentaux mis au point pour la quantification de la diffusion des ions chlorure dans les matériaux cimentaires. Les principaux paramètres ainsi déterminés sont des indicateurs importants de la résistance d'un matériau donné à la pénétration de ces ions. En effet, la cinétique de diffusion est directement liée au risque de corrosion des armatures dans le béton armé qui a des conséquences sur la durée d'utilisation d'un ouvrage.

Enfin, nous présentons un recensement de différentes approches de littérature pour modéliser la pénétration des ions chlorure dans le béton. Ces modélisations sont d'un enjeu important vu qu'elles sont extrapolées de façon à prédire les profils en chlorures pour des durées d'exposition qui peuvent atteindre 120 ans.

1.2. Mécanismes de transport des ions chlorure dans les bétons

1.2.1. Les chlorures dans l'environnement des structures en béton armé

La pénétration des ions chlorure dans le béton présente un risque important de corrosion des structures en béton armé. Ces ions chlorure, d'origine extérieure, sont particulièrement présents dans les environnements marins et les environnements exposés aux sels de déverglaçage. Les mécanismes de transfert des ions chlorure dans la matrice cimentaire dépendent des conditions auxquelles le matériau est exposé.

La Fig. 1.1 illustre le cas d'un environnement marin où nous distinguons 4 situations d'exposition :

- ✓ La zone submergée : le matériau est immergé en permanence dans l'eau de mer ;
- la zone de marnage et la zone d'éclaboussure : le matériau subit des cycles d'humidification séchage ;
- ✓ la zone atmosphérique : le matériau est exposé aux embruns marins.



Fig. 1.1 Conditions d'exposition dans un environnement marin (CEB, 1989).

Dans cette section nous décrirons les mécanismes qui découlent de chaque condition d'exposition.

1.2.1.1. La zone d'immersion de la structure

a. Description et outils mathématiques de description du transport des chlorures

Quand un élément en béton est complètement immergé dans l'eau, le matériau (i.e. son réseau poral) devient saturé en eau liquide. Dans cette situation, le processus de transfert des ions chlorure s'effectue par diffusion, sous un gradient de concentration entre la concentration en chlorures de le source (i.e. l'eau de mer) et la concentration en chlorures initialement présente dans le béton.

Si nous considérons une diffusion moléculaire (pas d'interaction entre les chlorures et les autres ions) le processus de diffusion peut être décrit par la première loi de Fick. Cette loi exprime le flux de matière J en fonction d'un gradient de concentration, comme suivant :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$
 Eq. 1.1

 $O\hat{u}$: J [kg/m²s] est le flux massique qui représente la quantité d'ions chlorure qui traversent une section unitaire par unité de temps, D [m²/s] le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure dans des conditions saturées, C [kg/m³ de la solution] la concentration de l'espèce diffusante, x [m] la position.

Au cas où le transport des ions chlorure est accéléré par champs électrique, l'équation de Nernst-Planck exprime le flux J comme une somme d'un gradient de concentration et d'un terme de migration (cf. section 1.4.1)

Les différentes approches de modélisation seront présentées en détail dans la section 1.4 de ce chapitre.

b. La classe d'exposition correspondante dans la norme

Dans la norme (NF EN 206+A1, 2016), le risque de corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer dans des conditions immergées en permanence est représenté par la classe d'exposition XS2. La norme spécifie des limites pour la composition du matériau et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition. Ces limites permettent de garantir certaines performances vis-à-vis des conditions d'exposition. En l'occurrence pour la classe d'exposition XS2, la norme (NF EN 206+A1, 2016) exige :

\checkmark	Rapport maximal eau / liant	E/L = 0,55
\checkmark	Classe de résistance minimale	C30/37
\checkmark	Teneur en liant minimale	330 kg/m^{3}

A noter que la norme (NF EN 206–1, 2014) se base sur une approche perspective qui n'est pas adaptée aux matériaux innovants. Le (Fasicule N°65, 2017) spécifie des limites minimales en termes des performances du matériau et des indicateurs de durabilité. En l'occurrence, pour une classe d'exposition XS2, il exige :

\checkmark	Porosité à l'eau mesurée à 90j	$\varphi = 14\%$
✓	Coefficient de diffusion apparent des chlorures à 90j	$D_{app} = 7 \ 10^{-12} \ m^2/s$

Les mécanismes de transport des ions chlorure décrits dans cette section ainsi que les spécifications des normes sont identiques en cas d'exposition aux sels de déverglaçage en conditions humides ce qui correspond à une classe d'exposition XD2 selon la norme (NF EN 206+A1, 2016).

1.2.1.2. La zone de marnage et d'éclaboussure

a. Description et outils mathématiques de description du transport des chlorures

Dans cette partie d'ouvrage, l'élément structurel subit des cycles d'humidification séchage. Dans ce cas, le matériau est partiellement saturé. On distingue deux parties du matériau : une partie insaturée et une partie saturée. La pénétration des ions chlorure fait intervenir 2 processus physiques :

1. Un processus de convection qui a lieu lors de la phase d'humidification où les chlorures pénètrent dans le béton par absorption capillaire et migrent au travers de la phase liquide par advection. Dans ce cas, le transport des ions chlorure se fait par gradient de pression et peut être décrit par la loi de Darcy, comme suit :

$$v = -\frac{K}{\mu}k_r(s)\frac{\partial P}{\partial x}$$
 Eq. 1.2

v [m/s] est la vitesse de filtration du fluide, P [Pa] est la pression à laquelle est soumis l'échantillon de matériau à une position x [m], μ [kg/ms] la viscosité dynamique du fluide, K $[m^2]$ la perméabilité intrinsèque du matériau et $k_r(s)$ [-] la perméabilité relative au fluide qui dépend de degré de saturation.

2. Un processus de diffusion dans la phase saturée du matériau où le transport des ions chlorure se fait par gradient de concentration suivant la loi de Fick (1.1).

Les modèles de type (Sleiman et al., 2012) permettent de coupler le transport par gradient de pression et de concentration des ions chlorure dans la phase saturée et insaturée du matériau.

b. La classe d'exposition correspondante dans la norme

La classe d'exposition qui correspond à la corrosion induite par les chlorures marins dans des conditions de marnage et d'éclaboussures est la classe XS3 (NF EN 206+A1, 2016).

La norme spécifie les limites suivantes en termes de composition du matériau :

✓	Rapport maximal eau / liant	E/L = 0,50
✓	Classe de résistance minimale	C35/40
✓	Teneur en liant minimale	350 kg/m^3

Le (Fasicule N°65, 2017) quant à lui spécifie des limites minimales en termes des performances du matériau et des indicateurs de durabilité. Pour une classe d'exposition XS3, il exige :

\checkmark	Porosité à l'eau mesurée à 90j	$\varphi = 13\%$
\checkmark	Coefficient de diffusion apparent des chlorures à 9	0 $D_{m} = 3.5 \ 10^{-12} \ m^2/$

- Coefficient de diffusion apparent des chlorures à 90 $D_{app} = 3,5 \ 10^{-12} \ m^2/s$
- ✓ Perméabilité apparente au gaz à 90j $K_{gaz} = 200 \ 10^{-18} \ m^2$

Les mécanismes de transport des ions chlorure décrits dans cette section ainsi que les spécifications des normes sont identiques en cas d'exposition aux sels de déverglaçage en cas d'alternance des cycles de salage et séchage ce qui correspond à une classe d'exposition XD3 selon la norme (NF EN 206+A1, 2016).

1.2.1.3. La zone aérienne

a. Description et outils mathématiques de description du transport des chlorures

Dans cette partie d'ouvrage, l'élément est exposé d'une façon régulière aux embruns marins. Dans ce cas, le béton se retrouve dans des conditions partiellement saturées, avec une période de séchage plus longue que dans la zone de marnage ou d'éclaboussures.

Si la phase liquide du béton est continue, de la même manière que la section 2.1.2., la loi de Darcy et Fick peuvent être utilisées pour décrire ces transferts : écoulement par gradient de pression dans la phase insaturée et diffusion par gradient de concentration dans la phase saturée.

Néanmoins, quand la phase liquide n'est plus continue, le mouvement des ions chlorure se fait sous forme de vapeur. Ceci est noté pour des environnements avec des humidités relatives faibles voir modérées (Tahlaiti, 2010; Chen, 2011).

b. La classe d'exposition correspondante dans la norme

Dans le cas d'éléments de structures marines, la classe d'exposition qui correspond au risque de corrosion dans des conditions d'exposition aux embruns marins est la classe XS1 (NF EN 206+A1, 2016).

La norme spécifie les limites suivantes en termes de composition du matériau :

✓ Rapport maximal eau / liant E/L = 0,55

- ✓ Classe de résistance minimale C30/37
- ✓ Teneur en liant minimale 330 kg/m3

Le (Fasicule N°65, 2017) quant à lui spécifie des limites minimales en termes des performances du matériau et indicateurs de durabilité. Pour une classe d'exposition XS1 :

- ✓ Porosité à l'eau mesurée à 90j $\varphi = 14\%$
- ✓ Coefficient de diffusion apparent des chlorures à 90j $D_{app} = 7 \ 10^{-12} \ m^2/s$

Les mécanismes de transport décrits dans cette section ainsi que les spécifications du (Fasicule N°65, 2017) sont identiques en cas d'exposition aux sels de déverglaçage en cas de surfaces de bétons exposées à des chlorures transportés par voie aérienne ce qui correspond à une classe d'exposition XD1 selon la norme (NF EN 206+A1, 2016).

Néanmoins, la norme (NF EN 206+A1, 2016) présente des limites en termes de composition différentes pour la classe d'exposition XD1, comme suit :

\checkmark	Rapport maximal eau / liant	E/L = 0,60
\checkmark	Classe de résistance minimale	C25/30
\checkmark	Teneur en liant minimale	280 kg/m^3

1.2.2. Interaction ions chlorure et matrice cimentaire

1.2.2.1. Type de chlorures

Dans une matrice cimentaire, les ions chlorure peuvent se manifester sous différentes formes. On distingue deux types d'ions chlorure : les ions chlorure libres et les ions chlorure fixés ou liés à la matrice cimentaire.

Les ions chlorure libres : ce premier type de chlorures se présente sous forme d'ions chlorure dissous dans la solution interstitielle. La présence des chlorures libres, en quantité suffisante, dans la solution porale crée des conditions favorables à la destruction du film passif protecteur des armatures dans le béton armé, ce qui a pour conséquence, l'amorçage et la propagation de la corrosion (Tuutti, 1982).

Les ions chlorure fixés/liés : Ce type de chlorures peut être chimiquement lié à la matrice cimentaire (Theissing et al., 1978; Amiri et al., 2006) ou physiquement adsorbé à l'hydrosilicate de calcium (C-S-H) (Ramachandran et al., 1984; Amiri et al., 2001a, 2001b; Friedmann et al., 2008a, 2008b, 2012). Les chlorures fixés, s'ils ne sont pas relâchés dans la solution interstitielle, ne contribuent pas à la corrosion des armatures. Les chlorures chimiquement liés sont le résultat des réactions chimiques entre les chlorures libres et les aluminates tricalciques C₃A et les alumino-ferrite tetracalicques C₄AF.

Dans la littérature, le terme de « chlorures totaux » est souvent utilisé par les modèles de prédiction pour quantifier les profils de chlorures. Cette grandeur représente la somme de la quantité des ions chlorure libres et fixés. L'utilisation de la notion de chlorures totaux est souvent justifiée par la simplicité de leur mesure expérimentale. En effet, la mesure expérimentale des chlorures libres est plus délicate et présente des incertitudes conséquentes sur le type de chlorures mesurés (Deby, 2008). La procédure expérimentale de mesure la plus souvent utilisée en France est le protocole (AFPC-AFREM, 1997).

1.2.2.2. Réaction des ions chlorure avec les aluminates

Plusieurs études de la littérature (Rasheeduzzafar, 1993; Balázs et al., 1997; Csizmadia et al., 2001; Sumranwanich et al., 2004) ont montré qu'entre toutes les phases anhydres constituant le ciment Portland : C₃A, C₄AF, C₃S et C₂S, seuls les aluminates tricalciques C₃A et les alumino-ferrite tetracalciques C₄AF réagissent avec les ions chlorure présents dans la solution porale. Ces phases anhydres réagissent avec les ions chlorure pour former les chloro-aluminates dont le monochloroaluminate ou sel de Friedel de formule C₃A.CaCl₂.10H₂O (Fig. 1.2) et des monochloroferrites de calcium hydrates C₃F.CaCl₂.10H₂O (Zibara, 2001).

En présence de NaCl, la formation du sel de Friedel se fait en deux étapes :

- d'abord la formation de CaCl₂ à partir de la Portlandite dissoute :

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl \leftrightarrow CaCl_2 + 2NaOH$$
 Eq. 1.3

- puis la réaction de CaCl₂ avec le résidu anydre C₃A :

$$C_3A + CaCl_2 + 10H_2O \rightarrow C_3A. CaCl_2. 10H_2O$$
 Eq. 1.4

Par ailleurs, une augmentation de la quantité de sulfates provenant des phases anhydres induit une réduction de la fixation des chlorures dans la matrice cimentaire (Viallis-Terrisse, 2000). La fixation de ions chlorure est donc contrôlée par les quantités de C₃A, C₄AF et les sulfates présents dans la matrice cimentaire.



Fig. 1.2 Observation du MEB des monochloroaluminate de calcium hydraté (ou sel de Friedel) formés par la réaction des aluminates tricalciques C₃A et le chlorure de sodium NaCl (Ollivier et al., 2008).

Il est important de noter que la concentration de chlorures fixés dépend de la concentration d'ions chlorure libres présents dans la solution interstitielle. Dans la littérature, cette relation est modélisée par des isothermes d'interaction (ou isotherme de fixation ou encore isotherme d'adsorption) des ions chlorure. Ces isothermes permettent de définir la capacité de fixation de chlorures correspondant à une composition de matériau donnée, ou à un type de ciment donné dans des conditions de température contrôlées (en laboratoire).

1.2.2.3. Isothermes d'interaction chimique des chlorures

Dans la suite, nous allons noter les chlorures liés par (C_b) et les chlorures libres par (C_f). Par convention, C_b est exprimé en kg/m³ de béton et C_f est exprimé en kg/m³ de solution interstitielle du béton. L'isotherme d'interaction est définie par une fonction *f* qui relie C_b à C_f : C_b = $f(C_f)$; ou par C_b = $f(C_{tot})$; où C_{tot} [kg/m³ de béton] est la concentration en chlorures totaux.

Il existe différentes formes d'expressions empiriques des isothermes d'interaction. Les plus souvent utilisées sont :

✓ L'isotherme linéaire : ce type d'isotherme est une forme simplifiée et ne traduit pas le mécanisme réel de fixation des ions chlorure dans une matrice cimentaire, sauf à considérer un intervalle de concentration limité.

$$C_b = a. C_f$$
 Eq. 1.5

Où : a est une constante, obtenue par régression linéaire sur des données expérimentales.

✓ L'isotherme de type Langmuir : ce type d'isotherme semble être mieux adapté lorsque la concentration des ions chlorure libres est inférieure à 0,05 mol/m³, ce qui correspond à une concentration massique de 1,77 kg/m³ de solution interstitielle (Luping et al., 1993a).

$$C_b = \frac{a.C_f}{1+b.C_f}$$
 Eq. 1.6

Où : a et b sont des constantes, obtenues par régression non linéaire sur des données expérimentales. Elles dépendent de la composition du béton.

✓ Isotherme de type Freundlich : ce type d'isotherme est le plus utilisé dans la littérature compte tenu de sa bonne corrélation avec les données expérimentales. L'isotherme de type Freundlich semble mieux adaptée lorsque la concentration des ions chlorure libres est supérieure à 0,01 mol/m³ dont la concentration massique équivalente est 0,35 kg/m³ de la solution interstitielle (Luping et al., 1993a).

$$C_b = a. C_f^n \qquad \qquad \text{Eq. 1.7}$$

Où : a et n sont des constantes, obtenues par régression non-linéaire. Elles dépendent également de la composition du béton.

La Fig. 1.3 montre un exemple de comparaison entre ces trois types d'isothermes obtenues à partir de mêmes données expérimentales d'après (Zibara, 2001).



Fig. 1.3 Comparaison entre différentes isothermes d'interaction des chlorures obtenues à partir de données expérimentales d'une pâte de ciment avec un E/L = 0,30 (Zibara, 2001)

D'une façon générale, il est recommandé d'opter pour une isotherme de type Langmuir pour des concentrations faibles de chlorures (première partie de la courbe) (Luping et al., 1993a). Pour des concentrations élevées (deuxième partie de la courbe), il est plus judicieux de représenter la fixation des chlorures par une isotherme de type Freundlich (Luping et al., 1993a; Martin-Pérez, 1999; Saetta et al., 1993; Zibara, 2001).

Il existe d'autres formes d'isothermes dans la littérature : isotherme de type Redlich-Peterson (Redlich et al., 1959) et l'isotherme de type Tempkin (Tempkin et al., 1940). L'utilisation de ces isothermes dans le cas du transport des chlorures dans le béton est relativement limitée dans la littérature.

Expérimentalement, la détermination de l'isotherme d'interaction se fait par l'immersion de plusieurs échantillons de béton concassés (d'une taille < 2,5mm) dans des solutions salines de NaCl de concentrations initiales différentes. Du fait de la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire, cette concentration initiale diminue dans le temps. Lorsque les sites de fixation se saturent en chlorures, les concentrations dans la solution se stabilisent. Celles-ci sont mesurées. La différence entre ces concentrations finales et les concentrations initiales donne la concentration en chlorures qui s'est fixée dans la matrice cimentaire (Luping et al., 1993a; GranDuBé, 2007). Le rapport entre les quantités correspondantes des chlorures fixés et les masses volumiques des échantillons permet

de déduire les concentrations fixées en kg de chlorures par m³ de béton.

1.2.2.4. Les interactions d'adsorption électrocapillaire

Les ions chlorure peuvent être adsorbés chimiquement à la matrice cimentaire ou adsorbés physiquement aux C-S-H. Comme nous l'avons précédemment vu, l'adsorption chimique résulte dans la précipitation des chloroaluminates.

L'adsorption physique quant à elle est due à l'agitation thermique des ions présents à l'interface entre les feuillets de C-S-H et la solution interstitielle. Elle a pour conséquence la fixation (ou le piégeage) des ions chlorure Cl⁻ à la surface des C-S-H. Ceci est expliqué par le phénomène de la Double Couche Electrique (DCE) qui se développe entre les parois de pores et la phase liquide. En effet, les surfaces des C-S-H créent un champ électrique extérieur. Ce dernier est divisé en 2 couches :

- ✓ Une couche dense, appelée également « couche interne de Stern » : cette couche compacte d'ions est formée par les ions Na⁺ au niveau des sites SiO₄. Elle est caractérisée par une forte densité de charge et un potentiel électrique constant (Fig. 1.4)
- ✓ Une couche diffuse : cette couche externe est moins rigide et présente une forte agitation thermique des ions. Elle permet les échanges ioniques entre les feuillets de C-S-H et la solution interstitielle (Fig. 4). L'adsorption des Cl⁻ au C-S-H résulte d'un échange entre les ions chlorure Cl⁻ présents dans la solution interstitielle et les ions OH⁻ qui proviennent des feuillets de C-S-H.

Le plan de transition entre ces 2 couches est appelé le plan d'Helmholtz.



Fig. 1.4 Interaction entre des ions à la surface de C-S-H par le modèle de double couche électrique (Wang, 2012).

1.2.3. Principaux facteurs influençant le transfert des chlorures

L'investigation des facteurs qui influencent la cinétique de pénétration des ions chlorure dans le béton a fait l'objet de différentes études dans la littérature (Page et al., 1981; Frey et al., 1994;

Bamforth et al., 1997; Amiri, 1998; Friedmann, 2003; Loche, 2001; Sleiman, 2008). Les propriétés de transfert des bétons se révèlent comme l'élément majeur contrôlant le transport des ions chlorure. Ces propriétés sont liées à la composition du matériau lui-même (Powers, 1958). En effet, la composition du béton conditionne la compacité de sa microstructure: plus la microstructure est compacte plus la cinétique de pénétration des ions chlorure est réduite (Thomas et al., 1999; Papadakis, 2000; Aït-Mokhtar et al., 2006). Cette réduction retarde l'amorçage de la corrosion (Tuutti, 1982; Amiri et al., 1999). L'optimisation de la microstructure du réseau poral passe par la réduction du rapport E/C ainsi que l'ajout d'additions minérales au ciment : les cendres volantes, les laitiers à haut fourneau, les fumées de silice (Hamami et al., 2012). La durée de cure pratiquée a aussi un effet bénéfique sur la microstructure (Güneyisi et al., 2007; Page et al., 1981).

Les facteurs environnementaux ont également un effet sur la cinétique de diffusion des ions chlorure dans la matrice cimentaire. Il s'agit notamment de la température (Caré, 2008; Jones et al., 1995), de la concentration en ions chlorure dans la source d'exposition (Lindvall, 2003; Shakouri et al., 2018) et les conditions hydriques d'exposition (environnement sec, humide ou à humidité variable).

La durée d'exposition et la maturité (état d'hydratation du matériau) sont aussi des facteurs qui rentrent en jeu. En effet, le coefficient de diffusion des chlorures tend globalement à diminuer avec le temps. Ceci est dû à différents processus complexes d'hydratation du matériau lui-même et d'autres phénomènes qui surviennent tels que : la fixation des chlorures, la carbonatation et la lixiviation. L'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps est discutée plus en détail dans la section 1.4.2.3.

1.2.3.1. Caractéristiques du matériau

Comme nous l'avons évoqué dans la section 1.2.2, l'interaction des ions chlorure avec la matrice cimentaire dépend des quantités de C₃A et C₄AF contenues dans la composition du liant. Leurs teneurs diffèrent d'une composition de liant à une autre. Généralement, elle est assez réduite pour des ciments avec additions minérales. Etant donné que ces phases sont, en grande partie, présentes dans le clinker, il en résulte que la teneur en chlorures fixés doit être réduite pour ce type de liant. Néanmoins, plusieurs auteurs ont observé des résultats opposés à ce constat (Arya et al., 1990; Nguyen, 2006). Les mécanismes qui régissent la fixation des ions chlorure sont bien plus complexes. En effet, après hydratation, ces liants forment des quantités de C-S-H différentes. Ceci, présente une variante importante puisque les chlorures peuvent être adsorbés physiquement par les C-S-H (cf. section 1.2.2.4).

Influence du rapport Eau/Liant (E/L) :

(Page et al., 1981) ont constaté que le coefficient de diffusion des chlorures était 4 à 6 fois plus élevé lorsque le rapport E/L passait de 0,4 à 0,6. (Frederiksen et al., 1997) trouvent un ratio qui dépasse 7 pour le coefficient de diffusion en passant d'un rapport E/L de 0,7 à 0,3 pour des bétons à base de CEM I. (Day, 2013; Krishnakumar et al., 2014) trouvent aussi la même tendance de diminution du coefficient de diffusion apparent avec la diminution du rapport E/L. Ils proposent une évolution exponentielle du coefficient de diffusion apparent en fonction du rapport E/L.

La Fig. 1.5 montre des résultats du coefficient de migration des chlorures (mesurés à 28j) en fonction du rapport E/L du matériau. Ces résultats sont une compilation que nous avons réalisée à partir de données issues du PN PERFDUB (Dierkens et al., 2019; Mai-Nhu et al., 2019a, 2019b) où différentes formulations de bétons (avec ou sans additions minérales) ont été étudiées.



Fig. 1.5 Coefficient de migration des chlorures en fonction du ratio E/L pour différents bétons du PN PERFDUB (Dierkens et al., 2019; Mai-Nhu et al., 2019b, 2019a).

Influence des additions minérales :

Les résultats de la Fig. 1.5 ne mentionnent pas l'effet du type de liant qui joue d'ailleurs un rôle important dans la cinétique de diffusion et de la fixation des ions chlorure dans la matrice cimentaire (Bamforth et al., 1997; Baroghel-Bouny et al., 2000). Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet bénéfique des additions minérales sur le coefficient de diffusion des ions chlorure en conditions saturées. (Papadakis 2000) a remarqué qu'en augmentant la quantité de fumée de silice dans le mélange, le coefficient de diffusion baissait considérablement. De même pour les cendres volantes (Thomas et al., 1999; Chindaprasirt et al., 2007), les laitiers (Dhir et al., 1996) et les fillers calcaire (Hornain et al., 1995). Ces améliorations de performances sont dues la modification de la microstructure du matériau. En effet, l'incorporation de ces additions confèrent au matériau des propriétés pouzzolaniques. Ces réactions pouzzolaniques consomment de la Portlandite, qui présente des cristaux de grandes dimensions, pour produire des C-S-H qui sont des gels plus fins et amorphes. Ceci permet d'affiner les pores et les capillaires (Mehta, 1981; Fu et al., 2002) (n'induit pas forcement une diminution de la porosité globale (Caré et al., 2000)), ce qui a une conséquence directe sur la perméabilité. De plus, l'incorporation d'additions minérales pouzzolaniques augmente la tortuosité des cheminements poreux et freine donc les transferts (Baroghel-Bouny et al., 2002).

(Baroghel-Bouny et al., 2002, 2013), dans leurs travaux sur le projet national BHP-2000, tirent la conclusion que vis-à-vis du coefficient de diffusion des chlorures, l'influence des additions minérales pouzzolaniques (en l'occurrence, fumées de silice et cendres volantes) est prépondérante par rapport à celle du rapport E/C et de la présence d'air entraîné.

1.2.3.2. Caractéristiques de l'environnement

La diffusivité des ions chlorure est également conditionnée par le milieu extérieur. Les paramètres ayant le plus d'influence sont : la température, l'humidité relative et les cycles d'humidification-séchage.

Température

(Caré, 2008; Jones et al., 1995) ont montré que l'augmentation de la température induit celle du coefficient de diffusion apparent. En effet, cette augmentation est due à la modification de la distribution et de la taille des pores, ainsi qu'aux fissurations macroscopiques qui peuvent apparaitre au jeune âge. Plusieurs travaux de la littérature ont montré que l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius (Saetta et al., 1993; Tang, 1996), comme nous le verrons dans la partie modélisation des transferts de chlorures dans la section 4.2.3.

Cycles d'humidification séchage

Plusieurs travaux de la littérature (Sleiman, 2008; Sleiman et al., 2009, 2012; Baroghel-Bouny et al., 2013; Chang et al., 2017; Sun et al., 2018) ont montré que les cycles d'humidification séchage accélèrent le transport des ions chlorure dans la matrice cimentaire. En effet, lorsque le béton sèche après l'absorption capillaire d'une solution de chlorure, l'eau s'évacue sous forme de vapeur en y abandonnant les chlorures. Chaque cycle d'humidification/séchage entraîne donc une augmentation de la teneur en chlorures.

La Fig. 1.6 présente des résultats expérimentaux de (Ben Fraj et al., 2010) montrant l'influence du nombre de cycles d'humidification séchage sur le transport de chlorures. La figure montre également que le transport de l'humidité est plus important pour les échantillons ayant un taux d'humidité plus faible (75%), ce mécanisme est dû au transport convectif causé par l'absorption capillaire (ou dépression capillaire).

Quand un élément en béton est exposé aux cycles d'humidification séchage, le processus de transport des ions chlorure dans les premiers millimètres de l'enrobage (phase insaturé) se fait par gradient de pression et peut être décrit par la loi de Darcy (cf. section 1.2.1.2). Le transport des ions chlorure devient « purement diffusif » quand les chlorures atteignent la phase saturée du béton.



Fig. 1.6 Profils en chlorures totaux pour un béton à base de CEM I avec un E/C = 0,48 (Ben Fraj et al., 2010).

1.2.4. Notion de concentration en chlorures seuil pour l'amorçage de la corrosion

Le seuil critique de chlorures C_{crit} correspond à la concentration en chlorures à partir de laquelle la corrosion de l'armature s'amorce. Il est un paramètre déterminant pour la durée d'utilisation des structures en béton armé. En absence des ions chlorure, l'armature est à l'état passif en raison de l'alcalinité de la solution interstitielle. Une fois que les chlorures atteignent le niveau de l'armature avec une concentration suffisamment élevée, une série de réaction chimique impliquant l'armature (le fer) se déclenche à la surface de celle-ci et enclenche le processus de corrosion (cf. section 3.2 du Chapitre 3). Par conséquent, elle crée des conditions favorables à l'amorçage de la corrosion (Tuutti, 1982).

Dans la littérature, ce critère d'amorçage de corrosion est approché par deux manières :

- ✓ Comme une concentration en chlorures totaux ou libres au niveau de l'armature exprimée en fonction de la masse de liant (Alonso et al., 2000; fib Model-Code, 2010; Gehlen, 2000; Tahlaiti, 2010) ou bien de la solution interstitielle (Poupard et al., 2004);
- ✓ ou comme un rapport des concentrations entre les chlorures libres et hydroxydes [Cl⁻]/[OH⁻] (Hausmann, 1967; Pettersson, 1992; Alonso et al., 2000; Castellote et al., 2002).

Le deuxième critère semble mieux traduire le mécanisme physico-chimique de l'amorçage de corrosion dans la mesure où l'effet des ions passavants (OH⁻) est considéré. Néanmoins, dans la pratique, le premier critère est le plus souvent utilisé, étant donné qu'il ne nécessite pas une mesure de la concentration des OH⁻, contrairement à la détermination du ratio [Cl⁻]/[OH⁻].

(Angst et al., 2009) et ensuite (Cao et al., 2019) ont fait un recensement des valeurs de C_{crit} et du ratio [Cl⁻]/[OH⁻] donnés dans la littérature. Ils ont abouti à un large intervalle de variation. Le ratio de [Cl⁻]/[OH⁻] varie de 0,01 à 5,185 (2 ordres de grandeur) et le C_{crit} varie de 0,09 à 3,4% de la masse de liant (2 ordres de grandeur). La plage de variation de [Cl⁻]/[OH⁻] est plus large, donc moins précise. (Poupard et al., 2004) ont proposé une concentration adimensionnelle en chlorures libres (par rapport à la concentration d'exposition) qui varie de 0,6 à 0,8 dans la solution interstitielle du béton au voisinage de l'armature. (Hausmann, 1967) a proposé une valeur de 0,6 pour le ratio [Cl⁻]/[OH⁻]. Cette valeur est souvent relatée et utilisée dans plusieurs travaux de recherche.

Dans d'autres références, (Alonso et al., 2000) ont constaté, sur des mortiers, que C_{crit} varie entre 0,39 et 1,16% de la masse de liant pour une mesure en chlorures libres et 1,24 et 3,08 pour les chlorures totaux. (Tahlaiti, 2010) a trouvé des valeurs de C_{crit} qui varie de 0,10 à 0,33% de la masse de liant exprimé en chlorures libres et de 0,16 à 0,36% de la masse de liant exprimé en chlorures totaux. (Gehlen, 2000) a proposé une loi probabiliste pour C_{crit}: une distribution beta avec les paramètres suivants $\mu = 0,6$; $\sigma = 0,15$; L_i = 0,2; L_s = 2, où μ est la moyenne, σ l'écart-type, L_i limite inférieure et L_s limite supérieure de la valeur de C_{crit}.

Ce critère a été adopté dans les modèles (DuraCrete, 2000) et ensuite dans le modèle (fib Model-Code, 2010).

Il faut noter qu'il est plus judicieux d'exprimer C_{crit} en chlorures libres qu'en chlorures totaux ou fixés, vu que seuls les chlorures libres contribuent au processus de corrosion (cf. section 1.2.2)

La norme (NF EN 206+A1, 2016) limite la teneur en ions chlorure libres du béton dans le cas des ouvrages en béton armé à 0,40% de la masse de liant. Dans la pratique, cette valeur est souvent considérée comme le seuil d'amorçage de corrosion.

1.3. Essais expérimentaux développées pour l'étude du transport des chlorures

La mesure du coefficient de diffusion des ions chlorure dans la matrice cimentaire est une donnée vitale pour quantifier les quantités de chlorures transportés pour une durée donnée. Différentes méthodes expérimentales existent pour déterminer ce coefficient de diffusion, nous allons présenter dans la suite les plus répondus.

1.3.1. Mesures en diffusion naturelle

1.3.1.1. Essai de diffusion en régime stationnaire

L'essai de diffusion en régime stationnaire consiste à disposer un échantillon de béton saturé entre deux compartiments de concentrations en chlorures différentes. A l'état initial, la concentration dans le compartiment aval est généralement nulle. Cette différence de concentration engendre un gradient de concentration entre les 2 côtés de l'échantillon adjacents aux compartiments. Les chlorures pénètrent et diffusent dans l'échantillon de l'amont vers l'aval. Il s'agit d'une diffusion naturelle, dans le sens où le mouvement des ions chlorure n'est pas accélérée par un champ électrique. Le gradient de concentration doit rester constant, un renouvellement régulier des solutions dans les compartiments est réalisé. La Fig. 1.7 présente le schéma du dispositif expérimental.



Fig. 1.7 Principe de l'essai de diffusion naturelle (Friedmann, 2003).

La Fig. 1.8 présente la quantité en Cl⁻ cumulées N [mol] en fonction de temps après dosages réguliers de la concentration en Cl⁻ au compartiment aval. S [m²] est la section de l'échantillon testé. La flux ($\Delta N/\Delta t.S$) devient constant pour t $\geq t_2$, ce qui traduit l'établissement d'un régime stationnaire.



Fig. 1.8 Quantité de chlorures cumulées dans le compartiment aval lors de l'essai de diffusion naturelle (Friedmann, 2003).

La quantité de chlorures cumulée ΔN [mol] pour un intervalle de temps Δt [s] est exprimée en fonction de la concentration de chlorures ΔC , comme suivant :

$$\Delta N = V_a. \Delta C \qquad \qquad \text{Eq. 1.8}$$

Où : $\Delta C \text{ [mol/m³]}$ est la concentration en chlorures pour un intervalle de temps Δt et V_a [m³] le
volume du compartiment aval.

Le flux J_{stat} [mol/m²s] en régime stationnaire (t > t₂) est exprimée en fonction de la concentration en chlorures ΔC [mol/m³], comme suivant :

$$J_{stat} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{1}{S} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{V_a}{S}$$
 Eq. 1.9

En utilisant la première loi de Fick, on peut estimer le coefficient de diffusion effectif $D_e \ [m^2/s]$ par :

$$D_e = J_{stat} \frac{L}{c_{am}}$$
 Eq. 1.10

 $O\hat{u}$: c_{am} [mol/m³] est la concentration en chlorure dans le compartiment amont et L [m] l'épaisseur d'échantillon.

La durée d'essai de diffusion en régime stationnaire est fortement contrôlée par l'épaisseur de l'échantillon et de la composition du matériau du béton (type de liant, E/L, taille des granulats, etc.). Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent reste très long pour ce type d'essai.

1.3.1.2. Essai de diffusion en régime transitoire

L'essai de diffusion en régime transitoire (appelé aussi essai d'immersion) consiste à placer un échantillon de béton saturé en immersion dans une solution à forte concentration en chlorures. Dans cet essai, la mesure concerne le profil de concentration en chlorures, à un instant donné, et non pas le flux de chlorures. C'est la différence majeure avec l'essai précédent. Le coefficient de diffusion déterminé en régime transitoire correspond au coefficient de diffusion apparent D_{app} . Le schéma de l'essai est illustré par la Fig. 1.9.



Fig. 1.9 Essai de diffusion naturelle en régime transitoire (Wang, 2012).

Afin d'assurer un transport unidimensionnel des ions chlorure, l'échantillon de béton est étanchéifié sur toutes les surfaces sauf sur la surface concernée par la diffusion des chlorures. La surface accessible est exposée à la solution contenant les chlorures pour une durée donnée. Dans la littérature, cette durée varie d'un protocole à un autre ; le protocole (NT BUILD 443) préconise une immersion de 35 jours dans une solution de NaCl à 165 g/L, alors que le protocole (AASHTO T259-02) préconise une durée d'immersion de 90 jours avec une exposition au NaCl de concentration 30 g/L.

A l'issue de cette durée d'exposition, le profil de concentration en chlorures est déterminé par grignotage. Ainsi, les chlorures totaux sont mesurés par titrage de la solution contenant les chlorures solubles à l'acide. Le profil C(x,t) peut être donc déterminé.

L'essai de diffusion en régime transitoire peut être approché par la deuxième loi de Fick (voir section 4.2.1). En tenant compte des conditions initiales et aux limites de l'essai, il existe une solution analytique lorsque le coefficient de diffusion apparent est constant. Cette solution analytique exprime la concentration des chlorure C(x,t) en fonction de D_{app} qui est inconnu. Ce dernier peut être obtenu par régression non linéaire de la solution analytique C(x,t) et les mesures obtenues par l'essai de diffusion en régime transitoire.

1.3.2. Essai de diffusion sous champ électrique

Les essais de diffusion en conditions naturelles requièrent un temps conséquemment lent pour des utilisations pratiques (rapidité et nombre d'essais) de mesures de coefficients des diffusion effectifs ou apparents. De plus, ce type d'essais n'est pas adapté pour des bétons jeunes pour lesquels la microstructure est évolutive. Pour ces raisons, plusieurs chercheurs ont pensé à accélérer ce phénomène de diffusion par l'application d'un champ électrique entre les deux faces de l'échantillon en contact avec les compartiments amont et aval d'une cellule de diffusion (voir l'exposé de l'essai de diffusion naturelle). Il s'agit d'appliquer une différence de potentiel entre le coté amont et aval de l'échantillon de béton par le biais d'électrodes. Le champ électrique créé permet d'accélérer le mouvement des ions, entre autre les ions chlorure, vers l'électrode de signe opposé. Ce type d'essai permet un gain de temps important par rapport aux essais de diffusion naturelle.

1.3.2.1. Essai de migration en régime stationnaire

Le principe de l'essai n'est pas très différent de l'essai de diffusion, de la section 1.3.1.1, avec en plus l'installation d'au moins deux électrodes électriques fixées sur les faces opposées de l'échantillon et reliées à un générateur de tension. Dans ce cas, la migration des ions chlorure se fait de la cathode (compartiment amont) vers l'anode (compartiment aval). Le schéma conceptuel de l'essai est présenté sur la Fig. 1.10.



Fig. 1.10 Principe de l'essai de migration (Friedmann, 2003).

De la même manière décrite dans la section 3.2.1, les concentrations en chlorures dans le compartiment aval sont mesurées jusqu'à l'obtention d'un flux constant. Le flux résultant J_{stat} [mol/m²s] est calculé par la relation suivante :

$$J_{stat} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{V_a}{S}$$
 Eq. 1.11

Où : $\Delta C \text{ [mol/m^3]}$ est la concentration cumulée en chlorures pour un intervalle de temps Δt [s] et $V_a \text{ [m^3]}$ le volume du compartiment aval et S [m²] est la section de l'échantillon testé.

Le coefficient de diffusion effectif qui permet de prendre en considération l'effet du champ électrique (que nous détaillerons dans la section 4), exprimé en m²/s s'écrit :

$$D_e = \frac{RT}{FU} \frac{L}{c_{am}} J_{stat} \left(1 - e^{-\frac{E}{RT} \cdot U} \right)$$
 Eq. 1.12

 $Ou : J_{stat} [mol/m^2s]$ le flux effectif en régime stationnaire dans le compartiment aval, $D_e [m^2/s]$ le coefficient de diffusion effectif, $c_{am} [mol/m^3]$ la concentration en chlorures dans le compartiment amont, U [V] la différence de potentiel entre les la deux surfaces de l'éprouvette et L [m] son épaisseur F [96500 J/Vmol] la constante de Faraday, T [K] la température, et R [8,314 J/Kmol] la constante des gaz parfaits.

1.3.2.2. Essai de migration en régime transitoire

Cet essai est le plus rapide d'entre les essais présentés auparavant. Il permet d'allier une accélération de la pénétration des ions chlorure par champs électrique et l'utilisation d'un régime non permanent. Ainsi, l'atout de cet essai est sa durée où l'on obtient des résultats généralement en une journée.

L'essai normalisé dans certains pays et le plus utilisé est l'essai développé par (Luping et al., 1993b) ; l'essai est connu sous le nom de Rapid Chloride Migration (RCM). L'essai consiste à placer un échantillon de béton saturé entre deux compartiments amont et aval. Au bout de 24h (durée de l'essai), l'échantillon est fendu pour mesurer la profondeur de pénétration des ions chlorure à l'aide du nitrate d'argent. Le coefficient de diffusion apparent est estimé à partir d'une expression empirique (NT BUILD 492). La Fig. 1.11 illustre le schéma de l'essai développé par (Luping et al., 1993b) et qui est ensuite devenue la norme (NT BUILD 492).



Fig. 1.11 Essai de migration des chlorures en régime transitoire (NT BUILD 492)

1.4. Modélisation du transfert des ions chlorure

Il existe dans la littérature différentes approches pour aborder la modélisation du transfert des ions chlorure dans la matrice cimentaire. Ces approches se divisent en deux grandes familles :

- ✓ Approche mono-espèce : cette approche suppose un transport de chlorures indépendant du transport des autres espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle (K⁺, Na⁺, OH⁻, etc.). Les interactions des ions chlorure avec les autres espèces ioniques présentes dans les solutions sont négligées. Parmi les auteurs de littérature qui ont travaillé sur cette approche, nous citons : (Collepardi, et al., 1970; Andrade, 1993; Amiri et al., 1997; Maage et al., 1997; Tang et al., 1997; Amiri et al., 2000) ;
- ✓ Approche multi-espèces : cette approche permet d'intégrer l'effet des interactions d'une espèce ionique donnée avec l'autre. Parmi les auteurs de la littérature qui ont travaillé sur cette approche, nous citons : (Samson et al., 1999; Truc, 2000; Amiri et al., 2001a, 2001b; Friedmann et al., 2004).

Les approches multi-espèces permettent de décrire d'une façon plus globale les mécanismes de pénétration des ions chlorure dans la matrice cimentaire et leur interaction avec les autres ions. Néanmoins, cette approche reste compliquée d'un point de vue mathématique et a peu été confrontée à la réalité (Friedmann, 2003). Ceci est expliqué par la difficulté de mesurer expérimentalement les concentrations des différentes espèces et de quantifier la part d'interaction d'une espèce diffusante avec une autre.

Dans ce qui va suivre, nous nous intéressons à la modélisation de la pénétration des ions chlorure indépendamment de leur interaction avec les autres ions présents dans la solution interstitielle. On peut distinguer deux types de modèles mono-espèces :

- Modèles basés sur la loi de Nernst-Planck
- Modèles basés sur la loi de Fick

1.4.1. Modèles basés sur la loi de Nernst-Planck en mono-espèce

(Tang, 1996) a développé l'un des premiers modèles mono-espèces qui simulent le transport de chlorures, par diffusion et migration, en utilisant l'équation de Nernst-Planck. Ce modèle exprime le flux unidimensionnel des ions chlorure comme étant une somme d'un terme de diffusion et d'un terme de migration :

$$J = -D\frac{\delta C_f}{\delta x} + D\frac{zFU}{RTL}C_f$$
 Eq. 1.13

L'équation (1.13) suppose que :

- le champ électrique est constant au sein de l'échantillon ;
- la convection est négligée ;
- le potentiel de diffusion est négligé ;
- le réseau poral est supposé comme un milieu homogène et isotrope.

 $O\hat{u}: C_f [mol/m^3]$ la concentration des ions chlorure dans la solution interstitielle à une profondeur x [m], D [m²/s] est le coefficient de diffusion effectif de chlorures, U [V/m] la tension entre les 2 côtés de l'échantillon dans la cellule, L [m] l'épaisseur de l'échantillon, T [K] la température, R [J/K.mol] la constante des gaz parfaits, F [C/mol] la constante de Faraday, z [-] la valeur absolue de la valence de l'ion.

Tenu compte des conditions initiales et limites suivantes :

$$C(x = 0, t) = C_0 \text{ et } C(x = L, t) = C_1 \text{ pour } t > 0$$

$$C(x, t = 0) = 0 \text{ pour } 0 \le x \le L$$
Eq. 1.14

Si nous considérons un régime stationnaire. Le flux à l'aval de la cellule J_{stat} est constant. Il en résulte D :

$$D = \frac{J_{stat}RTL\left(e^{\frac{zFU}{RT}} - 1\right)}{zFU\left(C_0e^{\frac{zFU}{RT}} - C_1\right)}$$
 Eq. 1.15

 $O\hat{u}$: $C_0 \text{ [mol/m^3]}$ est la concentration des ions chlorure dans le compartiment amont et $C_1 \text{ [mol/m^3]}$ la concentration dans le compartiment aval.

En régime instationnaire, le flux n'est pas constant et l'interaction des ions chlorure avec la matrice cimentaire doit être prise en compte :

$$\frac{\delta J}{\delta x} = -\left(\frac{\delta C_f}{\delta t} + \frac{\delta C_b}{\delta t}\right)$$
 Eq. 1.16

 $O\dot{u}$: $C_f [mol/m^3]$ est la concentration des ions chlorure libres et $C_b [mol/m^3]$ la concentration des chlorures fixés. Si on substitue l'expression du flux (1.13) dans l'équation (1.16), on aboutit à :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = \frac{D}{1 + \frac{\delta C_b}{\delta t}} \left(\frac{\delta^2 C_f}{\delta x^2} - \frac{zFU}{RTL} \frac{\delta C_f}{\delta x} \right)$$
Eq. 1.17

(Andrade, 1993) a présenté une approche en raisonnant en termes des densités du courant électrique pour déterminer le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure. Ce coefficient, en régime stationnaire, est lié au courant dû aux ions chlorure, l'expression de D_{eff} est :

$$D_{eff} = \frac{RTL}{F^2 E} \frac{i}{c_{cl}}$$
 Eq. 1.18

 $O\hat{u}$: i $[A/m^2]$ la densité du courant électrique de l'électrolyte, c_{CI} $[mol/m^3]$ la concentration des ions chlorure dans le compartiment amont et E [V] le champ électrique externe appliqué lors de l'essai de migration.

(Amiri et al., 2000) ont résolu l'équation (1.17) en considérant un milieu fini, supposant que la cinétique des réactions des ions chlorure et la matrice cimentaire est constante.

$$\frac{\delta C_b}{\delta t} = K C_f$$
 Eq. 1.19

L'équation (1.17) devient :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = D_0 \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x} - V \frac{\delta C_f}{\delta x} - K C_f$$
 Eq. 1.20

 $O\hat{u}$:

$$V = D_0 \frac{zFU}{RTL}$$
 Eq. 1.21

Dans le cas d'un régime stationnaire réactif (K non nul) C_f ne dépend pas de t, alors :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = 0 \qquad \qquad \text{Eq. 1.22}$$

Il en résulte :

$$D_0 \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x} - V \frac{\delta C_f}{\delta x} - K C_f = 0$$
 Eq. 1.23

Compte tenu des conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C(x = 0, t) = C_0 \text{ et } C(x = L, t) = 0 \text{ pour } t > 0$$

$$C(x, t = 0) = 0 \text{ pour } 0 \le x \le L$$
Eq. 1.24

(Amiri et al., 2000) résolvent l'équation (1.23) et proposent la solution suivante :

$$\frac{C_f(x)}{C_0} = e^{\frac{V}{2D}x} \frac{sh\left(\frac{V}{2D}\sqrt{1+\epsilon}(L-x)\right)}{sh\left(\frac{V}{2D}\sqrt{1+\epsilon}L\right)}$$
Eq. 1.25

Avec :

$$\epsilon = \frac{4KD}{V^2}$$
 Eq. 1.26

Dans le cas d'un régime stationnaire non réactif (K = 0), la solution de l'équation (1.23) sous les conditions aux limites et initiales (1.24), s'écrit :

$$\frac{C_f(x)}{C_0} = e^{\frac{V}{2D}x} \frac{sh\left(\frac{V}{2D}(L-x)\right)}{sh\left(\frac{V}{2D}L\right)}$$
Eq. 1.27

Dans le cas d'un régime transitoire réactif C_f dépend de x et t et K est non nul. Sous les mêmes conditions initiales et aux limites (1.24). (Amiri et al., 2000) proposent une solution de l'équation

(1.23), comme suit :

$$\frac{C_f(x)}{C_0} = e^{\frac{V}{2D}x} \left[\frac{sh\left(\frac{V}{2D}\sqrt{1+\epsilon}(L-x)\right)}{sh\left(\frac{V}{2D}\sqrt{1+\epsilon}L\right)} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D e^{-\left[\frac{V^2}{4D}+K+\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D\right]t}}{\frac{V^2}{4D}+K+\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D} \right]$$
Eq. 1.28

1.4.2. Modèles analytiques basés sur la 2e loi de Fick

1.4.2.1. Mise en équation

Si on suppose un transport unidirectionnel, mono-espèce et purement diffusif des ions chlorure, la première loi de Fick permet d'exprimer le flux des ions chlorure dans la solution interstitielle, comme suit :

$$J_{Cl,x} = -D_{eff} \frac{\partial c_f}{\partial x}$$
 Eq. 1.29

 $O\hat{u}$: $J_{Cl,x}$ [kg/m²s] est le flux effectif des ions chlorure dans la direction x et D_{eff} [m²/s] est le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure, C_f [kg/m³ de la solution] est la concentration de chlorures dans la solution interstitielle à une position x [m]. La concentration C_f peut être exprimée soit en kg/m³ de solution ou mol/m³ de solution ou encore mol/l de solution.

La loi de conservation de la concentration totale des ions chlorure C_{tot} [kg/m³] s'écrit :

$$\frac{\delta C_{tot}}{\delta t} = -\frac{\delta J_{Cl,x}}{\delta x}$$
 Eq. 1.30

Si nous substituons dans l'expression de la première la loi de conservation (1.29) dans la conservation (1.30), on obtient la seconde loi de Fick, qui s'écrit, dans le cas où D_{eff} est indépendant de x, comme suit :

$$\frac{\delta C_{tot}}{\delta t} = -\frac{\delta \left(-D_{eff} \frac{\partial C_f}{\partial x}\right)}{\delta x} = D_{eff} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.31

 $O\hat{u}$: C_{tot} [kg/m³ de béton] est la concentration en chlorures totaux dans le béton à un instant t [s].

 C_{tot} est la somme d'une quantité de chlorures fixés [kg/m³ de béton] dans la matrice cimentaire et une quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle $c_{\rm f}$ [kg/m³ de solution]. C_{tot} est écrit comme suit :

$$C_{tot} = C_b + \Phi C_f$$
 Eq. 1.32

Où : φ [m³ de solution /m³ de béton] est la porosité accessible à l'eau du matériau.

Pour prendre en considération la fixation des ions chlorure dans le processus de diffusion. Nous substituons l'expression (1.32) dans l'équation (1.31), nous obtenons :

$$\frac{\delta(C_b + \Phi C_f)}{\delta t} = D_{eff} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.33

Ou encore :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} \left(\frac{\delta C_b}{\delta c_f} + \Phi \right) = D_{eff} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.34

Par l'introduction de l'équation de l'isotherme de fixation d'ions chlorure, on peut ré-exprimer la seconde loi de Fick, postulé dans l'équation (1.31) en fonction de la concentration de chlorures libres C_f , comme suit :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = \frac{D_{eff}}{\left(\frac{\delta C_b}{\delta C_f} + \Phi\right)} \cdot \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.35

On peut faire apparaitre le D_{app} :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = D_{app} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.36

 $O\hat{u}$:

$$D_{app} = \frac{D_{eff}}{\left(\frac{\delta C_b}{\delta C_f} + \Phi\right)}$$
 Eq. 1.37

L'expression (1.36) est l'équation la plus souvent utilisée pour la description de transport des ions chlorure dans des conditions saturées en régime transitoire. Elle permet de prendre en considération la fixation des ions chlorure dans la matrice cimentaire.

Si nous supposons un isotherme linéaire $C_b = K.C_f$, alors $C_{tot} = (K + \Phi).C_f$

Dans ce cas, la deuxième loi de Fick (1.36) peut être exprimée en fonction des chlorures totaux et des chlorures libres en introduisant le même coefficient de diffusion apparent D_{app} [m²/s] :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = \frac{D_{eff}}{(K+\Phi)} \cdot \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x} = D_{app} \cdot \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.38

Et

$$\frac{\delta C_t}{\delta t} = \frac{D_{eff}}{(K+\Phi)} \cdot \frac{\delta^2 C_t}{\delta^2 x} = D_{app} \cdot \frac{\delta^2 C_t}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.39

Cette approche est adoptée pour une grande partie de modèles de prédiction des profils de concentration en chlorures totaux (Gehlen, 2000; DuraCrete, 2000; fib Model-Code, 2010).

La résolution de la loi deuxième loi de Fick dépend, premièrement, des conditions aux limites et aux conditions initiales relatives à la concentration C et, deuxièmement, de la dépendance temporelle du coefficient de diffusion D_{app} .

Dans la suite, nous notons par C_0 la concentration initiale (à t = 0) en chlorures présente dans le béton et par C_s la concentration de chlorures au niveau de la surface (i.e. x = 0).

Pour la résolution de l'équation (1.36), nous avons catégorisé les travaux de littérature, suivant les hypothèses suivantes :

- ✓ Concentration à la surface Cs constante et coefficient de diffusion D constant
- ✓ Concentration à la surface Cs constante et coefficient de diffusion D variable
- ✓ Concentration à la surface Cs variable et coefficient de diffusion D variable

1.4.2.2. Coefficient de diffusion D_{app} constant et concentration C_s constante

Le modèle de (Collepardi, et al., 1970) est le premier modèle à s'être basé sur la deuxième loi de Fick pour prédire les profils de concentration en chlorures libres exprimés en kg/m³ de la solution interstitielle. Le modèle suppose un transport purement diffusif des ions chlorure dans un milieu saturé. Il fait l'hypothèse d'un coefficient de diffusion apparent D_{app} [m²/s] et d'une concentration en chlorures à la surface C_s [kg/m³ de solution] constants.

Pour résoudre l'équation (1.36), (Collepardi, et al., 1970) tient compte des conditions initiales et limites suivantes :

$$C(x, 0) = C_0$$

 $C(0, t) = C_s \text{ pour } t > 0$
Eq. 1.40

Ou : C_0 [kg/m³ de solution] est la concentration initiale en chlorures dans la solution interstitielle. La solution analytique de la deuxième loi de Fick, suivant les conditions initiales et aux limites postulées ci-haut, est exprimée en fonction de la fonction « erreur » erf (Crank, 1979), comme suit :

$$C(x,t) = C_0 + (C_S - C_0) \left[1 - erf\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{app}t}}\right) \right]$$
 Eq. 1.41

Le modèle n'introduit pas explicitement l'influence de l'interaction entre les chlorures libres et la matrice cimentaire. La prédiction des profils en chlorures, pour une durée d'exposition donnée, est contrôlée par les paramètres D_{app} et C_s qui sont déterminés par analyse inverse des profils en chlorures à une durée référence. La supposition de D_{app} constant reste une hypothèse forte de ce modèle. En effet, plusieurs travaux de la littérature (Takewaka et al., 1988; Luping et al., 1992) ont montré que le coefficient de diffusion apparent diminue dans le temps suite à la continuité d'hydratation du matériau

Le modèle de (Petre-Lazar, 2000), s'inspire du modèle de (Collepardi, et al., 1970). A noter que (Petre-Lazar, 2000) exprime les concentrations en chlorures en mol/l, nous gardons les mêmes unités pour les expressions qu'il propose. Par analogie à la démarche qui mène à l'équation (1.31), (Petre-Lazar, 2000) exprime le coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction d'un coefficient de migration de chlorures en régime stationnaire :

$$\frac{\delta C_{tot}}{\delta t} = D_{eff} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x} = k D_{Cl} \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.42

 $O\hat{u}$: $D_{CI} [m^2/s]$ est un coefficient de diffusion effectif estimé à partir d'un essai de migration en régime stationnaire. Ce coefficient est corrigé numériquement par le paramètre k, selon l'auteur ce paramètre permet de prendre en considération l'accélération de la pénétration des chlorures par la contre-diffusion des ions OH⁻. k est exprimé comme suit :

$$k = 1 + \frac{1}{4[Cl^{-}]}$$
 Eq. 1.43

Avec : [Cl⁻] [mol/l] la molarité du chlore dans la solution externe. Le paramètre k est adimensionnel, le facteur 4 ayant des unités (l/mol). La relation proposée par (Petre-Lazar, 2000) est valide pour le domaine usuel de concentration compris entre 0,1 mol/l et 1 mol/l. En dehors de ces limites, la validité des hypothèses de la modélisation n'est pas vérifiée.

Par analogie au raisonnement qui aboutit à l'équation (1.35), (Petre-Lazar, 2000) exprime les concentrations C_f , C_{tot} et C_b en [mol/l de solution]. Il pose le problème suivant :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = \frac{k D_{Cl}}{\left(\frac{\delta C_b}{\delta C_f} + 1\right)} \cdot \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x} = \eta k D_{Cl} \cdot \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
Eq. 1.44

Où:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\delta C_b}{\delta C_f}} = \frac{1}{1 + 0.5 \frac{W_{gel}}{\omega}}$$
 Eq. 1.45

Où : η est un paramètre calé numériquement pour tenir compte du ralentissement de la cinétique de diffusion des ions chlorure au cas où le béton est soumis au gel, W_{gel} [kg/m³ de béton] la quantité de gel dans le béton et w [kg eau / m³ béton] la teneur en eau dans les pores du béton.

La solution analytique de l'équation (1.44) est de la même forme que la solution proposée par (Collepardi, et al., 1970). En tenant compte des conditions initiales et aux limites (1.40), la solution s'écrit :

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - erf\left(\frac{x}{\sqrt{4k\eta Dt}}\right) \right]$$
 Eq. 1.46

Ce modèle n'est valable que pour les chlorures libres.

1.4.2.3. Coefficient de diffusion D_{app} variable et concentration C_s constante

Solution fausse de la loi de Fick.

(Maage et al., 1997) ont proposé une sorte d'amélioration du modèle de (Collepardi, et al., 1970) en intégrant une évolution temporelle du coefficient de diffusion. Ceci permet de prendre en compte l'évolution du matériau (i.e. l'évolution de son hydratation au cours du temps). Le modèle de (Maage et al., 1997) donne une solution approchée de la deuxième loi de Fick, parce qu'il intègre directement un D_{app} variable dans la solution finale de la concentration en chlorures dans le matériau sans passer par une résolution de l'équation de la loi de Fick avec un D_{app} variable. Son expression est la suivante :

$$C(x,t) = C_0 + (C_S - C_0) \left[1 - erf\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{app}(t) \cdot t}}\right) \right]$$
 Eq. 1.47

L'expression empirique du coefficient de diffusion D_{app}(t) est donnée par :

$$D_{app}(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 1.48

Où : D₀ [m²/s] le coefficient de diffusion à l'âge t₀ [j] qui correspond à l'âge d'exposition du béton aux chlorures, t |j] la durée d'exposition du béton et α [-] est l'ageing factor, un paramètre pour prendre en considération l'évolution de la maturité du matériau. D₀ et α sont obtenus par régression non linéaire des mesures expérimentales de D_{app} à différentes échéances ou par analyse inverse des profils en chlorures.

Le modèle de Selmer-Poulsen (EuroLightCon, 1999) est très proche du modèle (Maage et al., 1997). La différence enre ces deux modèles se situe au niveau de l'ageing factor α . En effet, Selmer-Poulsen attribue le ralentissement du coefficient de diffusion apparent dans le temps à 2 phénomènes, qui sont décrit, distinctivement, par deux paramètres δ et λ , comme suit :

$$\alpha = \delta + \lambda \qquad \qquad \text{Eq. 1.49}$$

Où :

- le paramètre δ [-] permet de prendre en compte l'amélioration de la microstructure du matériau due à l'évolution de son hydratation qui se caractérise par la diminution de la porosité et l'amélioration des propriétés de transfert (Nyame et al., 1980; Winslow et al., 1990; Krus et al., 1997; Delmi et al., 2006) dont le coefficient de diffusion des ions chlorure (Luping, 2003). Selmer-Poulsen (EuroLightCon, 1999) propose des valeurs de 0,10 à 0,15 pour le paramètre δ ;
- ✓ le paramètre λ [-] introduit l'effet bénéfique de l'échange ionique entre la surface du matériau et la solution d'exposition. Selmer-Poulsen (EuroLightCon, 1999) se base sur une

étude de (Helland, 1991) qui a montré que la présence des ions magnésium et potassium bloque progressivement le réseau de pores, ce qui entraine la diminution de pénétration des ions chlorure. Selmer-Poulsen (EuroLightCon, 1999) propose des valeurs qui varient de 0,32 à 0,96 pour le paramètre λ .

Les modèles que nous venons de citer jusqu'à présent ne sont adaptés qu'aux conditions saturées. La pénétration des ions chlorure dans le béton en environnement insaturé (marnage, embruns marins, sels de déverglaçage, etc.) fait intervenir deux processus :

- (i) Un processus de convection où le moteur du transport est un gradient de pression dans la phase liquide entre l'environnement et le réseau poreux du matériau. Cette convection a lieu lors de l'humidification du matériau par une pénétration de la solution saline dans le matériau. Elle décrite par un écoulement de type Darcy;
- (ii) un processus de diffusion où le moteur du transport est un gradient de concentration dans la phase liquide de l'espèce diffusante (ici les chlorures). Cette diffusion est décrite par les lois de Fick, moyennant certaines hypothèses dues au caractère ionique de l'espèce diffusante (interactions électrochimiques entre ions en solution et parois internes du réseau poreux (double couche électrique) et entre ions eux-mêmes).

Si l'on désire décrire correctement ces deux processus, les lois de Darcy et de Fick doivent être prises en compote (voir i.e. (Sleiman et al., 2012)). Cette approche demeure néanmoins assez complexe d'un point de vue mathématique et requiert la résolution d'un système d'équations couplées en utilisant un ensemble de données d'entrée sur les caractéristiques de l'environnement d'exposition et du matériau rarement disponibles et dont la fiabilité et la précision sont souvent insatisfaisantes.

C'est pourquoi, les maîtres d'œuvre et d'ouvrage ont opté pour des approches simplificatrices, dites « approches ingénieur », qui se focalisent sur les besoins de réponse aux critères des normes en vigueur quant à la conception, le suivi et la maintenance des ouvrages.

Ainsi, la fédération internationale du béton (*fib*) a adopté, pour l'exposition des ouvrages aux chlorures en zone non-saturée, un modèle de diffusion basé sur les travaux de (Gehlen, 2000). L'expression de ce modèle d'après (fib Model-Code, 2010) est :

$$C(x,t) = C_0 + \left(C_{S,\Delta x} - C_0\right) \left[1 - erf\left(\frac{x - \Delta x}{2 \cdot \sqrt{D_{app}(t) \cdot t}}\right)\right]$$
 Eq. 1.50

Ce modèle intègre l'effet de la convection par le biais d'un paramètre Δx [m] qui exprime une profondeur de convection. Cette profondeur est retranchée de l'enrobage pour calculer la pénétration des ions chlorure à partir d'un « pic » sur leur profil situé à cette profondeur Δx , à partir de laquelle le processus de pénétration des chlorures est considéré purement diffusif (Fig. 1.12).

Où : C_0 [% mase de liant] la teneur initiale en chlorures dans le béton, $C_{S,\Delta x}$ [% mase de liant] la teneur en chlorures à la profondeur de convection Δx [m] et D_{app} [m²/s] le coefficient de diffusion apparent des ions chlorure.



Fig. 1.12 Schématisation de la profondeur de convection à partir de laquelle le processus est considéré diffusif (Gehlen, 2000)

Le coefficient de diffusion apparent $D_{app}(t)$ des ions chlorure, considéré variable dans le temps, peut être exprimé selon deux approches :

Approche A :

$$D_{app,A}(t) = k_e. D_{app}(t_0). k_t. \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 1.51

avec : k_e [-], $k_t = 1$ [-] des paramètres prenant en compte, respectivement, l'effet de la température et des conditions d'essai, t₀ [j] un temps de référence et α [-] l'ageing factor.

Le paramètre ke est exprimé en fonction de la température ambiante comme suit :

$$k_e = exp\left(4800\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T_{real}}\right)\right)$$
 Eq. 1.52

Où : T_{real} [K] est la température ambiante. La température référence est 293K.

Le coefficient de diffusion apparent est exprimé en fonction d'un coefficient de diffusion apparent $D_{app}(t_0)$ mesuré au temps de référence t_0 par un essai de diffusion naturelle (NT BUILD 443).

Approche B :

$$D_{app,B}(t) = k_e \cdot D_{RCM}(t_0) \cdot k_t \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 1.53

Le coefficient de diffusion apparent est exprimé, cette fois ci, en fonction d'un coefficient de migration d'ions chlorure $D_{RCM}(t_0)$ déterminé au temps de référence t_0 par un essai de migration sous champ électrique en régime instationnaire (NT BUILD 492). Comme l'essai sous champ électrique est plus rapide que l'essai de diffusion, le bulletin *fib* 76 (Gehlen et al., 2015) suggère l'utilisation de l'approche B. Toutefois, (Spiesz et al., 2013) ont trouvé que l'essai de migration est si court que la fixation des chlorures reste faible et ne reflète pas la capacité de fixation du matériau en conditions d'expositions réelles.

Solution analytique exacte

Le modèle ClinConc développé par (Luping et al., 2007; Luping, 2008) résout la deuxième loi de Fick avec un coefficient de diffusion variable suivant l'approche de (Poulsen, 1993) qui était le premier à adapter la résolution analytique proposée par (Crank, 1979) en cas de diffusion des ions chlorure dans le béton. Dans ce cas l'équation de la deuxième loi de Fick est :

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = D_{app}(t) \frac{\delta^2 C_f}{\delta^2 x}$$
 Eq. 1.54

 $O\hat{u}$:

$$D_{app}(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 1.55

La résolution de l'équation (1.54) sous les conditions initiales et limites suivantes :

$$C(x, t = t_{ex}) = 0$$

$$C(0, t) = C_s \text{ pour } t > t_{ex}$$

Eq. 1.56

Aboutit à la solution analytique présentée par (Luping et al., 2007; Luping, 2008) :

$$C(x,t) = C_s \cdot \left[1 - erf\left(\frac{x}{\sqrt{4\frac{D_0}{1-\alpha}\left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}\left[\left(1 + \frac{t_{ex}}{t}\right)^{\alpha} - \left(\frac{t_{ex}}{t}\right)^{1-\alpha}\right] \cdot t}}\right) \right]$$
Eq. 1.57

Où : $D_0 [m^2/s]$ le coefficient de diffusion mesuré à l'âge $t_0 [s]$, $t_{ex} [s]$ est l'âge où l'exposition aux chlorures a commencée, t [s] est la durée globale d'exposition et α [-] l'ageing factor.

Le modèle ClinConc propose une expression empirique pour quantifier le coefficient de diffusion D_0 en fonction de la température et la capacité de fixation du matériau.

Le modèle est adapté seulement à une application de pénétrations des ions chlorure dans un milieu saturé.

Résolution numérique

Le modèle (LIFE-365, 2008) résout numériquement la deuxième loi de Fick avec un coefficient de diffusion apparent D_{app} variable :

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_{app}(t) \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2}$$
 Eq. 1.58

Ce modèle utilise la relation suivante pour tenir compte de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps :

$$D_{app}(t) = D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^m$$
 Eq. 1.59

 $Ou : D_{app}(t) [m^2/s]$ coefficient de diffusion à une durée d'exposition t, $D_{ref} [m^2/s]$ le coefficient de diffusion à une durée référence (fixée à t_{ref} = 28 jours) et m [-] une constante qui prend en considération l'influence de la composition du matériau. Les valeurs de D_{ref} et m sont estimées à partir de formules empiriques qui font intervenir le rapport E/C, type et proportion de substitution en additions minérales, comme suit :

$$D_{ref} = 10^{-12,06 + 2,4 \times E/C} \exp(-0,165 \times SF)$$
 Eq. 1.60

$$\sigma = 0.2 + 0.4 \left[\frac{FA}{50} + \frac{SG}{70} \right]$$
 Eq. 1.61

Où : FA [%] est le taux de substitution en cendres volantes, SG [%] en laitiers, SF [%] en fumée de silice.

Pour éviter de considérer que le coefficient de diffusion diminue indéfiniment dans le temps, le modèle (LIFE-365, 2008) attribue un seuil au coefficient de diffusion à 25 ans d'exposition. Il propose aussi une relation pour tenir compte de l'influence de la température sur le coefficient de diffusion :

$$D_{app}(T) = D_{ref} \cdot \exp\left[\frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right]$$
 Eq. 1.62

Où : $D_{app}(T)$ [m²/s] le coefficient de diffusion pour une durée d'exposition donnée et une température T, U [35000 J/mol] l'énergie d'activation pour le processus de diffusion, R [J.mol⁻¹ K⁻¹] constantes de gaz-parfaits, T [K] température absolue et T_{ref} [K] la température de référence, fixée à 293K.

1.4.2.4. Coefficient de diffusion D_{app} variable et concentration C_s variable

Le modèle de (Frederiksen et al., 2000) permet d'écrire une solution analytique de la deuxième équation de Fick avec un coefficient de diffusion apparent D et une concentration en surface C_s dépendant du temps. L'expression du modèle est :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_{app}(t) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$
 Eq. 1.63

(Frederiksen et al., 2000) résout l'équation (1.63) sous les conditions initiales et limites suivantes :

$$C(x = 0, t) = C_0 + S. \left(\int_{t_{ex}}^t D(\tau) d\tau\right)^p \text{ pour } t \ge t_{ex}$$

$$C(x, t = t_{ex}) = C_0 \text{ pour } x \ge 0$$
Eq. 1.64

Où : S et p [-] sont des constantes déterminées en fonction de l'environnement d'exposition.

La solution de l'équation est exprimée en fonction de la fonction Ψ_P (Crank, 1979), comme suit :

$$C(x,t) = C_0 + S.\left(\int_{t_{ex}}^t D(\tau)d\tau\right)^p \cdot \Psi_P\left[\frac{x}{2\sqrt{\int_{t_{ex}}^t D(\tau)d\tau}}\right]$$
 Eq. 1.65

Pour pouvoir utiliser ce modèle il faut estimer la dépendance temporelle du coefficient de diffusion apparent $D_{app}(t)$ et de la teneur apparente en chlorure de surface $C_s(t)$, en fonction du temps.

1.4.2.5. Synthèse

Le Tab. 1.1 suivant présente d'une façon synthétique les caractéristiques des modèles présentés dans les sections précédentes.

Tab. 1.1Synthèse sur les modèles basés sur la deuxième loi de Fick.

Modèle	Milieu		Cl		D_{app}		т	Cs	
	Saturé	Insaturé	Libres	Totaux	Fixe	Variable		Fixe	Variale
Collepardi	X		X		х			х	
Petre-Lazar	X		X		X			X	
Maage	X		X			X		X	
Selmer-	x		X			X		X	
Poulsen									
fib	Х	Х	X	Х		Х	х	Х	
ClinConc	X		X			Х	х	Х	
Life-365	Х		X			Х	х	Х	
Frederkisen	X		X			X			Х

 $O\dot{u}$: T = température et C_s = concentration à la surface.

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, les principaux mécanismes de transport de chlorures dans les bétons ont été présentés. Nous nous sommes intéressés à quelques facteurs qui peuvent accélérer ou freiner le transport des chlorures. Il s'agit de l'évolution des propriétés de transfert du matériau, en l'occurrence le coefficient de diffusion ainsi que les conditions d'exposition : cycles d'humidification séchage et température. Ces facteurs sont déterminants et doivent être intégrés dans les modélisations de type « ingénieur » pour affiner la précision de la prédiction.

En collaboration avec le projet ANR Modevie et la FNTP, nous avons décidé de partir sur la base du modèle *fib* qui est un modèle largement utilisé par la communauté ingénieur, et c'est aussi l'un des seuls modèles « simplifiés » qui s'adapte aux conditions saturées et insaturées et qui intègre le plus de paramètres influant sur le transport de chlorures.

En collaboration dans le cadre du projet ANR MODEVIE (MODElisation du VIEillissement des ouvrages en béton armé) avec la FNTP (Fédération Nationale des Travaux Publics), nous proposons des améliorations de ce modèle dans l'objectif d'aboutir à un modèle de prédiction des profils de chlorures (totaux ou libres) basée sur une approche performantielle (qui intègre le coefficient de diffusion comme indicateur de durabilité). Ce modèle sera adapté aux classes d'exposition XS (corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer) et XD (corrosion induite par les chlorures, ayant une origine autre que marine) selon la norme (NF EN 206–1, 2014).

Le modèle *fib* actuel ne précise pas les modalités d'adaptation de ses données d'entrée à des environnements et des compositions de bétons différents. Pour ce faire, une analyse critique du modèle *fib* doit être faite, en vue d'améliorer ses points faibles.

Chapitre 2

Etat de l'art sur la carbonatation des bétons

Sommaire

2.1. Introduc	tion	40
2.2. Processu	is de carbonatation atmosphérique	
2.2.1. Pro	cessus physico-chimique	
2.2.1.1.	Généralités sur le dioxyde de carbone et la carbonatation	
2.2.1.2.	Diffusion et dissolution du CO2 dans le réseau poral	41
2.2.1.3.	Carbonatation de la Portlandite	
2.2.1.4.	Carbonatation des Silicates de Calcium Hydratés	
2.2.2. Con	nséquences de la carbonatation	
2.2.2.1.	Modification de la microstructure	
2.2.2.2.	Modification des propriétés mécaniques et de transfert	
2.2.2.3.	Corrosion des armatures du béton armé	
2.2.3. Fac	teurs influençant la carbonatation	
2.2.3.1.	Facteurs intrinsèques	45
2.2.3.2.	Facteurs extrinsèques	
2.3. Etude ex	périmentale de la carbonatation	
2.3.1. Car	bonatation accélérée	
2.3.2. Mét	hode de caractérisation	
2.3.2.1.	Indicateur de pH	
2.3.2.2.	Minéralogie (ATG, DRX, RMN)	
2.4. Modélis	ation de la carbonatation	
2.4.1. Mo	dèles analytiques en racine carrée du temps	
2.4.1.1.	Mise en équation simplifiée à l'aide de la 1ère loi de Fick	
2.4.1.2.	Modèle de Papadakis	
2.4.1.3.	Modèle fib (anciennement DuraCrete)	53
2.4.1.4.	Modèle de Bakker	56
2.4.2. Mo	dèles physico-chimiques avec résolution numérique	
2.5. Conclus	ion	59

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, un état de l'art sur le processus de carbonatation des éléments en béton armé est présenté. Nous allons commencer par définir les aspects physico-chimiques de la réaction de carbonatation des matériaux cimentaires, ses conséquences ainsi que les facteurs intrinsèques et extrinsèques pouvant influencer sa cinétique.

Ensuite, nous présentons une synthèse des méthodes de caractérisation de la carbonatation. Ces essais permettent d'investiguer l'évolution et l'avancement de la réaction de carbonatation. Ce sont des indicateurs importants pour connaitre la résistance d'une composition de matériau donnée à la carbonatation.

Enfin, nous présentons un recensement de modèles de prédiction de la carbonatation. Ces modèles permettent, à partir de données définissant l'environnement et de données sur les propriétés et/ou sur la composition du matériau, d'estimer la profondeur de carbonatation pour une durée généralement d'au moins 50 ans.

2.2. Processus de carbonatation atmosphérique

2.2.1. Processus physico-chimique

2.2.1.1. Généralités sur le dioxyde de carbone et la carbonatation

Le dioxyde de carbone (CO₂) est présent dans l'atmosphère à une fraction volumique variant entre 0.02 et 0.04% (Monastersky, 2013). Cette fraction peut atteindre plus de 1% dans des environnements urbains et industriels, où les émissions de CO₂ anthropiques sont importantes (De Fré et al., 1994; Thiery, 2005). Un étude récente publiée par l'organisation météorologique mondiale (WMO Bulletin 14, 2018) a recensé une augmentation de 46% de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère entre 1750 et 2017, avec une augmentation annuelle maximale de 3,2 ppm enregistrée entre 2015 et 2016. Cette augmentation est expliquée par l'expansion de l'utilisation des énergies fossiles et la production de ciment. Des prédictions futures estiment que la concentration de CO₂ dans l'atmosphère atteindrait 685ppm (Marchal et al., 2011).

Dans des conditions atmosphériques, le contact du CO₂ avec les matériaux cimentaires induit sa diffusion par gradient de concentration dans la phase gazeuse du réseau poral. Au contact avec la phase liquide, le CO₂ se dissout quasiment instantanément et réagit avec les ions calcium issus des hydrates (notamment la Portlandite et les C-S-H) pour former des carbonates de calcium (CaCO₃). On appelle cette réaction de fixation du carbone atmosphérique par le matériau « la carbonatation ». Cette dernière induit une baisse du pH de la solution interstitielle, initialement d'une valeur proche de 13, à une valeur entre 8 à 9 (Tuutti, 1982; Parrot, 1994). La réaction consomme et épuise une partie des hydrates à une profondeur donnée. Par conséquence, l'avancement spatial du front de carbonatation (Fig. 2.1) est traduit par l'avancement de la neutralisation des hydrates présents à cette profondeur.



Fig. 2.1 Progression du front de carbonatation (X_c) sur un échantillon de béton à base de CEM I (Thiery, 2005).

Dans le cas du béton armé, la diminution du pH causée par la carbonatation détruit la couche de calamine qui protège les armatures. La destruction de cette couche protectrice entraine des conditions favorables à l'amorçage et la propagation de la corrosion (cf. section 2 du Chapitre 3) (Tuutti, 1982; Trabanelli et al., 2005; Aperador et al., 2009; Ghantous, 2016).

Quand on s'intéresse à la durabilité des ouvrages en béton armé, la carbonatation est associée à la progression spatiale du front de carbonatation (Fig. 2.1) qui est liée à la progression de la chute du pH (cf. section 2.3.2). Un béton pour lequel la chute de pH progresse rapidement présente une vitesse de carbonatation élevée et vice-versa. On peut également parler de la résistance d'un béton à la carbonatation qui est d'autant plus importante que la progression spatiale de la chute de pH dans le béton est ralentie.

2.2.1.2. Diffusion et dissolution du CO₂ dans le réseau poral

Le CO₂ atmosphérique diffuse sous gradient de concentration dans le réseau poral du matériau cimentaire et se dissout dans la solution interstitielle. Suivant la 1^{ère} loi de Fick, le flux de matière J_{CO2} est proportionnel au gradient de concentration de CO₂ :

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2}.\nabla c \qquad \qquad \text{Eq. 2.1}$$

 $O\hat{u}$: D_{CO2} [m²/s] est le coefficient de diffusion effectif de CO₂, J_{CO2} [mol/m².s] le flux de matière traversant une section par unité de temps et c [mol/m³] la concentration de CO₂.

Dans un premier temps, un équilibre du CO_2 dissous et l'acide carbonique H_2CO_3 est assuré dans la phase liquide, selon la réaction suivante :

$$H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$$
 Eq. 2.2

L'acide carbonique, qui se comporte comme un diacide faible, libère des protons H^+ pour former successivement des HCO_3^- puis des ions carbonates CO_3^{2-} , selon les deux réactions suivantes :

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$
 Eq. 2.3

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$$
 Eq. 2.4

Au *pH* d'une matrice à base de ciment (environ 13), les ions carbonates sont prédominants. La libération des protons H^+ entraine une acidification qui accélère la dissolution des phases solides comme la Portlandite.

2.2.1.3. Carbonatation de la Portlandite

La carbonatation de la Portlandite $Ca(OH)_2$ est essentiellement due à sa dissolution dans la solution interstitielle. En effet, cette réaction libère des ions calcium Ca^{2+} et des ions hydroxyle OH^- suivant la réaction :

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$
 Eq. 2.5

La libération des ions OH⁻, à l'encontre des réactions (2.3) et (2.4), permet d'assurer une certaine alcalinité du milieu. Les ions calcium Ca^{2+} libérés réagissent avec les ions CO_3^{2-} , issues de la dissolution du CO_2 , pour former des carbonates de calcium (CaCO₃). Ces derniers existent sous différentes formes cristallines : calcite, aragonite ou vatérite. La forme la plus stable chimiquement et la plus retrouvée dans les matériaux carbonatés est la calcite (Šauman, 1971).

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
 Eq. 2.6

L'aragonite et la vatérite sont des formes rares, souvent issues de la carbonatation des silicates de calcium hydratés C-S-H (Ogino et al., 1987; Borges et al., 2010). La calcite provient en grande partie de la carbonatation de la Portlandite (Slegers et al., 1976; Drouet, 2010).

La Fig. 2.2 montre une photographie MEB de phases polymorphiques du carbonate de calcium observées après carbonatation d'un matériau cimentaire.



Fig. 2.2 Photographie MEB de la Portlandite après réaction. (a) la Portlandite est complètement recristallisé en calcite. (b) La réaction de carbonatation n'est pas complète : apparition des polymorphes du carbonate de calcium. Cal = calcite et Ar = Aragonite (Regnault, 2008).

2.2.1.4. Carbonatation des Silicates de Calcium Hydratés

Généralement, pour des ciments Portland, le processus de carbonatation de la Portlandite se fait plus rapidement que les autres phases hydratées (Namoulniara, 2015; Turcry et al., 2017). D'après (Chaussadent, 1999), les C-S-H ne commencent à se carbonater qu'une fois la totalité de la Portlandite carbonatée. D'autres auteurs ont montré plus récemment que la carbonatation des C-S-H est concomitante à celle de la Portlandite (Morandeau et al., 2014). La carbonatation des silicates de calcium hydratés C-S-H se fait différemment que la celle de la Portlandite. En effet, les C-S-H ne se dissolvent pas dans la phase liquide mais réagissent sous forme solide avec l'acide carbonique H₂CO₃ dissous pour former des gels de silice amorphe (SiO₂.nH₂O) (Thiery, 2005; Morandeau, 2013). Cette réaction libère des ions calcium Ca²⁺ et des ions CO₃²⁻ qui par la suite réagissent entre eux et forment des carbonates de calcium.

$$H_2CO_3 + CaO.SiO_2.nH_2O \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} + SiO_2.nH_2O + H_2O$$
 Eq. 2.7

La réaction bilan de carbonatation des C-S-H peut s'écrire de la manière suivante :

$$C_x S_y H_z + x H_2 C O_3 \rightarrow x. Ca C O_3 + y. Si O_2 n H_2 O + (x - n + z). H_2 O$$
 Eq. 2.8

Où x, y, z, n dépendent du rapport Ca/Si.

La Fig. 2.3 illustre les principales espèces chimiques qui interviennent dans le processus de carbonatation des phases hydratées.



Fig. 2.3 Principales espèces chimiques impliquées dans le phénomène de carbonatation d'un matériau au ciment Portland (g = gaz et s = solide) (Morandeau, 2013).

2.2.2. Conséquences de la carbonatation

2.2.2.1. Modification de la microstructure

La formation des phases polymorphiques du CaCO₃, par la réaction de carbonatation, engendre une augmentation du volume de la phase solide du réseau poral. La porosité accessible à l'eau du matériau s'en trouve diminuée (Pihlajavaara, 1968; Bier, 1986; Ngala et al., 1997; Delmi, 2004; Omikrine Metalssi, 2007; Metalssi et al., 2012; Morandeau et al., 2014; Thiery, 2005). Cette diminution de porosité s'accompagne d'une réduction des micropores et l'apparition des pores plus grossiers. Cette modification de la structure porale a été relatée par différents travaux de littérature (Pihlajavaara, 1968; Bier, 1986; Houst, 1993; Houst et al., 1994; Miragliotta, 2000). Cet effet s'accentue pour les matériaux avec des substituions du ciment Portland par des additions minérales comme les cendres volantes et les laitiers de haut fourneau (Ngala et al., 1997; Auroy, 2014; Namoulniara, 2015; Gendron, 2019).

2.2.2.2. Modification des propriétés mécaniques et de transfert

En conséquence de la modification de microstructure et de l'agencement des pores, les propriétés macroscopiques du matériau évoluent aussi à cause de la carbonatation.

Différents travaux ont reporté l'effet bénéfique de la carbonatation sur la résistance à la compression et la traction des bétons à base de ciment Portland (Young et al., 1974; Chi et al., 2002). L'augmentation des performances mécaniques est d'autant plus grande que le rapport E/C est faible (Young et al., 1974). A l'opposé des matériaux à base de ciment à forte teneur en clinker (type CEM I), les matériaux à forts dosages en cendres volantes et laitiers connaissent une régression de leurs performances mécaniques après carbonatation (Ngala et al., 1997).

Les propriétés de transfert sont également affectées après carbonatation. (Morandeau, 2013; Daimon et al., 1971) montrent que pour des bétons à faible E/C, les perméabilités à l'eau et au gaz après carbonatation diminuent. Une tendance inverse est remarquée pour des bétons avec des rapport E/C élevés (Villain et al., 2005; Thiery et al., 2011). Les auteurs expliquent ces résultats par une prépondérance de colmatage de porosité remarqué sur des bétons à faible rapport E/C, ce qui n'est pas le cas pour des bétons à rapport E/C élevé. La carbonatation influence également la diffusivité des gaz (CO₂, O₂ et H). (Daimon et al., 1971) ont montré que le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène et de l'hydrogène diminue après la carbonatation de matériaux à base de ciment CEM I. (Gendron, 2019) trouve la même tendance en cas de diffusion du dioxyde de carbone pour des pâtes de ciment à base de CEM I. Les auteurs expliquent cette diminution de diffusivité des espèces gazeuses par la diminution de la porosité accessible du matériau. Néanmoins, une tendance inverse est observée pour des matériaux à base de laitiers. (Namoulniara, 2015; Gendron, 2019; Dutzer et al., 2019) observent une augmentation du coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone malgré la baisse de la porosité après carbonatation. Cette augmentation est attribué à la modification de la distribution de la taille des pores et à l'augmentation de la connectivité du réseau poral et à une microfissuration du matériau (Gendron, 2019; Dutzer et al., 2019).

2.2.2.3. Corrosion des armatures du béton armé

La dissolution du CO₂ dans la solution interstitielle selon les réactions (2.3) et (2.4) ainsi que la carbonatation des phases hydratés selon les réactions (2.6) et (2.7) entraine une chute de pH à des valeurs qui avoisinent 9. Ces valeurs de pH sont propices à la destruction du film passif qui protège les armatures d'acier de la corrosion. Une fois la couche protectrice détruite, si la disponibilité en eau et en oxygène est assurée, la corrosion s'amorce et se propage (cf. section 3.2 du Chapitre 3) (Tuutti, 1982; González et al., 1993; Parrott, 1994; Enevoldsen et al., 1994; Trabanelli et al., 2005; Huet et al., 2007; Aperador et al., 2009).

2.2.3. Facteurs influençant la carbonatation

Dans cette section, nous présentons les facteurs qui peuvent influencer la cinétique de la carbonatation :

- ✓ Facteurs intrinsèques : il s'agit des caractéristiques propres au matériau.
- ✓ Facteurs extrinsèques : il s'agit des caractéristiques de l'environnement.

2.2.3.1. Facteurs intrinsèques

Influence du rapport E/L

Différents auteurs ont reporté que la vitesse de carbonatation augmente avec le rapport E/L (masse d'eau sur masse de liant) pour un même type de liant (Papadakis et al., 1992; Loo et al., 1994; von Greve-Dierfeld et al., 2016a). En effet, un rapport E/L élevé entraine une porosité du matériau élevé. Cette dernière favorise la diffusion du CO_2 dans le réseau poral. (Younsi, 2011) souligne l'inexistence de corrélation entre les vitesses de carbonatation et le rapport E/L sur des bétons différents sans distinguer le type de liant. Pour un type de liant donné, la corrélation entre le rapport E/L et les vitesses de corrélations est nettement meilleure (Younsi, 2011).

Influence de l'ajout des additions minérales

Différentes études montrent que le remplacement partiel du clinker par des additions minérales à caractère pouzzoulanique, telles les cendres volantes, les laitiers ou les fumées de silice, peut

augmenter la vitesse de carbonatation (Ho et al., 1983; Byfors, 1985; Bier, 1986; Papadakis et al., 1992; Younsi, 2011; Morandeau, 2013). Cela est expliqué classiquement par la plus faible teneur en produits carbonatables que présentent ces matériaux par rapport aux matériaux au ciment Portland. En particulier, leur faible teneur en Portlandite fait que ces matériaux voient leur pH baisser plus rapidement à cause du CO₂. Dans le cas du ciment Portland, la présence des produits carbonatables en grande quantité à une profondeur donnée retarde l'avancement de la réaction du front de carbonatation. Récemment, (Dutzer et al., 2019) ont néanmoins proposé une autre explication à la moindre résistance à la carbonatation des matériaux au ciment au laitier (type CEM III ou CEM V). Pour les auteurs, c'est surtout l'impact sur la diffusivité du CO₂, fortement augmentée à cause de la carbonatation (cf. section 2.2.2.2), qui explique leur cinétique de carbonatation plus rapide.

2.2.3.2. Facteurs extrinsèques

Influence de la cure

De nombreux travaux de la littérature ont mis en évidence l'effet bénéfique d'une cure de longue durée sur la résistance à la carbonatation (Fattuhi, 1988; Parrott, 1996; Turcry et al., 2014; Younsi, 2011). En effet, une cure, c'est-à-dire toute protection contre une dessiccation précoce du béton au jeune âge, favorise l'hydratation du matériau ; les quantités de Portlandite et C-S-H se voient augmentées par rapport à un matériau qui a subi une cure médiocre, car l'hydratation du ciment est rapidement stoppée par un déficit d'eau interstitielle causé par le séchage (Boualleg et al., 2017). Lorsque l'hydratation s'effectue en conditions endogènes ou humides, la structure poreuse est bien compacte (Delmi, 2004), la teneur en éléments carbonatables, tels que la Portlandite ou les C-S-H, est maximale et, par conséquence, le matériau présentera sa meilleure résistance à la carbonatation (Metalssi et al., 2012). Un décoffrage trop précoce du béton rend à contrario la surface et une partie de l'enrobage moins résistants aux agressions extérieures comme la diffusion du CO₂.

Humidité relative

La carbonatation est fortement influencée par l'humidité relative de l'environnement ambiant. Pour des conditions saturées, la carbonatation du matériau est négligeable (Papadakis, 1991). En effet, la vitesse de diffusion de CO_2 dans la phase liquide est 10^4 fois moins élevée que dans la phase gazeuse. Il en est de même dans le cas de conditions d'humidité relative faible (i.e. un degré de saturation en eau faible) pour lesquels le CO_2 diffuse rapidement dans la phase gazeuse du réseau poral du matériau, mais sans pouvoir réagir avec la matrice cimentaire en l'absence d'eau interstitielle. La carbonatation est donc une compétition entre conditions propices à la diffusion du CO_2 gazeux dans le réseau poral et réactions dans la phase liquide de la matrice cimentaire.

Les conditions optimales pour la carbonatation se situent entre 50% à 70% HR (Verbeck, 1958; Papadakis, 1991; Thiery, 2005; Namoulniara, 2015). Ces valeurs sont définies dans le cas d'un matériau durci où les transferts hydriques à l'intérieur sont en équilibre avec l'hygrométrie extérieure. L'optimum en terme d'humidité ambiante semble dépendre du liant et de la température (Drouet, 2010; Drouet et al., 2019; Namoulniara, 2015).

La Fig. 2.4 montre des exemples de l'influence de l'humidité relative ambiante sur le degré de carbonatation des bétons de la littérature (Drouet, 2010).



Fig. 2.4 Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative ambiante pour différents bétons de la littérature (Drouet, 2010).

Cycles d'humidification séchage

Les cycles d'humidification / séchage à la surface d'une structure en béton soumise par exemple à la pluie atténuent l'avancement du front de carbonatation (Bakker, 1993; Thiery, 2005). En effet, une re-humidification suffisante du matériau entraine sa saturation en eau et par conséquence un ralentissement conséquent de la diffusion du CO_2 dans le réseau poral. La carbonatation ne peut pas avancer dans des conditions saturées. La reprise du processus de carbonatation se fait lorsque le matériau subit une période de séchage suffisamment longue pour que le front de carbonatation puisse avancer (cf. section 2.4.1.4).

Une étude menée par (Baroghel-Bouny et al., 2013; Vu et al., 2019) sur une large gamme de bétons montre que les fronts de carbonatations pour des bétons exposés aux cycles d'humidification séchage (conditions in-situ) sont 1,2 à 2,3 inférieurs à ceux mesurés sur les mêmes bétons à l'abri de la pluie. Ce taux dépend de la durée de pluie et de la cure du béton (Vu et al., 2019).

Concentration de CO₂

Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'influence de la concentration de CO_2 sur la vitesse de carbonatation (Parrott, 1987; Hyvert et al., 2010; Cui et al., 2015) En effet, la dissolution du CO_2 en grande quantité dans la phase liquide maximise sa réaction avec les hydrates ce qui entraine une carbonatation plus rapide. En outre, plus la concentration extérieure en CO_2 est élevée, plus le gradient de concentration l'est et plus la diffusion gazeuse est favorisée.

<u>Température</u>

(Chaussadent, 1999) a montré qu'une augmentation de la température induit la diminution de la vitesse de carbonatation des bétons (à base de CEM I). L'auteur explique que la diminution de la température entraine une dégradation plus rapide de la Portlandite. Des résultats similaires sur des ciments avec substituions en cendres volantes montrent une augmentation du taux de carbonatation de 20% quand la température augmente de 10 à 30°C (Xu et al., 2010).

Un effet inverse de l'influence de la température a été relaté par d'autres travaux de littérature. (Rahman et al., 1989; Neville, 1995) observent une augmentation de la vitesse de carbonatation des bétons quand la température augmente. Les auteurs expliquent que l'augmentation de la température provoque le séchage des pores ce qui favorise la diffusion du CO_2 dans le réseau poral.

Dans la littérature, l'effet de la température sur la vitesse de carbonatation reste incertain. Plus récemment, (Drouet, 2010; Drouet et al., 2019) montrent que l'effet de la température sur la cinétique de carbonatation est une compétition entre la diffusivité du CO_2 (qui augmente avec l'augmentation de la température), la solubilité du CO_2 et de la Portlandite (qui s'atténue quand la température augmente).

2.3. Essais expérimentaux de la carbonatation

2.3.1. Carbonatation accélérée

La carbonatation naturelle, dans des condition in-situ, est un phénomène souvent très lent. Il peut durer une dizaine d'années pour des enrobages conventionnels. Sa caractérisation en conditions naturelles pour une composition de matériau donnée est un enjeu important. Souvent, les vitesses de carbonatation naturelles sont extrapolées par des modèles de prédiction en connaissant les mesures de fronts de carbonatation pour des durées d'exposition inférieures à 2 ans (cf. section 5.2.2 du Chapitre 5). Dans la pratique, le processus de carbonatation est souvent accéléré ; on parle alors d'essais de carbonatation accélérée. Ces essais consistent à exposer le matériau à une concentration de CO_2 beaucoup plus élevée que la concentration naturelle (50 jusqu'à 1250 fois plus élevée). Certes, cet essai n'est pas fidèle à la réalité mais des lois de passage sont souvent définies pour évaluer le comportement résultant dans des conditions naturelles.

En France, l'essai de carbonatation accélérée le plus souvent utilisé est référencé dans la norme (XP P18-458, 2008). Il consiste à exposer des échantillons de béton à une concentration de CO_2 de 50% en fraction volumique. Cet essai est sujet à beaucoup de critiques notamment pour sa non-représentativité des mécanismes physico-chimiques de la carbonatation naturelle. En effet, l'exposition du matériau à des concentrations de CO_2 très élevées modifie conséquemment la microstructure du matériau (Cui et al., 2015). Il en résulte des mécanismes de diffusion du CO_2 différents que ceux retrouvés en conditions naturelles. A l'échelle européenne un essai à 3% CO_2 est utilisé (FprCEN/TS 12390-12, 2010).

2.3.2. Méthode de caractérisation

2.3.2.1. Indicateur de pH

La vitesse de carbonatation pour un matériau donné est estimée à partir des mesures expérimentales de front de carbonatation. Il s'agit d'évaluer, pour une durée d'exposition donnée, la profondeur de transition entre la zone carbonatée (pH < 9) qui est caractérisée par la formation de produits carbonatés et la zone saine (pH > 9) où la réaction de carbonatation n'a pas encore eu lieu. Cette zone de transition, illustré sur la Fig. 2.1, est repérée par le virage colorimétrique de la phénolphtaléine qui se fait à une valeur de pH proche de 9. Cet essai consiste à projeter sur le matériau de la phénolphtaléine. Cette projection entraine une coloration rose de la partie non carbonatée. La partie carbonatée reste incolore. Cette dernière représente la profondeur du front de carbonatation.

2.3.2.2. Minéralogie (ATG, DRX, RMN)

L'analyse thermogravimétrique ou simplement ATG est un essai qui permet de quantifier la perte de masse d'un matériau donnée sur des paliers de température montants, allant d'une température ambiante jusqu'à 1000 °C voir plus. Chaque phase hydratée du matériau cimentaire se déshydroxyle à une plage de température donnée (Drouet, 2010). Ainsi, il est possible d'estimer les différentes phases hydratées et les produits carbonatés présents dans le matériau. En l'occurrence, la déshydroxylation des carbonates de calcium CaCO3 se fait à 600-900 °C et la Portlandite à 400-600 °C (Ramachandran et al., 2002; Thiery, 2005; Villain et al., 2007; Drouet, 2010). L'inconvénient majeur de cette technique est le non consensus dans la littérature sur les plages de température correspondantes à la déshydroxylation de chaque phase (Mounanga, 2003).

Il existe d'autres techniques pour des caractérisations complémentaires de la carbonatation. La diffraction par rayons X, DRX, permet par exemple de distinguer la nature cristallographique des hydrates et des différentes phases polymorphiques des carbonates de calcium CaCO₃. Chaque phase est caractérisée par une intensité de réflexion propre à sa structure cristalline (Rafai et al., 1991). La résonance magnétique nucléaire RMN est souvent utilisée pour suivre l'évolution progressive de la minéralogie et la microstructure des C-S-H et d'autres phases (Groves et al., 1991).

2.4. Modélisation de la carbonatation

La modélisation de la carbonatation pour prédire la durabilité des ouvrages en béton armé revient à modéliser l'avancement de la profondeur de carbonatation dans le temps. Dans ce cas, le temps d'initiation de la corrosion correspond à la durée pour laquelle la profondeur de carbonatation (X_c) atteint la valeur de l'enrobage. Dans la littérature, il existe différentes approches pour aborder cette modélisation qu'on distingue en deux familles :

✓ Modélisations basées sur la 1^{ère} loi de Fick : ce sont des modèles analytiques simplifiés exprimés en racine carré du temps (cf. section 2.4.1).

✓ Modélisations physico-chimiques basées sur les équations de conservation de masse et de cinétique chimique : ce sont des modèles qui requièrent une résolution numérique (cf. section 2.4.2).

2.4.1. Modèles analytiques en racine carrée du temps

2.4.1.1. Mise en équation simplifiée à l'aide de la 1ère loi de Fick

Nombreux sont les modèles de carbonatation qui expriment l'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la racine carrée de la durée d'exposition. Cette forme d'évolution n'est pas aberrante, car elle est proche des observations expérimentales. Elle est néanmoins basée sur des hypothèses simplificatrices. Nous détaillons ici l'origine de cette expression (Houst, 1993).

Si on suppose une diffusion de CO_2 gazeux unidirectionnelle, le flux de matière $J_{CO2,x}$ est selon la 1^{ère} loi de Fick proportionnel au gradient de concentration de CO_2 :

$$J_{CO_2,x} = -D_{CO_2} \cdot \frac{\delta c}{\delta x}$$
 Eq. 2.9

 $Ou : D_{CO2} [m^2/s]$ est le coefficient de diffusion effectif de CO_2 , $J_{CO2,x} [mol/m^2.s]$ le flux de matière traversant une section par unité de temps et c $[mol/m^3]$ la concentration de CO_2 . Si cette dernière est exprimée en $[kg/m^3]$, le flux de matière $J_{CO2,x}$ sera exprimé en $[kg/m^2.s]$. Dans la suite, nous gardons cette dernière unité.

Si on suppose que les réactions de consommation du CO_2 sont beaucoup plus rapides que la diffusion du CO_2 , il existe dans l'enrobage 2 zones distinctes : une zone carbonatée et une zone non carbonatée (Fig. 2.5). Dans cette dernière la concentration en CO_2 reste nulle (le CO_2 est toujours consommé par les éléments carbonatables et le front de carbonatation ne progresse que lorsque la quantité carbonatable est épuisée). Notons C_s [kg/m³] la concentration de CO_2 à la surface (i.e. contact du béton avec l'air). Comme la diffusion est très lente, nous pouvons supposer que le profil de concentration est linéaire dans la zone carbonatée (régime quasi-permanent), passant de C_s à une concentration nulle. Nous pouvons alors écrire le gradient de concentration comme suit :

$$\frac{\delta c}{\delta x} = \frac{C_s}{x}$$
 Eq. 2.10



Fig. 2.5 Schéma conceptuel de la diffusion du CO₂ dans le béton.

Le flux de matière J_{CO2,x} peut être exprimé de la manière suivante :

$$J_{CO_2,x} = \frac{dm}{S.\,dt}$$
 Eq. 2.11

 $O\dot{u}$: dm [kg] est la masse de CO_2 diffusant à travers une section unitaire S [m²] qui est perpendiculaire à la direction d'exposition.

La substitution de l'équation (2.11) dans l'équation (2.9) aboutit à :

$$dm = -D_{CO_2} \frac{C_s}{x} dt Eq. 2.12$$

La masse de CO₂ nécessaire pour carbonater complètement les phases hydratées (Portlandite, C-S-H, etc.) peut être exprimée comme suit :

$$dm = a. dV = a. S. dx = a. dx$$
 Eq. 2.13

Où a $[kg/m^3]$ est la quantité des produits carbonatables et dV $[m^3]$ le volume de l'échantillon. En substituant l'équation (2.13) dans l'équation (2.12), on obtient :

$$D_{CO_2}\frac{C_s}{x}.\,dt = a\,dV = a\,dx$$
 Eq. 2.14

Alors :

Nous supposons que la concentration de CO_2 à la surface Cs et le coefficient de diffusion effectif D_{CO_2} sont indépendants de l'espace x et du temps t. Ainsi, par intégration, nous obtenons :

$$x^2 = \frac{2.D_{CO_2}}{a}C_s t + cste$$
 Eq. 2.16

 $\mathrm{O} \dot{u}$: cste $[m^2]$ est une constante d'intégration.

A t = 0, la profondeur de carbonatation x est nulle ; on peut donc écrire :

$$x^2 = \frac{2.D_{CO_2}}{a}C_s t$$
 Eq. 2.17

Au final, nous obtenons la profondeur de carbonatation x sous la forme « classique » en racine carrée du temps, de la manière suivante :

$$x = A\sqrt{t} Eq. 2.18$$

Où :

$$A = \sqrt{\frac{2.D_{CO_2}}{a}C_s}$$
 Eq. 2.19

Il existe différents modèles empiriques qui se basent sur le principe ci-dessus (Bakker, 1993; DuraCrete, 2000; fib Model-Code, 2010; Hyvert et al., 2010; Papadakis, 1991). Nous allons exposer dans la suite les modèles les plus judicieux.

2.4.1.2. Modèle de Papadakis

Le modèle de (Papadakis, 1991) permet de prendre en considération l'aspect réactif et diffusif du CO_2 dans la matrice cimentaire. Ce modèle a été validé sur des essais de carbonatation accélérée. Si nous faisons le lien avec l'équation (2.18) et (2.19). Papadakis a introduit une expression du paramètre « a » en fonction des phases pouvant réagir avec le CO_2 dissous. Il exprime le front de carbonatation X_C [m] comme suivant :

$$X_{c}(t) = \sqrt{\frac{2D_{CO_{2}}[CO_{2}]^{0}}{[CH]^{0} + 3[CSH]^{0} + 3[C_{3}S]^{0} + 2[C_{2}S]^{0}}\sqrt{t}}$$
 Eq. 2.20

 $Ou : D_{CO2} [m^2/s]$ le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans le béton, $[CO_2]^0 [mol/m^3]$ est la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse à la surface de contact avec le béton, $[CH]^0 [mol/m^3]$ la concentration initiale de la Portlandite, $[CO_2]^0 [mol/m^3]$ la concentration initiale des silicates de calcium hydratés C-S-H. $[C_2S]^0 [mol/m^3]$ la concentration de silicate bicalcique C_2S et $[C_3S]^0 [mol/m^3]$ la concentration de silicate tricalcique.

Ainsi, le modèle permet d'inclure l'effet de la dissolution de la Portlandite, la formation des ions du calcium Ca^{2+} et leur réaction avec le CO_2 dissous ainsi que la réaction de ce dernier avec les silicates de calcium hydratés et les silicates de calcium anhydres (C_2S et C_3S).

(Papadakis, 1991) propose une formule empirique pour estimer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 en fonction de la porosité à l'eau de la pâte cimentaire et du degré saturation des pores. L'évolution de la porosité au cours du processus de carbonatation n'est pas prise en compte par le modèle. Le modèle suppose un équilibre hydrique entre l'humidité dans la porosité et l'humidité ambiante. L'inconvénient de ce modèle est de ne pas prendre explicitement compte des facteurs extrinsèques (cf. section 2.2.3.2) pouvant influencer les cinétiques de carbonatation.

2.4.1.3. Modèle fib (anciennement DuraCrete)

Le modèle (DuraCrete, 2000) se base sur la même expression que l'équation (2.18), mais inclut des facteurs supplémentaires par rapport à ceux introduits par le modèle de (Papadakis, 1991). Ce modèle se base sur une approche probabiliste. Il prend en considération l'effet de la cure, de l'humidité relative ainsi que les cycles d'humidification séchage. Le modèle est écrit comme suivant :

$$x_c(t) = \sqrt{2.k_e.k_c.\frac{D_{CO_2}}{a}.C_s\sqrt{t}.W(t)}$$
 Eq. 2.21

Les paramètres du modèle sont explicités dans le Tab. 2.1. Une mise à jour du modèle (DuraCrete, 2000) est proposée par le modèle (fib Model-Code, 2010). La particularité de ce dernier modèle est d'introduire la notion de résistance à la carbonatation naturelle qui est estimée à partir d'un essai de carbonatation accélérée. En effet, le défaut du modèle (DuraCrete, 2000) et en général des modèles qui se basent sur l'équation (2.18) est la difficulté d'estimer le coefficient de diffusion effectif D_{CO2} et la quantité de produits carbonatables « a ». Le modèle (fib Model-Code, 2010) propose de coupler ces 2 paramètres et les remplacer par un seul paramètre R_{NAC} nommé la résistance à la carbonatation naturelle. Cette appellation est d'autant plus élevée que le coefficient de diffusion est faible. La résistance à la carbonatation naturelle est définie comme suit :

$$R_{NAC,0} = \frac{a}{D_{CO_2}}$$
 Eq. 2.22

Ainsi, la résistance inverse à la carbonatation naturelle est :

$$R_{NAc,0}^{-1} = \frac{D_{CO_2}}{a}$$
 Eq. 2.23

La substitution de l'équation (2.23) dans l'équation (2.21) aboutit à l'expression du modèle (fib Model-Code, 2010) :

$$x_c(t) = \sqrt{2.k_e.k_c.R_{NAT,0}^{-1}.C_s}\sqrt{t}.W(t)$$
 Eq. 2.24

A notre connaissance, le (fib Model-Code, 2010) est le modèle empirique qui prend en considération explicitement le plus de facteurs pouvant influencer la cinétique de carbonatation. Ce modèle est largement utilisé par la communauté «ingénieur», d'abord pour sa facilité d'utilisation mais également pour son application dans le cadre d'une approche performantielle.

Le Tab. 2.1 explicite et détaille les paramètres que fait intervenir le modèle (fib Model-Code, 2010).

Paramètre	Définition / Expression	Unité		
C_s	Concentration du CO ₂ dans l'air ambiant	kg/m³		
$R_{NAC,0}^{-1}$	Résistance effective inverse de carbonatation naturelle $R_{NAC,0}^{-1} = k_t \cdot R_{ACC,0}^{-1} + \varepsilon_t$ avec $R_{ACC,0}^{-1} = \left(\frac{x_c}{\tau}\right)^2$	$(m^2/an/(kg/m^3))$		
$R_{ACC,0}^{-1}$	Résistance effective inverse de carbonatation accélérée déterminée par le protocole <i>fib</i> à 2% de CO ₂	(m²/an)/(kg/m³)		
\mathcal{X}_{c}	Front de carbonatation accélérée mesuré à 28j	(m)		
τ	Constante liée aux conditions de l'essai accéléré	$(an/kg/m^3)^{0.5}$		
k _t	Facteur de régression de corrélation entre le passage des conditions accélérées aux conditions naturelles	-		
ε_t	Terme erreur de corrélation	$(m^2/an/(kg/m^3))$		
k _c	Facteur pour prendre en compte l'effet de la cure $k_c = \left(\frac{t_c}{7}\right)^{b_c}$	-		
t_c	Durée de cure	jours		
b _c	Exposant de régression	-		
W(t)	Fonction météorologique qui tient compte de l'effet des cycles d'humidification séchage $W(t) = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\frac{(p_{sr}.ToW)^{b_w}}{2}}$	-		
p _{sr}	Paramètre pour tenir compte de la direction du vent	-		
ToW	Ratio du nombre de jours de pluie qui dépassent 2.5mm de précipitations par année	-		
b _w	Constante de régression	-		
t_0	Temps de référence pour l'essai de carbonatation accélérée	année		
t	Durée d'exposition totale	année		
ke	Paramètre pour prendre en compte l'effet de l'humidité relative ambiante $k_e = \left(\frac{1 - \left(\frac{RH_{real}}{100}\right)^{f_e}}{1 - \left(\frac{RH_{ref}}{100}\right)^{f_e}}\right)^{g_e}$	-		
RH _{real}	Humidité relative ambiante	0/0		
RH _{ref}	Humidité relative de référence	0/0		
f _e	Exposant de régression	-		
g_e	Exposant de régression	-		

 Tab. 2.1
 Description des paramètres du modèle *fib* pour la carbonatation

Néanmoins, ce modèle présente différentes limites. En l'occurrence, la loi choisie pour la fonction W ainsi que les paramètres qu'elle introduit pour prendre en considération les cycles d'humidification séchage manquent de sens physique à court et à long terme. L'Annexe A présente une analyse de sensibilité détaillée du modèle, cette analyse montre que le modèle est très sensible aux paramètres p_{sr} et ToW dont la détermination relève beaucoup d'incertitudes. Le modèle n'est pas adapté aux humidités relatives inférieures à 65% (von Greve-Dierfeld et al., 2016; von Greve-Dierfeld et al., 2016b).

2.4.1.4. Modèle de Bakker

(Bakker, 1993) a proposé un modèle semi-analytique basé sur l'équation (18) pour tenir compte des cycles d'humidification séchage. Le modèle exprime l'avancement de front de carbonatation en fonction d'un temps effectif de carbonatation t_{eff} qui dépend des durées d'humidification et de séchage auxquelles est soumis le béton. Le modèle suppose qu'en période d'humidification la carbonatation est stoppée. Elle ne peut avancer que quand le matériau sèche pour une durée suffisante.

(Bakker, 1993) exprime le front de carbonatation X_c et le front de séchage X_s comme suit :

$$X_c = A \sqrt{t_{eff}}$$
 Eq. 2.25

$$X_s = B\sqrt{t} Eq. 2.26$$

 $O\hat{u}$: A et B $[m/s^{1/2}]$ sont des paramètres qui dépendent des conditions d'exposition et du matériau.

La Fig. 2.6 illustre l'évolution du front de carbonatation et de séchage en fonction des cycles d'humidification séchage. Si le béton est supposé initialement humide, le béton sèche et se carbonate simultanément pendant une durée de séchage t_s , le front de carbonatation atteint dans ce cas est $X_c(1)$. Le béton est ensuite humidifié pendant une durée t_h , ce qui entraine sa saturation (i.e le front de sèchage devient nul). Dans ce cas le front de carbonatation n'avance point. A partir de la durée $t_s + t_h$, le deuxième cycle de séchage-humidification entrainent un front de carbonatation $X_c(2)$. Ce dernier ne peut excéder $X_c(1)$ que si la durée de séchage est suffisante pour que le front de séchage atteigne le front de carbonatation. Le phénomène continue de la même manière pour les cycles suivants.


Fig. 2.6 Schéma conceptuel de l'influence des cycles d'humidification séchage sur l'avancement de front de carbonatation et du front de séchage (Bakker, 1993; Thiery, 2005).

La profondeur maximale de carbonatation pour une durée de séchage t_s ne peut excéder $X_s(t_s)$. Sur la figure $X_s(t_s)$ est noté $x_{c,max}$

Pour n cycles d'humidification séchage, le temps effectif de carbonatation t_{eff} est exprimée d'une façon itérative comme suit :

$$t_{eff} = \sum_{i=1}^{n} \left(t_s(i) - \left(\frac{X_s(i-1)}{B}\right)^2 \right)$$
 Eq. 2.27

Où : t_s est la durée du i^{ème} de séchage et la quantité $\left(\frac{X_s(i-1)}{B}\right)^2$ représente la durée nécessaire au i^{ème} séchage d'atteindre le front de carbonatation du (i-1)^{ème} cycle.

2.4.1.5. Synthèse

Le Tab. 2.2 suivant présente d'une façon synthétique les caractéristiques des modèles présentés dans les sections précédentes.

Tab. 2.2 Synthèse sur les modèles basés sur la première loi de Fick

	Conc	litions d'enviro	nnement	Co	onditions d	Carbonatation		
Modele	HR	Humidification / séchage	[CO ₂]	Cure	Degré de saturation	Produits carbonatables	Naturelle	Accélérée
Papadakis			Х		Х	х	X	Х
Modèle fib	Х	x	Х	х		*	X	Х
Modèle de		х	x		x		x	
Bakker								

 $O\dot{u}$: HR = humidité relative ambiante et $[CO_2]$ = concentration ambiante du CO_2 .

2.4.2. Modèles physico-chimiques avec résolution numérique

Les modèles physico-chimiques permettent d'une façon plus complète de prendre en considération les phénomènes physiques et chimiques qui régissent le processus de carbonatation des bétons. Il s'agit de tenir compte de la diffusion du CO_2 sous forme gazeuse dans la matrice cimentaire, sa dissolution dans la phase liquide, la dissolution des phases hydratées (Portlandite, C-S-H, etc.), la formation des ions calcium Ca^{2+} , leur réaction avec le CO_2 dissous pour former des produits carbonatés, le transport de l'humidité et des ions Ca^{2+} dans le réseau poral, la variation de la porosité due à la décalcification et à la formation de calcite, etc. Les modèles physico-chimiques nécessitent dans la plupart des cas une résolution numérique car les équations sont couplées et fortement non linéaires.

(Omikrine Metalssi, 2007; Omikrine Metalssi et al., 2020) détaillent toutes les équations de conservation à prendre en compte pour la modélisation de la carbonatation. C'est également l'approche de (Bary et al., 2004). Une simplification du modèle de (Bary et al., 2004) a été proposée par (Larrard et al., 2013) qui prennent en compte uniquement le transport de l'humidité à travers la porosité et de la diffusion du dioxyde de carbone et ses interactions avec les phases hydratées (i.e. réactions (2.6) et (2.7)), avec deux équations de conservation :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_L, \varphi, S) = \nabla \left(K(\varphi) \cdot \frac{\rho t}{\eta} \cdot k_r(S) \cdot \nabla P_l \right) + W_{H_2O}$$
 Eq. 2.28

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[(1-S). \varphi. P_{CO_2} \right] = \nabla \left(f(\varphi, S). D_{CO_2}(S). \nabla P_{CO_2} \right) + W_{CO_2}$$
 Eq. 2.29

Où : φ porosité du matériau, S degré de saturation, ϱ_l densité de l'eau, η la viscosité dynamique de l'eau, P_l pression partielle d'eau, P_{CO2} pression partielle de CO₂, D_{CO2} coefficient de diffusion effectif du CO₂, W_{H2O} terme puit pour la production d'eau et W_{CO2} pour la consommation de CO₂ liées à la carbonatation.

(Thiery, 2005) a proposé une amélioration du modèle de (Bary et al., 2004) en introduisant une description de la cinétique de dissolution de la Portlandite, la prise en considération de l'état hydrique du matériau au cours de la carbonatation et l'évolution de la composition chimique et minéralogique du matériau. Le modèle permet de prédire la profondeur de carbonatation, les profils de teneur en carbonates de calcium, teneur en hydrates, porosité, *pH*, etc. (Morandeau, 2013) a proposé une amélioration du modèle de (Thiery, 2005) en introduisant une description de la cinétique de la dissolution et carbonatation des C-S-H. (Morandeau, 2013) a également réadapté le modèle de (Thiery, 2005) (qui était initialement adapté aux CEM I) à des ciments avec des substitutions en cendres volantes. L'approche basée sur les deux équations de conservation de l'eau

et du CO₂, comme celle de (Larrard et al., 2013), a été revue plus récemment par (Gendron, 2019) en intégrant le modèle de carbonatation de la portlandite de (Thiery, 2005).

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, les mécanismes physico-chimiques de la carbonatation du béton armé ont été présentés. Nous nous sommes intéressés aux conséquences de la carbonatation, notamment la modification de la microstructure, des propriétés mécaniques et de transfert du béton. Ensuite, nous avons exposé les facteurs intrinsèques et extrinsèques pouvant atténuer ou accélérer la vitesse de carbonatation. Ces facteurs sont déterminants et doivent être intégrés dans les modélisations de type « ingénieur » pour affiner la précision de la prédiction.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à un modèle adapté à une approche performantielle pour la prédiction de l'avancement du front de carbonatation pour les classes d'exposition XC (corrosion induite par la carbonatation) de la norme (NF EN 206+A1, 2016). Le recensement de modèles de la littérature montre que le modèle *fib* est le modèle qui s'adapte bien à une utilisation dans une démarche d'approche performantielle et permet d'inclure beaucoup de facteurs intrinsèques et extrinsèques qui influencent la cinétique de carbonatation. Néanmoins, ce modèle présente des limites :

- ✓ le modèle n'est pas adapté à des protocoles de carbonatation accélérée autres que celui préconisé par la *fib* à 2% de CO₂;
- ✓ la fonction météorologique W est calée d'une manière emprique et présente une boite noire quant à l'influence des cycles d'humidification séchage ainsi que la direction du vent sur l'avancement du front de carbonatation. Les paramètres qu'elle introduit (difficilement estimables) sont les plus sensibles du modèle ;
- ✓ le modèle n'est adapté qu'aux humidités relatives supérieures à 65%. Il demeure inutilisable pour des humidités relatives inférieures à cette valeur (von Greve-Dierfeld et al., 2016).

Pour ces raisons, nous proposons dans le Chapitre 5 le développement d'un nouveau modèle de carbonatation, applicable dans une démarche d'approche performantielle, qui remédiera aux points faibles du modèle *fib*. Le modèle sera adapté aux protocoles de carbonatation accélérée pratiqués en France : le protocole EN à 3% CO2 (Perfdub GT1A, 2017a) et le protocole NF à 50% de CO₂ (Perfdub GT1A, 2017b).

Chapitre 3

Etat de l'art sur le processus de corrosion dans le béton armé

Sommaire

3.1.	Intr	oduction	61
3.2.	Méo	canismes de corrosion de l'armature du béton armé	61
3.3.	Тур	bes de corrosion dans le béton armé	63
3.3	.1.	La corrosion par micro-pile	63
3.3	.2.	La corrosion par macro-pile	63
3.4.	Prir	ncipaux facteurs influençant la corrosion	64
3.4	.1.	Caractéristiques de l'environnement	64
3.4	.2.	Caractéristiques du matériau	69
3.5.	Mo	délisation de la corrosion par les équations de Buttler-Volmer	71
3.5	.1.	Définition des paramètres électrochimiques	71
3.5	.2.	Cas de la corrosion uniforme	72
3.5	.3.	Cas de la corrosion galvanique	75
3.6.	Mo	dèles empiriques de la corrosion due à la carbonatation	77
3.6	.1.	Modèle d'Alonso et al	77
3.6	.2.	Modèle de Vu et Stewart	78
3.6	.3.	Modèle d'Huet et al	78
3.7.	Mo	dèles empiriques de la corrosion due à l'attaque par les ions chlorure	79
3.7	.1.	Modèle de Youping et al	79
3.7	.2.	Modèle d'Ahmad et Bhattacharjee	80
3.7	.3.	Modèle d'Yalcyn et Ergun	80
3.7	.4.	Modèle DuraCrete	81
3.7	.5.	Modèle de Di Pace et al	82
3.8.	Cor	clusion	

3.1. Introduction

Un état de l'art sur les mécanismes de corrosion des armatures du béton armé est présenté dans ce chapitre. Nous décrivons d'abord les mécanismes électrochimiques qui gouvernent le processus de corrosion, les types de corrosion ainsi que les facteurs « environnement » et « matériau » qui peuvent influencer la vitesse de la propagation de la corrosion.

Dans un second temps, nous décrivons les modélisations théoriques du processus de corrosion par les équations de Buttler-Volmer dans deux cas de corrosion : par micro-pile et par macro-pile. Ensuite, nous présentons une synthèse de modélisations empiriques des densités de courant de corrosion dans le cas de la corrosion due à la carbonatation du béton et à la pénétration des ions chlorure. Ces modélisations permettent d'estimer les vitesses de corrosion correspondantes aux ouvrages en béton armé en fonction de leur environnement d'exposition et de la composition du matériau. L'état limite de propagation de la corrosion est souvent défini en fonction de l'ouverture de fissure au niveau de la surface du matériau.

A la fin du chapitre, nous dressons les objectifs de cette thèse en termes de modélisation de la phase de propagation de la corrosion.

3.2. Mécanismes de corrosion de l'armature du béton armé

La corrosion est un processus électrochimique par lequel l'acier subit une réaction avec les espèces chimiques présentes dans l'électrolyte (solution interstitielle du béton) pour former des produits de corrosion. Ces espèces chimiques sont principalement l'oxygène et l'eau. Dans un béton sain, où le milieu est alcalin ($pH \approx 12$ à 13), il en résulte la formation d'une couche passive à la surface de l'armature. Cette couche protège l'armature contre la corrosion en empêchant son contact avec l'oxygène et l'eau. Cependant, la pénétration des ions chlorure jusqu'au niveau de l'armature et/ou la carbonatation complète du béton, conduisent à la dé-passivation de l'armature, ce qui favorise l'amorçage du processus de corrosion.

A la surface du métal, le processus électrochimique se traduit par un équilibre entre une réaction anodique (réaction de dissolution du fer) et une réaction cathodique formant des ions et des électrons. Le mécanisme de corrosion peut être décrit comme suit :

La réaction anodique (oxydation du fer): correspondant à la formation d'ions à partir d'un état solide (acier) et donc à un transfert de charge du matériau conducteur vers l'électrolyte :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 Eq. 3.1

La réaction cathodique: correspondant à la réduction d'un oxydant (eau ou/et oxygène) présent dans l'électrolyte. Selon la disponibilité en oxygène de l'environnement, on a les réactions de

réduction suivantes :

✓ <u>En absence d'oxygène :</u> réduction de l'eau

$$2H_20 + 2e^- \rightarrow 20H^- + H_2$$
 Eq. 3.2

✓ <u>En présence d'oxygène :</u> réduction de l'oxygène

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 Eq. 3.3

La formation de produits de corrosion à la surface de l'acier: correspondant à la migration des ions OH⁻ vers l'anode et leur réaction avec les ions ferreux. Ces réactions se produisent en même temps que les autres réactions d'oxydoréduction à l'anode et à la cathode :

$$Fe^{2+} + 20H^- \rightarrow Fe(0H)_2$$
 Eq. 3.4

Ces réactions interviennent quelles que soient les espèces à l'origine de la corrosion (chlorures ou CO_2).

En présence de chlorures, en plus de la formation de $Fe(OH)_2$, il y a la formation de $FeCl_3^-$ ou $FeCl_2$, selon les réactions :

$$Fe + 3Cl^- \rightarrow FeCl_3^- + 2e^-$$
 Eq. 3.5

$$Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2$$
 Eq. 3.6

Les ions formés réagissent avec les hydroxydes OH⁻ pour former des produits de corrosion, suivant les réactions suivantes :

$$FeCl_3^- + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 3Cl^-$$
 Eq. 3.7

✓ <u>En cas d'apport limité en oxygène :</u>

$$FeCl_2 + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Cl^-$$
 Eq. 3.8

✓ En cas d'apport suffisant en oxygène :

$$4FeCl_2 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeO.OH + 8HCl$$
 Eq. 3.9

Ces réactions montrent que les ions chlorure sont consommés et « relâchés » en permanence. La consommation des ions OH^- par ces réactions entraine une diminution du *pH* au niveau de l'interface acier/béton ainsi qu'une formation des produits de corrosion Fe(OH)₂ et FeO.OH.

D'autres produits de corrosion peuvent être formés, telle que la magnétite (Fe₃O₄), la goethite (α-

FeO.OH) et la lépidocrocite (y-FeO.OH) (Liu, 1996).

3.3. Types de corrosion dans le béton armé

A l'interface acier/béton, le développement des anodes et cathodes (régions de potentiels électrochimiques différents) est causé par l'existence d'hétérogénéités dans le système de corrosion engendrées par le béton et l'acier.

On distingue deux mécanismes de corrosion qui peuvent coexister :

- ✓ La corrosion par micro-pile (dite également corrosion uniforme)
- ✓ La corrosion par macro-pile (dite également corrosion galvanique)

3.3.1. La corrosion par micro-pile ou corrosion uniforme

La corrosion par micro-pile se forme sur une même armature pour laquelle les sites anodique et cathodique se trouvent infinitésimalement l'un à côté de l'autre. Ce type de corrosion est dû à la variabilité locale entre deux points de potentiels différents (Hansson et al., 2006) (Fig. 3.1).



Fig. 3.1 Illustration schématique de la corrosion par micro-pile (Cerema, 2017).

La formation de plusieurs micro-piles sur une armature a pour conséquence une tendance de corrosion généralisée. Ce type de corrosion est observé dans le cas de bétons carbonatés ou dans le cas où les chlorures se trouvent en très forte concentration au niveau de l'armature (Elsener, 2002).

(Arya et al., 1995; Hansson et al., 2006) évoquent une dominance de corrosion par micro-pile en cas de bétons à hautes résistivités électriques. Ce qui est généralement le cas des bétons à hautes performances (LIFECON, 2004).

3.3.2. La corrosion par macro-pile ou corrosion uniforme

La corrosion par macro-pile peut se produire entre des zones d'une même armature ou d'armatures électriquement connectées lorsque leurs potentiels électrochimiques sont différents (Hansson et al., 2006). Dans ce cas, les sites anodiques et cathodiques sont distants et leurs surfaces correspondantes varient selon les conditions électrochimiques de chaque site. Le béton assure un

milieu électrolytique où le circuit électrique, formé par les armatures, est fermé (Raupach, 1996; Elsener, 2002).

Dans le cas de la corrosion par macro-pile, la résistivité électrique du béton est un paramètre déterminant dans le transport ionique des OH⁻ dans le volume du béton du site cathodique vers le site anodique. En plus de ce courant ionique, un courant électronique se crée dans le réseau d'armatures. Ce courant assure un apport en électrons au site cathodique : le déplacement des électrons se fait de l'armature de faible potentiel (constituant l'anode) vers celle de potentiel plus élevé (constituant la cathode).



Fig. 3.2 Illustration schématique de la corrosion par macro-pile (Hansson et al., 2006).

L'attaque par les ions chlorure présente un exemple de corrosion galvanique souvent rencontré dans les ouvrages en béton armé (Raupach, 1996; Jäggi et al., 2007; Hussain, 2011; Angst et al., 2017).

3.4. Principaux facteurs influençant la corrosion

3.4.1. Caractéristiques de l'environnement

Influence de la température :

Plusieurs travaux de la littérature (López et al., 1993; Schiessl et al., 1994; Jäggi et al., 2007) ont observé que l'augmentation de la température induit celle de la densité de courant de corrosion i_{corr} . (Hunkeler, 1994) a observé des courants de corrosion très faibles pour des températures basses de -25 à -40°C. Inversement, la résistivité électrique diminue avec l'augmentation de la température. Ceci reste vrai pour la corrosion induite par les chlorures et la carbonatation.

L'effet de la température sur la densité de courant de corrosion et la résistivité électrique peut être approché par une loi d'Arrhenius (Buerchler et al., 1995), comme suit :

$$\rho_c = \rho_{c,0} e^{a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$
Eq. 3.10

$$i_{corr} = i_0 e^{-b(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}$$
 Eq. 3.11

Où : T [K] est la température ambiante, T₀ [K] la température référence, $\rho_{c,0}$ [Ω .m] la résistivité mesurée à la température référence T₀, ρ_c [Ω .m] la résistivité électrique à une température donnée T, i_{corr} [μ A/cm²] la densité de courant de corrosion à T, i_0 [μ A/cm²] la densité de courant de corrosion correspondante à T₀, b et a [K] des constantes de régression correspondant à l'énergie d'activation.

Pour la constante b des valeurs comprises entre 3800 et 7000K ont été proposées par (Hunkeler, 1994; Schiegg et al., 2007). (Jäggi et al., 2007) trouvent des valeurs de b comprises entre 4000 et 4400K et des valeurs de a comprises entre 2250 et 3530K.

Les valeurs de l'exposant b (correspondant à i_{corr}) sont légèrement supérieures à celles de l'exposant a (correspondant à ρ_c). En effet, (Schiegg et al., 2007) expliquent que l'influence de la température sur la densité de courant de corrosion i_{corr} est plus importante que sur la résistivité électrique ρ_c . Selon les auteurs, cela est dû à la dépendance de i_{corr} aux résistances électrochimiques au niveau de l'anode et la cathode et pas seulement de la résistivité électrique de l'électrolyte (i.e. le béton) (Schiegg et al., 2007).

La Fig. 3.3 montre l'influence de la température sur la densité de courant de corrosion i_{corr} . Cette dernière varie d'un facteur de 10 entre une température de -5 à 45° C.

(Buerchler et al., 1995, 1996) ont montré que les valeurs des exposants a et b varient en fonction de la fluctuation du degré de saturation du béton. L'utilisation de valeurs constantes de a et b, respectivement, dans les Eq. (3.10) et (3.11) ne peuvent être tolérée que pour de courtes périodes d'exposition pour lesquelles l'hygrométrie à l'interface acier-béton ne change pas. Néanmoins, dans une démarche simplificatrice, a et b peuvent être considérés constants si le degré de saturation du béton est considéré invariable.

Pour les structures à l'abri d'humidification, (Schiegg et al., 2007) évoquent un effet de compensation de température sur la résistivité électrique. Ils ont montré que les fluctuations de température sur une période d'exposition de 6 mois (Janvier à Juillet) n'ont pas d'influence sur la résistivité électrique du fait que la zone où les changements d'humidité sont clairement observés est limitée à la partie insaturée du matériau.



Fig. 3.3 Evolution de la densité de courant normalisée en fonction de la température (Jäggi et al., 2007).

Influence de la disponibilité en oxygène :

La présence d'oxygène, en quantité suffisante, au niveau des armatures favorise le processus de corrosion (Tuutti, 1982). En effet, la quantité des OH⁻ produite à la cathode est dépendante de la quantité d'oxygène qui y est réduite. La quantité d'OH⁻ est d'autant plus importante que l'approvisionnement en oxygène est assuré. Ainsi, la réduction de l'oxygène est considérée comme un facteur amplificateur, indispensable, à la production des OH⁻ par rapport à celle produite par la réduction de l'eau à elle-seule. Cette amplification des OH- stimule la formation des produits de corrosion au niveau de l'anode (3.4).

L'apport en oxygène est contrôlé par l'état hydrique du béton (Papadakis et al., 1991). La Fig. 3.4 montre que lorsque l'humidité relative augmente, la diffusivité de l'oxygène dans le réseau poral est réduite. (Tuutti, 1982) évoque que le processus de corrosion devient sous contrôle cathodique quand le coefficient de diffusion effectif de dioxygène est inférieur à une valeur de 0,3 10⁻⁸ m²/s.



Fig. 3.4 Evolution du coefficient de diffusion effectif du dioxygène en fonction de l'humidité relative (Tuutti, 1982).

Influence de l'humidité relative :

Le degré de saturation du béton (contrôlé par l'humidité relative ambiante) est un facteur important dans l'initiation et la propagation de la corrosion. Pour l'initiation de la corrosion, il influence la pénétration de l'oxygène et du dioxyde de carbone (cf. section 2.2.3.2 du Chapitre 2); de plus, les chlorures peuvent seulement pénétrer dans la phase liquide ou sous forme de vapeur (cf. section 1.2.1.3 du Chapitre 1). Dans la phase de la propagation de la corrosion, la disponibilité en eau au niveau de l'armature est une condition nécessaire au processus de corrosion (Tuutti, 1982). En effet, la vitesse de corrosion est négligeable pour les humidités relatives très faibles (i.e. l'apport en eau est limité) et les humidités très élevées où l'apport en oxygène est insuffisant comme nous l'avons précédemment vu (cf. Fig. 3.5). Les humidités relatives propices à la propagation de la corrosion sont celles qui assurent un apport en eau et en oxygène suffisants au processus de corrosion.

(Tuutti, 1982) a étudié l'influence de l'humidité relative sur la vitesse de corrosion pour des bétons sains et des bétons carbonatés. Il a montré que pour des bétons carbonatés, le courant de corrosion atteint son optimum pour des humidités relatives autour de 95%. Pour des bétons relativement denses (E/C < 0,40), le contrôle cathodique est effectif à partir des humidités relatives avoisinant 90%. Dans ce cas, la densité de courant de corrosion est maximale, ce qui est expliqué par une meilleure conductivité et un meilleur apport en oxygène (Tuutti, 1982).

Des investigations sur des bétons contaminés par des ions chlorure montrent également que le taux de corrosion est maximal pour des humidités relatives entre 91% et 97% (Ahlström, 2014). Des taux de corrosion négligeables ont été mesurés pour des humidités relatives de 100% dans le cas de bétons carbonatés et bétons contaminés par les chlorures (Tuutti, 1982; Ahlström, 2014; Ahlström et al., 2016).

D'autres travaux de littérature (Andrade et al., 1986; Parrot, 1994) ont montré que la corrosion est d'autant plus importante que les valeurs d'humidité relative sont supérieures à 80%.

(Tuutti, 1982) trouve des valeurs maximales du taux de corrosion pour des bétons avec ajouts de chlorures dans l'eau de gâchage que pour des bétons carbonatés. D'autres résultats (Andrade et al., 1998; Bouteiller et al., 2012) n'affirment pas forcément cette tendance.



Fig. 3.5 Influence de l'humidité relative sur le taux de corrosion dans un mortier carbonaté (Tuutti, 1982).

(Stefanoni et al., 2018) ont mesuré expérimentalement des courants de corrosion sur différents mortiers carbonatés (à base de CEM I et CEM II) à différentes humidités relatives (50, 81, 95 et 99%). Leurs résultats montrent que le courant de corrosion croit avec l'humidité relative. Les auteurs concluent dans leur travail que la diffusion d'oxygène ne présente pas une étape limitante pour le processus de corrosion. Une telle conclusion est discutable. En effet, les auteurs de ce travail supposent un équilibre entre l'humidité relative et le degré de saturation du matériau après 2 mois d'exposition. Une telle hypothèse pour une humidité relative de 99% (assurant des conditions proches de saturation selon les auteurs) est remise en cause. En l'occurrence, des investigations de littérature sur des isothermes d'adsorption désorption, mesurées à 90 jours, montrent que pour 100 % d'humidité relative le matériau n'est pas forcement totalement saturé (Bordy, 2016).

Influence de la concentration de chlorures :

Comme décrit précédemment, la destruction de la couche passive se produit lorsque la concentration des ions chlorure dissous dans l'eau interstitielle en contact avec l'acier atteint une valeur seuil. Les valeurs de ces concentrations sont discutées en détail dans la section 1.2.4 du Chapitre 1.

Une fois le processus de corrosion amorcé, l'augmentation de la concentration des ions chlorure dans le temps au niveau des armatures entraine une augmentation du taux de corrosion (cf. Fig. 3.6). En effet, l'augmentation de la concentration des ions chlorure dans l'électrolyte augmente la conductivité électrique et par conséquent la densité de courant de corrosion (Bamforth, 1994; Streicher et al., 1995; Ribeiro et al., 2011; Das Gupta et al., 2017).



Fig. 3.6 Influence de la quantité de chlorures dans le béton sur le taux de corrosion (Bamforth, 1994).

3.4.2. Caractéristiques du matériau

Influence de la résistivité électrique du béton :

La résistivité électrique du béton varie en fonction du rapport E/L, du type et du dosage de liant, de la teneur en chlorures, de l'humidité et de la température (Enevoldsen et al., 1994; Hunkeler, 1994; Tuutti, 1982). La Fig. 3.7 montre une comparaison de résistances de polarisation (obtenues par des mesures de potentiel de corrosion, en utilisant l'équation (3.24), cf. section 3.5.2) pour différents bétons. Ces résistances varient de 50 jusqu'à 1000 Ω .

La résistivité électrique du béton est fortement affectée par les conditions d'environnement, notamment l'humidité relative.



Fig. 3.7 Résistances de polarisation à jeune âge pour différentes compositions de bétons, en conditions saturées et à T = 20°C (LIFECON, 2004).

D'après les recommandations (RILEM TC-154-EMC, 2004), le risque de corrosion de l'acier peut être défini en fonction de la résistivité électrique du béton.

Tab. 3.1	Résistivité et risque de corrosion dans le béton ordinaire à 20°C (RILEM TC-154-
	EMC, 2004).

Résistivité du béton (kΩ.cm)	Risque de corrosion		
< 10	Elevé		
10-50	Modéré		
50-100	Faible		
> 100	Négligeable		

Des travaux de la littérature (Alonso et al., 1988) ont montré que la résistivité électrique est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion (Fig. 3.8).



Fig. 3.8 Corrélation entre la densité de courant de corrosion I_{corr} et la résistance de polarisation R_{ohm} (Alonso et al., 1988).

Influence de l'épaisseur du béton d'enrobage :

Dans un premier temps, l'épaisseur de l'enrobage du béton retarde l'arrivée des ions chlorure, de l'oxygène et du front de carbonatation au niveau des armatures. Ce ralentissement a une influence directe sur la durée d'initiation de la corrosion qui est d'autant plus importante que l'enrobage l'est (Ahmad, 2003). Dans un second temps, plusieurs travaux de la littérature (Balabanić et al., 1996; Scott et al., 2007; Pour-Ghaz et al., 2009a; Yu et al., 2014) montrent que la densité de courant de corrosion (et par conséquence la vitesse de corrosion) augmente avec la diminution de l'épaisseur de l'enrobage du matériau.

3.5. Modélisation de la corrosion par les équations de Buttler-Volmer

3.5.1. Définition des paramètres électrochimiques

Potentiel réversible d'une réaction d'oxydo-réduction

En absence de polarisation entre deux électrodes (présence d'électrolyte) chaque électrode agit d'une façon réversible. Dans ce cas le taux d'oxydation est égal au taux de réduction. On parle alors d'une électrode réversible avec un potentiel réversible $E_{rév}$. Les potentiels d'équilibre réversible correspondant aux réactions d'oxydo-réduction (3.12) et (3.13) sont définis par la loi de Nernst, comme suit :

✓ Electrode 1 : oxydo-réduction du fer

$$E_{1,r\acute{e}v} = E_{1,0} + \frac{RT}{z_a F} \ln [Fe^{2+}]$$
 Eq. 3.12

Electrode 2 : oxydo-réduction de l'oxygène

$$E_{2,r\acute{e}v} = E_{2,0} + \frac{RT}{z_c F} \ln\left(\frac{[O_2]}{[OH^-]^4}\right)$$
 Eq. 3.13

Avec : $E_{1,rév}$ et $E_{2,rév}$ [V] respectivement, le potentiel d'équilibre réversible de l'électrode 1 et l'électrode 2, F [96500 C/mol] la constante de Faraday, R [Jmol⁻¹K⁻¹] la constante des gaz parfaits, T [K] la température, [Fe²⁺] [mol/m³] la concentration des ions Fe²⁺ en solution, [O₂] [mol/m³] la concentration en oxygène dissous, [OH⁻] [mol/m³] la concentration des ions hydroxydes en solution, z_a , z_c [-] le nombre de charges, respectivement, dans les réactions anodiques et cathodiques, $E_{1,0}$ et $E_{2,0}$ [V] sont les potentiels références définis par rapport à une autre réaction d'oxydo-réduction, dite électrode de référence.

Courant résultant d'une réaction d'oxydo-réduction en équilibre

Le courant électrique net (i) à l'interface d'une électrode réversible $j = \{1 ; 2\}$ est défini comme la somme algébrique du courant anodique $i_{j,a}$ associé à l'oxydation et le courant cathodique $i_{j,c}$ relatif à la réduction. A l'équilibre réversible, i est nul.

$$i = i_{j,a} + i_{j,c} = 0$$
 Eq. 3.14

Les densités de courant anodiques et cathodiques $(i_{j,a} \text{ et } i_{j,c})$ sont exprimées en fonction du potentiel d'électrode E par les équations de Butler-Volmer, comme suit :

$$i_{j,a} = i_{j,0} \left[exp\left(\frac{E - E_{j,rev}}{\beta_{j,a}}\right) \right]$$
 Eq. 3.15

$$i_{j,c} = i_{j,0} \left[-exp \left(-\frac{E - E_{j,rev}}{\beta_{j,c}} \right) \right]$$
 Eq. 3.16

On déduit le courant net i :

$$i_{j} = i_{j,a} + i_{j,c} = i_{j,0} \left[exp\left(\frac{E - E_{j,rev}}{\beta_{j,a}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{j,rev}}{\beta_{j,c}}\right) \right]$$
 Eq. 3.17

Avec : $i_{j,0}$ [A/m²] densité de courant d'échange de l'électrode j et $\beta_{j,a}$, $\beta_{j,c}$ [V] coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique correspondant à l'électrode j.

3.5.2. Cas de la corrosion uniforme

A partir de la notion d'électrode réversible présentée dans le paragraphe précédent, on va étudier la corrosion uniforme en considérant deux électrodes réversibles : une électrode (1) pour la réaction

d'oxydo-réduction du fer et une électrode (2) pour l'oxydo-réduction de l'oxygène. La corrosion a lieu quand les deux électrodes se polarisent en présence d'un électrolyte (i.e. le béton). Le courant net correspondant à chaque électrode réversible comme évoqué dans la section 3.5.1 est :

✓ Electrode 1: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

$$i_{1} = i_{1,0} \left[exp\left(\frac{E - E_{1,rev}}{\beta_{1,a}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{1,rev}}{\beta_{1,c}}\right) \right]$$
 Eq. 3.18

✓ Electrode 2: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$$i_{2} = i_{2,0} \left[exp\left(\frac{E - E_{2,rev}}{\beta_{2,a}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{2,rev}}{\beta_{2,c}}\right) \right]$$
 Eq. 3.19

La polarisation des deux électrodes conduit à un potentiel libre commun, appelé potentiel de corrosion E_{corr} qui est compris entre $E_{1,rev}$ et $E_{2,rev}$ (cf. Fig. 3.9). Etant donné que $E_{1,rev} < E_{2,rev}$ l'électrode 1 est polarisée anodiquement (dissolution du fer) et l'électrode 2 est polarisée cathodiquement (réduction du dioxygène).

Dans la suite, nous allons négliger la composante cathodique de l'électrode 1 et la composante anodique de l'électrode 2 qui n'interviennent pas dans le processus de corrosion (Hausmann, 1967; Tuutti, 1982; Elsener, 2002; Hansson et al., 2006; Huet et al., 2007; Francois et al., 2018). L'équilibre du système de corrosion résultant de la polarisation des deux électrodes est traduit par un courant net (i) nul. Ce dernier est défini par la somme algébrique de i_1 et i_2 et s'écrit comme suit :

$$i = i_1 + i_2 = i_{1,0} \exp\left(\frac{E_{corr} - E_{1,rev}}{\beta_{1,a}}\right) - i_{2,0} \exp\left(-\frac{E_{corr} - E_{2,rev}}{\beta_{2,c}}\right) = 0$$
 Eq. 3.20

La résolution de l'équation non linéaire (3.20), dont l'inconnu est E_{corr} , permet d'estimer la densité du courant de corrosion i_{corr} (A/m²) résultante de la polarisation des électrodes 1 et 2 :

$$i_{corr} = i_1(E_{corr}) = i_2(E_{corr}) = i_{1,0} \exp\left(\frac{E_{corr} - E_{1,rev}}{\beta_{1,a}}\right)$$
 Eq. 3.21

La réponse d'un système de corrosion uniforme suit aussi également une loi de Butler-Volmer selon l'équation (3.22) :

$$i = i_{corr} \left[exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right]$$
 Eq. 3.22

Pour simplifier les notations, on note : $\beta_a = \beta_{1,a}$ et $\beta_c = \beta_{2,c}$.



Fig. 3.9 Courbe de polarisation d'un système de corrosion uniforme (François et al., 2018).

La résistance de polarisation linéaire R_p (équation (3.23)) du système de corrosion uniforme est définie comme l'inverse de la pente de la courbe de polarisation en E_{corr} .

$$R_p = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}i}\Big|_{E=E_{corr}}$$
 Eq. 3.23

Par linéarisation de l'équation (3.22) du système de corrosion uniforme, on aboutit à :

$$i = i_{corr} \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} (E - E_{corr})$$
 Eq. 3.24

On aboutit à l'équation de Stern-Geary (3.25), défini comme suit :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$
 Eq. 3.25

Où :

$$B = \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c}$$
 Eq. 3.26

La plupart des techniques électrochimiques s'appuient sur l'équation (3.25) pour estimer la densité de courant de corrosion (Alonso et al., 1988; Enevoldsen et al., 1994; Buerchler et al., 1995; Bouteiller et al., 2012; Huang et al., 2013; Xu et al., 2018).

3.5.3. Cas de la corrosion galvanique

La corrosion galvanique est définie comme le couplage de deux systèmes électrochimiques spatialement séparés mais électroniquement liés (cf. section 3.3.2). Ces systèmes peuvent être des électrodes réversibles ou des systèmes de corrosion uniforme distincts ou encore le couplage entre une électrode réversible et un système de corrosion uniforme. Le système actif est polarisé anodiquement (avec un potentiel de corrosion $E_{corr,a}$) et le système passif est polarisé cathodiquement (avec un potentiel de corrosion $E_{corr,p}$). La polarisation galvanique de ces deux systèmes conduit à une différence de potentiels qui peut être décrite par la loi d'Ohm (3.31).

Etant donné que la taille des sites actifs et passifs est variable et a une influence sur le courant galvanique, nous écrivons les équations de Buttler-Volmer en termes d'intensité de courant (I), comme suit :

✓ Site actif (polarisé anodiquement)

$$I_{a} = S_{a}i_{corr,a} \left[exp\left(\frac{E - E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{corr,a}}{\beta_{c,a}}\right) \right]$$
 Eq. 3.27

✓ Site passif (polarisé cathodiquement)

$$I_p = S_p i_{corr,p} \left[exp\left(\frac{E - E_{corr,p}}{\beta_{a,p}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{corr,p}}{\beta_{c,p}}\right) \right]$$
 Eq. 3.28

Où : I_a, I_p [A] sont les courants électriques respectivement dans le site actif et passif, $i_{corr,a}$ $i_{corr,p}$ [A/m²] les densités de courant de corrosion respectivement dans le site actif et passif, $E_{corr,a}$, $E_{corr,p}$ [V] les potentiels de corrosion respectivement du site actif et passif, S_a, S_p [m²] les surfaces respectivement du site actif et site passif, $\beta_{a,a}$, $\beta_{c,a}$ [V] les coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique du site actif et $\beta_{a,p}$, $\beta_{c,p}$ [V] les coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique du site actif et $\beta_{a,p}$, $\beta_{c,p}$ [V] les coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique du site passif.

En cas d'apport illimité en oxygène

A l'équilibre du système galvanique, La somme algébrique des courants associés aux sites actifs et passifs est nulle (Francois et al., 2018). Dans ce cas, le site actif converge vers un potentiel E_a [V] et le site passif vers un potentiel E_p [V] (cf. Fig. 3.10), comme suit :

$$I_a(E_a) + I_p(E_p) = 0$$
 Eq. 3.29

Si on néglige la composante cathodique du site actif (de l'Eq. (3.29)) et la composante anodique du site passif (de l'Eq. (3.28)) qui n'interviennent pas dans le processus de corrosion, on peut alors écrire :

$$S_{a}i_{corr,a}exp\left(\frac{E_{a}-E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right)-S_{p}i_{corr,p}exp\left(-\frac{E_{p}-E_{corr,p}}{\beta_{c,p}}\right)=0$$
 Eq. 3.30

L'équation (3.30) présente 2 inconnues : E_a et E_p . L'équilibre du système galvanique dépend également de l'effet ohmique de l'électrolyte (béton). Cette dépendance est traduite par la loi d'Ohm, comme suit :

$$E_p - E_a = R_e I_G$$
 Eq. 3.31

 $O\hat{u}$: I_G [A] est le courant galvanique qui circule du site anodique vers le site cathodique et Re [Ω] est la résistance électrique du béton.

Le système formé par les équations (3.30) et (3.31) nécessite une résolution non linéaire pour estimer les potentiels E_a et E_p . Alors, le courant galvanique I_G s'écrit :



$$I_G = S_a i_{corr,a} exp\left(\frac{E_a - E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right)$$
 Eq. 3.32

Fig. 3.10 Courbe de polarisation d'un système de corrosion galvanique en cas d'apport illimité en oxygène (François et al., 2018).

En cas d'apport limité en oxygène

Dans le cas d'une quantité limitée d'oxygène au niveau de la surface de l'acier, la composante cathodique du site passif perd son caractère exponentiel. Le courant cathodique résultant est limité à une valeur (I_{lim}), ce dernier est appelé « courant cathodique limite ». Il traduit l'apport en oxygène assuré par le site passif. I_{lim} est d'autant plus faible que l'apport en oxygène l'est.

Dans ce cas, l'équilibre du système galvanique tient compte du courant limite cathodique, comme suit :

$$\begin{cases} I_a(E_a) + I_p'(E_p) = 0 \\ E_p - E_a = R_e I_G \end{cases}$$
 Eq. 3.33

Où :

$$I_{p}'(E_{p}) = \frac{I_{p}(E_{p})}{1 - \frac{I_{p}(E_{p})}{S_{p}i_{lim}}}$$
Eq. 3.34

Soit :

$$\begin{cases} S_{a}i_{corr,a}exp\left(\frac{E_{a}-E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right) - \frac{S_{p}i_{corr,p}exp\left(-\frac{E_{p}-E_{corr,p}}{\beta_{c,p}}\right)}{\frac{i_{corr,p}exp\left(-\frac{E_{p}-E_{corr,p}}{\beta_{c,p}}\right)}{i_{lim}}} = 0 \\ E_{p}-E_{a} = R_{e}I_{G} = R_{e}S_{a}i_{corr,a}exp\left(\frac{E_{a}-E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right) \end{cases}$$
 Eq. 3.35

Avec I_a, I'_p [A] sont les courants électriques respectivement dans le site actif et passif, i_{corr,a} i_{corr,p} [A/m²] densités de courant de corrosion respectivement dans le site actif et passif, i_{lim} (A/m²) la densité du courant cathodique limite. E_a, E_p [V] potentiel respectivement dans le site actif et passif, E_{corr,a}, E_{corr,p} [V] potentiel de corrosion respectivement du site actif et passif, S_a, S_p [m²] respectivement, surface du site actif et site passif, $\beta_{a,a}$, $\beta_{c,a}$ [V] coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique du site actif et $\beta_{a,p}$, $\beta_{c,p}$ [V] coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique du site actif et passif.

Plusieurs travaux de la littérature (Glass et al., 1995; Pour-Ghaz et al., 2009b; Francois et al., 2018) montrent que la diminution de la densité du courant cathodique limite induit celle du courant galvanique.

Le courant galvanique (courant macro-pile) IG, résultant est exprimé par :

$$I_G = S_a i_{corr,a} exp\left(\frac{E_a - E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right)$$
 Eq. 3.36

3.6. Modèles empiriques de la corrosion due à la carbonatation

3.6.1. Modèle d'Alonso et al.

Le modèle prédictif développé par (Alonso et al., 1988) est basé sur une analyse statistique de la densité de courant de corrosion i_{corr} et de la résistivité électrique correspondante en conditions de carbonatation

accélérée. Les essais ont été menés sur des éprouvettes de mortier de différentes compositions (ciment Portland sans ou avec des substitutions aux laitiers et aux cendres volantes, ciment pouzzolanique) avec des rapports Eau/Liant de 0,50. La carbonatation accélérée a eu lieu à 100% CO₂ et à 50-70% d'humidité relative. Les courants de corrosion ont été obtenus via la technique de résistance de polarisation linéaire (suivant l'équation (3.25)). L'expression de la densité de courant de corrosion i_{corr} est la suivante :

$$i_{corr} = \frac{i_0}{R_e}$$
 Eq. 38

Avec : $i_0 [\Omega,\mu A/cm^2]$ constante égale à 10^4 (pente du graphique de la Fig. 3.8) et $R_e[\Omega]$ est la résistance électrique du béton.

Le seul paramètre d'entrée du modèle d'(Alonso et al., 1988) est la résistance électrique du béton. Ce modèle a été construit sur des mesures de laboratoire et n'intègre pas l'influence des conditions d'environnement sur la densité de courant de corrosion i_{corr} résultante.

3.6.2. Modèle de Vu et Stewart

Le modèle de (Vu et al., 2000) considère que le processus de corrosion est sous contrôle cathodique. Ce modèle prend en considération l'effet de la composition du matériau, via le rapport E/C, l'enrobage et la durée de propagation de la corrosion. Pour une humidité relative ambiante de 75% et une température de 20°C, l'influence du rapport Eau/Ciment (E/C), de l'épaisseur d'enrobage c [cm] sur la densité de courant de corrosion (qui correspond au courant cathodique) à une année après l'amorçage de corrosion $i_{corr}(1)$ [μ A/cm²] est exprimée comme suit :

$$i_{corr}(1) = \frac{37,8(1-\frac{E}{C})^{-1,64}}{c}$$
 Eq. 3.38

Cette valeur est extrapolée à des durées de propagation de corrosion t_p [années] :

$$i_{corr} = i_{corr(1)} 0.85 t_p^{-0.29} = \left(\frac{32.13(1-\frac{E}{C})^{-1.64}}{c}\right) t_p^{-0.29}$$
 Eq. 3.39

 $O\hat{u}$: t_p [an] le temps de propagation de la corrosion ($t_p = t - t_i$), t [an] le temps auquel la vitesse de corrosion est prédite et t_i [an] le temps d'initiation de la corrosion.

A noter que ce modèle ne tient pas compte de l'effet du type de liant.

3.6.3. Modèle d'Huet et al.

Le modèle de (Huet et al., 2007) considère, de la même manière que le modèle de (Vu et al., 2000), que c'est la réaction cathodique qui pilote la vitesse de corrosion (disponibilité en oxygène à l'interface acier/béton). La densité du courant cathodique est exprimée comme suit :

$$i_c = n_e F S_a \lambda k_{O2} \varphi^2 . S_r . C_{O_2, liquide}(c)$$
 Eq. 3.40

Avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{D_{O2,liquide}}{S_a k_{O2} \varphi^2 . S_r}}$$
 Eq. 3.41

Où : i_c [A/cm²] densité du courant cathodique qui est considérée comme étant la densité de courant de corrosion, n_e [-] la valence de l'espèce ferreuse/ferrique produite lors de la réaction de corrosion (n_e = 2), F est la constante de Faraday, S_a [m²] est la surface spécifique des pores de la couche de produits de corrosion, k₀₂ [10⁻⁵ m²/s] constante cinétique de la réduction de l'oxygène, S_r [-] degré de saturation de l'enrobage, φ [-] la porosité du béton, C_{02,liquide} (mol/m³) la teneur en oxygène dans la solution porale par unité de volume, c [m] représente l'épaisseur d'enrobage, D_{02,liquide} (m²/s) le coefficient de diffusion d'oxygène dans la solution porale.

3.7. Modèles empiriques de la corrosion due à l'attaque par les ions chlorure

3.7.1. Modèle de Youping et al.

(Youping et al., 1998) ont développé un modèle empirique basé sur des analyses statistiques des résultats expérimentaux obtenus à partir d'un programme de 5 ans d'essais de corrosion accélérés sur 44 prélèvements in-situ de ponts. Le rapport E/L du béton variait de 0,41 à 0,45 avec des teneurs en ciment allant de 337 à 382 kg/m³. Des quantités de NaCl de 0 à 7,2 kg/m³ sont introduites dans l'eau de gâchage pour accélérer l'amorçage de la corrosion. Les échantillons ont été exposés aux conditions extérieures pendant la période d'essai.

Les mesures des densités de courant de corrosion i_{corr} [μ A/cm²] ont permis d'établir une corrélation avec la concentration d'ions chlorure au niveau de la surface d'acier C_{Cl} [kg/m³ de solution], la température, la résistance électrique du béton R_e [Ω], la température T [K] et la durée de la propagation de corrosion t [an], comme suit :

$$i_{corr} = \frac{1}{1,08} exp \left[8,37 + 0,618 \ln(1,69 C_{Cl}) - \frac{3034}{T} - 0,000105 R_{be} + \frac{2,32}{t^{0,215}} \right]$$
 Eq. 3.42

La particularité de ce modèle est qu'il intègre les conditions d'environnement par l'effet de la température et la concentration de chlorures au niveau des armatures. Ce dernier paramètre permet de faire la liaison entre les phases d'initiation et de propagation de la corrosion. Une autre particularité de ce modèle est qu'il intègre l'évolution de i_{corr} dans le temps. Néanmoins, aucune précision sur l'effet de l'humidité relative n'a été présentée par les auteurs.

3.7.2. Modèle d'Ahmad et Bhattacharjee

(Ahmad et al., 2000) ont développé un modèle empirique valable pour la corrosion en présence de chlorures. Les données d'entrée considérées sont liées aux propriétés des matériaux (teneur en ciment, rapport eau/ciment, teneur en chlorures du béton).

La densité de courant de corrosion i_{corr} exprimée en [nA/cm²], comme suit :

$$i_{corr} = 37,72 + 6,12. C_{Cl} - 2,23. A_{ciment}^2 B_{w/c} + 2,72 B_{w/c}^2 C_{Cl}^2$$
 Eq. 3.43

Avec :

$$A_{ciment} = \frac{C_{ciment} - 300}{50}$$
 Eq. 3.44

$$B_{w/c} = \frac{\frac{E}{C} - 0.65}{0.075}$$
 Eq. 3.45

$$C_{chlorure} = \frac{C_{Cl} - 2.5}{1.25}$$
 Eq. 3.46

Ou: C_{ciment} [kg/m³] est la quantité de ciment, E/C [-] le rapport eau ciment, C_{Cl} [% masse de ciment] concentration de CaCl₂ présente dans le ciment.

La particularité de ce modèle est d'inclure l'influence de la concentration de chlorures sur la densité de courant de corrosion. Néanmoins le modèle n'est valable que pour des ciments Portland (CEM I) et ne prend pas en considération les conditions d'environnement, notamment la température et l'humidité relative.

3.7.3. Modèle d'Yalcyn et Ergun

Le modèle de (Yalçyn et al., 1996) a été développé en étudiant l'effet des chlorures sur la vitesse de corrosion. Les densités de courant de corrosion i_{corr} ont été évaluées par la technique de résistance de polarisation linéaire (suivant l'équation (3.25)). Les résultats ont été obtenus sur des éprouvettes cylindriques (150 mm de haut et 150 mm de diamètre) à base de ciment Portland (90%) additionné de pouzzolanes (10%). Les essais accélérés de corrosion ont consisté à ajouter différentes teneurs en chlorures à l'eau de gâchage. Les mesures ont été effectuées après 1, 7, 28, 60 et 90 jours.

L'expression de la densité de courant de corrosion icorr proposée par (Yalçyn et al., 1996), est :

$$i_{corr} = i_0 e^{-Ct} Eq. 3.47$$

 $O\hat{u}$: i_{corr} [$\mu A/cm^2$] est la densité de courant de corrosion à une durée t [j], i_0 [$\mu A/cm^2$] la densité de courant de corrosion initiale mesurée à une durée référence et C [j⁻¹] constante de corrosion

dépendant du degré de saturation du béton. La valeur proposée par (Yalçyn et al., 1996) est C = $1,1.10^{-3} j^{-1}$.

Le modèle suppose que les conditions environnementales et les propriétés du béton restent constantes et que seul i_{corr} évolue dans le temps. Le seul paramètre d'entrée du modèle de (Yalçyn et al., 1996) est la densité de courant de corrosion initiale i₀. A noter que les facteurs influençant la corrosion (température, résistivité du béton, enrobage de béton) ne sont pas pris en compte dans le modèle. La valeur de i_{corr} prédite n'est pas constante, elle dépend de la période de mesure.

3.7.4. Modèle DuraCrete

Le modèle (DuraCrete, 2000) est une extension du modèle de (Alonso et al., 1988). La densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistivité électrique. Ce modèle intègre l'influence des conditions d'environnement sur la résistivité électrique :

$$i_{corr} = \frac{k_0}{\rho(t)} F_{Cl} \cdot F_{Galv} \cdot F_{O2}$$
 Eq. 3.48

Avec :

$$\rho(t) = \rho_0(t). k_c. k_t. k_{R,T}. k_{R,RH}. k_{R,Cl}$$
 Eq. 3.49

Où : $i_{corr} [\mu A/cm^2]$ est la densité de courant de corrosion, $k_0 [\mu m.\Omega.m/an]$ constante de cinétique de corrosion, F_{CI} [-] facteur qui tient compte de l'influence de la teneur en chlorures sur i_{corr} , F_{galv} [-] facteur qui tient compte des effets galvaniques sur i_{corr} (cf. section 2.3.2) F_{O2} [-] facteur qui tient compte de l'influence de la disponibilité en oxygène sur i_{corr} , ϱ [Ω .m] la résistivité électrique du béton, ϱ_0 [Ω .m] la résistivité électrique mesurée en conditions saturées à T = 20°C, k_c [-] facteur qui tient compte de l'influence de la cure (facteur non investigué dans le projet (DuraCrete, 2000), k_c est pris égal 1), $k_{R,T}$ [-] facteur qui tient compte de l'influence de la température, $k_{R,RH}$ [-] facteur qui tient compte de l'influence de l'humidité relative ambiante, $k_{R,CI}$ [-] facteur qui tient compte de l'influence de la quantité de chlorures.

Les facteurs F_{galv} et F_{O2} valent 1. Le projet (DuraCrete, 2000) a soulevé l'influence de ces paramètres, mais aucune investigation n'a été faite sur l'influence des effets galvaniques (cf. section 3.3.2) et de la disponibilité en oxygène sur la densité de courant de corrosion i_{corr} (cf. section 3.4.1).

La particularité du modèle (DuraCrete, 2000) est qu'il intègre l'influence des conditions d'environnement et d'exécution sur la résistivité électrique qui évolue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur constante quand l'hydratation du béton est arrêtée car l'hydratation n'est jamais terminée. D'une façon globale, ce modèle intégre « conceptuellement » une grande partie des facteurs pouvant influencer la densité de courant de corrosion (cf. section 3.4). Néanmoins l'influence de la disponibilité en oxygène ainsi que les effets galvaniques sont soulignés lais finalement ne sont pas pris en compte par ce modèle.

L'influence de la température T est introduite sur la résistivité électrique et non pas sur la densité de courant de corrosion i_{corr} . Comme nous l'avons évoqué dans la section 3.4.1, des travaux de la littérature (Schiegg et al., 2007) ont montré que l'effet de la température sur i_{corr} est plus important que sur la résistivité électrique. De la même façon, l'influence de l'humidité relative n'est introduite que sur la résistivité électrique. Ceci suppose que la densité de courant de corrosion est maximale pour des conditions saturées, ce qui est en contradiction avec les travaux de la littérature (Parrot, 1994; Tuutti, 1982) (cf. section 3.4.2).

3.7.5. Modèle de Di Pace et al.

(Di Pace et al., 2018) propose une expression « conceptuelle » et empirique de la vitesse de corrosion V_{corr} [mm/an], exprimée comme suit :

$$V_{corr} = \frac{0,3016}{\log\left(1 + \frac{k_{T0}}{k_T}\right).\rho}$$
 Eq. 3.50

Où : ϱ [Ω .m] est la résistivité électrique du béton, k_T [10^{-16} m²] la perméabilité au gaz du béton, k_{T0} [10^{-16} m²] seuil en perméabilité à l'air au-dessous duquel l'apport en oxygène a une influence sur le taux de corrosion ($k_{T0} = 0,08 \ 10^{-16} \text{ m}^2$). La constante 0,3016 est obtenue par régression et a une unité de [(Ω .m).(mm/an)].

La particularité de ce modèle est d'introduire 2 indicateurs de durabilité : la résistivité électrique ρ et la perméabilité au gaz k_T du béton. L'influence de l'apport en oxygène est prise en compte par la perméabilité au gaz du béton via une corrélation entre cette dernière et le coefficient de diffusion du dioxygène D₀₂. (Moro et al., 2016). (Di Pace et al., 2018) supposent une valeur seuil sur le coefficient de diffusion du dioxygène (proposée par (Tuutti, 1982)) au-dessous de laquelle la vitesse de corrosion peut être négligée.

Les auteurs précisent que leur modèle n'est valable qu'en cas d'exposition aux chlorures pour un environnement marin. Aucune validation de ce modèle sur des données expérimentales n'a été faite.

3.8. Synthèse

Le Tab. 3.2 présente d'une façon synthétique les caractéristiques des modèles présentés dans les sections précédentes.

	Environnement			Matériau				Géométrie	Durée de	
Modèle	Т	HR	[Cl]	Résitivité éléct r ique	E/L	φ	Disponibilité O ₂	S	С	propagation de corrosion
Modèle				v						
d'Alonso et al.				л						
Modèle de Vu					х				X	X

Tab. 3.2 Synthèse sur les modèles basés sur la première loi de Fick

et Stewart										
Modèle d'Huet		v				v	v	v	v	
et al.		А				Λ	А	л	Δ	
Modèle de	v		v	v						v
Youping et al.	А		А	Λ						Δ
Modèle										
d'Ahmad et			х		х					
Bhattacharjee										
Modèle										
d'Yalcyn et										X
Ergun										
Modèle	v	v	v	v						
DuraCrete	А	А	А	Λ						
Modèle de Di				v			N/			
Pace et al.				Х			X			

Où : T = température, HR = humidité relative ambiante et [Cl] = concentration de chlorures au niveau de l'armature, E/L = rapport eau liant, φ = porosité à l'eau du béton, S = degré de saturation,

3.9. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, les principaux mécanismes et types de corrosion des armatures du béton armé ont été présentés. Nous nous sommes intéressés aux facteurs qui peuvent accélérer ou freiner la propagation de la corrosion. Il s'agit des :

- ✓ Conditions de l'environnement : l'humidité relative, la température, la quantité de chlorures, etc.
- Propriétés du matériau : la résistivité électrique du béton et le coefficient de diffusion du dioxygène.
- ✓ Géométrie : l'enrobage, la surface et la distance entre la cathode et l'anode.

Ces facteurs sont déterminants et doivent être intégrés dans les modélisations destinées aux ingénieurs pour affiner la précision de la prédiction. Les modèles de la littérature existants n'incluent pas tous ces facteurs. Le plus exhaustif modèle, en termes de prise en compte des paramètres pouvant influencer la vitesse de corrosion, est le modèle (DuraCrete, 2000), qui est basé sur l'approche de (Alonso et al., 1988) en introduisant la résistivité électrique du béton comme donnée « matériau ». Néanmoins, ce modèle n'inclut pas l'effet de l'apport en oxygène, de l'humidité relative et de la température sur la densité de courant de corrosion.

L'originalité du modèle que nous développons est son application dans une démarche d'approche performantielle pour prédire les vitesses de corrosion pour les classes d'exposition XS (risque de corrosion due à l'attaque par le chlorures marins) ainsi que les classes d'exposition XC (risque de corrosion par la carbonatation) d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016). Pour cela, l'influence des paramètres « environnement », « matériau » et « géométrie » sera intégrée d'une façon explicite dans l'expression de la vitesse de la corrosion.

Chapitre 4

Développement d'un modèle pour la pénétration des ions chlorure

Sommaire

4.1. Introduction	
4.2. Analyse du Modèle-Code <i>fib</i>	
4.2.1. Hypothèses et expression du modèle	
4.2.2. Analyses de sensibilité et d'incertitude du modèle <i>fib</i>	
4.2.3. Les recommandations de la <i>fib</i> pour l'estimation des données d'entrée	
4.2.3.1. Concentration en chlorures au niveau de Δx ($C_{s,\Delta x}$)	
4.2.3.2. Profondeur Δx correspondent à la concentration maximale	94
4.3. Propositions pour l'amélioration du Modèle-Code fib	
4.3.1. Base de données exploitée pour les profils en chlorures totaux	
4.3.2. $(C_{S,\Delta x})$ à la profondeur Δx	97
4.3.2.1. Analyse des profils en chlorures totaux des BHP-2000	
4.3.2.2. Définition d'un paramètre d'enrichissement en chlorures (E)	
4.3.2.3. Modèle de prédiction du coefficient d'enrichissement E	
4.3.3. Profondeur (Δx) correspondent à la concentration maximale en chlorures	
4.3.3.1. Analyse des profils de chlorures de BHP-2000	
4.3.3.2. Modèle empirique pour la profondeur Δx	
4.3.4. Coefficient de diffusion moyenné (D _m)	111
4.3.4.1. Correction de l'expression mathématique du modèle <i>fib</i>	111
4.3.4.2. Plafonnement du coefficient de diffusion apparent instantané D _{app}	114
4.4. Comparaison des prédictions du modèle développé et du modèle <i>fib</i>	
4.4.1. Béton M25CV (BHP-2000) exposé en XS3	119
4.4.2. Béton M50 (BHP-2000) exposé en XS3	
4.5. Confrontation du modèle développé à des données sur ouvrages	
4.5.1. Premier cas de figure : Mur test Rion-Antirion	
4.5.2. Deuxième cas de figure : Béton B1 du Benchmark <i>fib</i> -76	
4.6. Estimation de t _{ini} pour les classes d'exposition XS3 et XS2	
4.7. Conclusion	

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons analyser le Modèle-Code établi par la fédération internationale du béton (*fib*) le (fib Model-Code, 2010). Il concerne le transport des chlorures dans le béton d'enrobage. C'est un modèle largement utilisé par les constructeurs et les bureaux d'études, notamment pour des projets de grande envergure, tels que les ponts, les viaducs, les barrages, etc., pour estimer leurs durées de service vis-à-vis du risque de corrosion due à la pénétration des ions chlorure.

Nous allons nous focaliser sur les limitations et sources d'incertitudes pouvant résulter de l'utilisation de ce modèle. Il s'agit des incertitudes relatives à la quantification des paramètres d'entrée et la variabilité résultante de ces incertitudes sur l'estimation des profils en chlorures totaux au sein du matériau. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la synthèse du Chapitre 1 (section 1.5), le (fib Model-Code, 2010) ne précise pas l'influence des propriétés physico-chimiques du matériau et des conditions d'exposition sur la concentration en chlorures C_{s, Δx} et la profondeur correspondante Δx . Actuellement, ces paramètres d'entrée sont quantifiés à partir de valeurs forfaitaires qui ne tiennent pas compte de la composition du béton ni de ses propriétés physico-chimiques, ce qui présente une limitation, en particulier lorsqu'il s'agit de matériaux avec substitutions / additions minérales ou à base de ciments composés.

Nous nous proposons ensuite d'apporter des améliorations. Ces améliorations vont essentiellement porter sur des propositions de méthodologies de quantification des paramètres d'entrée du modèle en fonction des conditions d'exposition et des propriétés du matériau afin de rendre plus pertinente son application dans une démarche d'approche performantielle.

4.2. Analyse du Modèle-Code fib

La fédération internationale de béton (*fib*) est une association à but non lucratif fondée en 1998. Elle regroupe à l'échelle international différents laboratoires de recherche et d'entreprises du génie civil. La *fib* a pour objectif de développer et orienter au niveau international, les études scientifiques, les applications et normes des constructions en béton et de promouvoir leurs performances techniques, économiques, esthétiques et environnementales et de diffuser les résultats des activités de recherche et des expérimentations.

La *fib* est constituée de comités techniques et de groupes de travail chargés de travailler sur des différentes thématiques liées aux structures en béton. Ainsi, la *fib* diffuse et rend accessible des rapports de synthèse de l'état de l'art, des guides et bulletins techniques et des recommandations. La *fib* s'occupe de la rédaction du Modèle-Code qui est un document qui rassemble les nouveaux développements sur le calcul des structures en béton. Le dernier document paru est le (fib Model-Code, 2010). Actuellement, la *fib* travaille sur la publication d'un nouveau Modèle-Code.

4.2.1. Hypothèses et expression du modèle

L'expression du (fib Model-Code, 2010) ainsi que les hypothèses de sa construction sont présentés en détail dans la section 1.4.2.3 du Chapitre 1.

En guise de rappel, ce modèle (Eq. (1.50) du Chapitre 1) est une solution analytique de la deuxième loi de Fick. Il permet de prédire la concentration de chlorures totaux ou libres dans des conditions saturées ou insaturées. Le modèle introduit une profondeur de convection Δx qui fait la transition entre une phase insaturée et une phase saturée du matériau. Le modèle ne décrit pas le transport de chlorures dans la phase insaturée mais retranche cette partie d'enrobage et calcule les profils en chlorures dans la zone saturée où le processus est considéré purement diffusif (cf. Fig. 1.12 du Chapitre 1). Le modèle définit la concentration à la profondeur Δx (C_{s, Δx}) comme une condition limite de la concentration de chlorures. Cette concentration correspond au pic observé sur les profils en chlorures (cf. Fig. 4.7). Le modèle introduit un coefficient de diffusion D_{app} variable qui dépend d'un ageing factor α , d'une mesure expérimentale d'un coefficient de migration d'ions chlorure D_{RCM,0} à un temps référence t₀ (cf. Eq. (1.52) du Chapitre 1) et d'un paramètre k_e pour prendre considération l'effet de la température ambiante T_{real} (cf. Eq. (1.51) du Chapitre 1).

4.2.2. Analyses de sensibilité et d'incertitude du modèle fib

Des analyses de sensibilité et d'incertitude ont été effectuées sur le modèle *fib* pour les chlorures, L'expression explicite de ce modèle est présentée par l'Eq. (1.50) du Chapitre 1. Dans un premier temps, ces analyses permettent de quantifier les paramètres les plus influents sur la donnée de sortie qui est le profil en chlorures. Dans un second temps, les analyses permettent d'identifier les paramètres d'entrée dont le caractère incertain a le plus d'impact sur la précision de la prédiction de profil en chlorures.

Dans cette étude, la durée d'exposition est fixée à t = 100 ans. Ce choix a été fait conformément à une classe structurale S6 d'après l'Eurocode 2 (NF EN 1992 1-1) ce qui correspond à une durée d'utilisation de projet de 100 ans. L'Eurocode 2 recommande un enrobage minimal de durabilité de 45mm pour les classes d'exposition XS1/XD1, 50mm pour les classes XS2/XD2 et 55mm pour les classes XS3/XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016). Pour cela, nous avons défini l'enrobage x comme une variable qui varie entre 45mm et 55mm. Ceci nous permet d'avoir un fuseau d'incertitude sur l'estimation des paramètres de l'analyse de sensibilité et de l'analyse d'incertitude.

On pose le problème de la manière suivante :

$$Y = f(X) Eq. 4.1$$

où : Y est la donnée de sortie, en l'occurrence il s'agit de la concentration en chlorures C(x,t) et X = { $D_{RCM,0}$; α ; $C_{s,\Delta x}$; Δx ; T_{real} ; C_0 } sont les données d'entrée du modèle. Les plages de variation de ces paramètres sont présentées sur le Tab. 4.1.

<u>Première analyse</u>: l'analyse de sensibilité (AS) consiste à faire des tirages sur des valeurs déterministes de chaque paramètre X_i sur une plage représentative des valeurs qu'il pourrait prendre. Ainsi, pour l'AS, des distributions uniformes sont considérées pour les données d'entrée.

<u>Deuxième analyse</u>: L'analyse d'incertitude (AI) correspond à un cas de figure spécifique. L'incertitude sur chaque paramètre X_i est introduite par le biais de distributions probabilistes (Tab. 4.2). En l'occurrence, le cas simulé correspond à un béton à base de CEM I avec une substitution de 5% en fumées de silice et un environnement avec une température de 293 \pm 5 K. Les distributions probabilistes choisies pour les paramètres D_{RCM,0} α Δx correspondent à celles recommandées par les Bulletins *fib* 34 et 76 (Schießl et al., 2006; Gehlen et al., 2015).

Daramàtra	Unitó	Valeur					
Farametre	Onne	Inférieure	Supérieure	Références			
D _{RCM.0}	$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	0,1	30	(Baroghel-Bouny et al., 2013; Gehlen et al., 2015)			
α	_	0,1	0,8	(Markeset et al., 2010; Gehlen et al., 2015)			
T_{real}	K	273	303	(Ding et al., 2018)			
C_0	%/masse de liant	0	0,1	(Schießl et al., 2006)			
$C_{s,\Delta x}$	%/masse de liant	0,5	4	(Gehlen et al., 2015)			
Δx	mm	0	30	(Baroghel-Bouny et al., 2013; Gehlen et al., 2015)			

Tab. 4.1 Plage de variation des données d'entrée simulées pour l'analyse de sensibilité.

Tab. 4.2Plage de variation des données d'entrée simulées pour l'analyse d'incertitude.

Paramètre	Unité	Distribution (μ = moyenne, σ = écart-type)	Référence
D _{RCM.0}	$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Loi normale (μ = 5,3; σ = 1)	(Gehlen et al., 2015)
α	-	Loi normale tronquée (μ = 0,4; σ = 0,16; [0,1])	(Gehlen et al., 2015)
T_{real}	K	Loi uniforme (min = 288 ; max = 298)	-
C ₀	%/masse de liant	Loi uniforme (min = 0 ; max = $0,1$)	(Gehlen et al., 2015)
C _{S,Δx}	%/masse de liant	Loi lognormale ($\mu = 2$; $\sigma = 0.9$)	(Gehlen et al., 2015)
Δx	mm	Loi uniforme (min = 0 ; max = 10)	(Gehlen et al., 2015)

Dans la littérature, il existe différentes méthodes pour procéder à ces analyses : (Morris, 1991) propose une méthode qualitative qui sert de première approche pour distinguer les paramètres les

plus influents d'un modèle et la méthode de (Sobol, 1993) qui est une méthode quantitative qui se repose sur la décomposition complète de la variabilité du modèle. Cette dernière méthode estime la part de variance (dispersion) de la sortie du modèle induite par chaque entrée perturbée.

Dans notre étude, nous avons opté pour la méthode de (Sobol, 1993) afin de quantifier avec précision l'ordre d'impact de chaque paramètre sur la donnée de sortie. Cette méthode fait intervenir des indicateurs d'interprétation, qui sont définis comme suit :

S_i est l'indice de sensibilité de premier ordre : il quantifie la sensibilité de la sortie Y à la variable d'entrée X_i, ou encore la part de variance de Y due à la variable X_i indépendamment de la valeur des autres facteurs.

$$S_i = \frac{Var(E[Y|X_i])}{Var(Y)}$$
 Eq. 4.2

Ou: $Var(E[Y | X_i])$ est la variance conditionnelle de Y produite par la variation de X_i et Var(Y) est la variance totale de Y.

S_{ij} est l'indice de sensibilité de deuxième ordre : il quantifie la part de variance de Y due aux variations de X_i et X_j non expliquée par la somme de leurs effets propres. En autres mots, cet indice mesure la sensibilité de Y à l'interaction entre X_i et X_j non prise en compte dans les indices du premier ordre.

$$S_{ij} = \frac{Var(E[Y|X_i, X_j]) - Var(E[Y|X_i]) - Var(E[Y|X_j])}{Var(Y)}$$
 Eq. 4.3

 $O\hat{u}$: $Var(E[Y | X_i, X_j])$ est la variance conditionnelle de Y produite par la variation des paramètres X_i et X_j , $Var(E[Y | X_j])$ est la variance conditionnelle de Y produite par la variation de X_i et $Var(E[Y | X_j])$ est la variance conditionnelle de Y produite par la variation de X_j .

Dans la pratique, on calcule souvent l'effet total (Homma et al., 1996) de chaque paramètre. On définit ainsi, S_{Ti} l'indice de sensibilité global qui exprime la sensibilité totale de la variance de Y à une variable X_i et son interaction avec les autres données d'entrée. S_{Ti} correspondant à un paramètre X_i est défini comme suit :

$$S_{T_i} = 1 - \frac{Var(E[Y|X_{\neq i}])}{Var(Y)}$$
 Eq. 4.4

 $O\hat{u}$: $Var(E[Y|X_{\neq i}])$ est la variance conditionnelle de Y produite par la variation de tous les paramètres à l'exception du paramètre X_i

L'effet d'un paramètre est d'autant plus important que ses indices le sont. Voici quelques propriétés des indices de Sobol :

- La somme des indices de premiers ordres ∑S_i ≤ 1 (elle est égale à 1 si aucune interaction n'existe entre les paramètres);
- Un paramètre est en interaction si S_{Ti} − S_i ≥ 10% (Andrianandraina et al., 2015; Kiessé et al., 2017; Van-Loc et al., 2018).

Pour optimiser le temps de calcul et assurer une représentativité vis-à-vis du nombre d'évaluations générées pour les analyses, nous avons procédé à 10.000 évaluations sur les paramètres X_i (suivant les recommandations de (Andrianandraina et al., 2015; Van-Loc et al., 2018)). Nous avons estimé les indices de Sobol de premier ordre et totaux pour chacun des paramètres d'entrée. Les histogrammes de la Fig. 4.1 et Fig. 4.2 retracent, respectivement, les résultats obtenus pour l'analyse de sensibilité et l'analyse d'incertitude.



Fig. 4.1 Résultats de l'analyse de sensibilité par la méthode de (Sobol, 1993) sur le (fib Model-Code, 2010) de chlorures.



Fig. 4.2 Résultats de l'analyse d'incertitude par la méthode de (Sobol, 1993) sur le (fib Model-Code, 2010) de chlorures.

L'analyse de sensibilité montre que l'ageing factor est le paramètre qui a le plus d'impact sur la donnée de sortie du modèle suivi de la concentration en chlorures $C_{s,\Delta x}$, le coefficient de migration de chlorures $D_{RCM,0}$ mesuré au temps référence t_0 , la profondeur Δx , la température ambiante T_{real} puis la concentration en chlorures initiale dans le béton C_0 .

L'analyse d'incertitude montre également que l'incertitude sur l'ageing factor définie par une loi normale avec une moyenne de 0,40 et un écart-type de 0,16 est le paramètre dont l'incertitude a le plus d'impact sur la donnée de sortie. D'autant plus que l'estimation de l'ageing factor dépend de la précision des déterminations expérimentales des coefficients de diffusion pendant une durée représentative d'exposition (2 ans sont recommandés par le Bulletin *fib* 34 (Schießl et al., 2006)). L'accumulation des incertitudes lors de la détermination des coefficients de diffusion génère une imprécision sur l'estimation de l'ageing factor. Cette imprécision a une conséquence non négligeable sur l'estimation des profils de concentration en chlorures comme le montre la Fig. 4.2. Le deuxième paramètre qui représente le plus d'impact est le $C_{s,\Delta x}$ qui est une condition limite du modèle, sa quantification en fonction des conditions d'environnement et propriétés du matériau n'est pas simple, est réalisée moyennant des modèles empiriques (Lindvall, 2003). Ce type de modèle n'est pas applicable dans une démarche d'approche performantielle (cf. section 4.3.2). $C_{s,\Delta x}$ est suivi de Δx , $D_{RCM,0}$ T_{real} et C_0 .

Les Fig. 4.3, 4.4 et 4.5 montrent un exemple de calcul de profil en chlorures totaux en supposant une incertitude sur l'ageing factor, $C_{s,\Delta x}$ et Δx .



Fig. 4.3 Profils de la concentration en % de la masse de liant des chlorures totaux en supposant une variation sur l'ageing factor α.



 $\label{eq:Fig.4.4} Fig. 4.4 \qquad \mbox{Profils de la concentration en \% de la masse de liant des chlorures totaux en supposant une variation sur la concentration <math display="inline">C_{s,\Delta x}.$



Fig. 4.5 Profils de la concentration en % de la masse de liant des chlorures totaux en supposant une variation sur la profondeur Δx .

4.2.3. Les recommandations de la *fib* pour l'estimation des données d'entrée

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux paramètres qui relèvent d'estimations forfaitaire, tabulaire ou empirique. Il s'agit des paramètres $C_{s,\Delta x}$ et Δx pour lesquels le (fib Model-Code, 2010) ne précise pas de démarche pour leur quantification en fonction des données « matériaux » (cf. section 4.3.2.1 et 4.3.2.2). Le reste des paramètres, notamment l'ageing factor et $D_{RCM,0}$ relèvent d'estimations expérimentales. Néanmoins, nous examinons dans la section 4.3.4 de ce chapitre la possibilité de réduire la sensibilité du modèle à l'ageing factor, qui se révèle d'après les résultats de l'AS et l'AI, comme étant le paramètre le plus prépondérant du modèle.

4.2.3.1. Concentration en chlorures au niveau de Δx (C_{s, Δx})

Le bulletin *fib* 76 (Gehlen et al., 2015) donne des valeurs indicatives de la concentration en chlorures à la profondeur Δx pour différentes classes d'exposition (Tab. 4.3). Ces valeurs indicatives ne spécifient pas l'influence de la composition de matériau ni ses propriétés. Par exemple, pour la classe d'exposition XS3 (NF EN 206+A1, 2016), la *fib* recommande une distribution normale avec une moyenne qui varie entre 2 et 4% masse de liant et une covariance de 0,45%.
Classe d'exposition	C _{s,Δx} (% masse de liant) Loi log-normlale (μ , CoV)		
XD1	$0,5 \le \mu \le 1,5$	CoV = 0,75	
XD2	$2,0 \le \mu \le 4,0$	CoV = 0,75	
XD3	$2,0 \le \mu \le 4,0$	CoV = 0,75	
XS1	$1,0 \le \mu \le 2,0$	CoV = 0,45	
XS2	$2,0 \le \mu \le 4,0$	CoV = 0,25	
XS3	$2,0 \le \mu \le 4,0$	CoV = 0,45	

Tab. 4.3 Concentration en chlorures à la profondeur de convection Δx pour différentes classes d'exposition. μ : moyenne , CoV : coefficient de variation (Gehlen et al., 2015).

Le bulletin *fib* 34 (Schießl et al., 2006) propose une expression empirique pour prédire la concentration en chlorures maximale C_{max} [% masse de liant] dans le béton dans le cas d'une exposition aux sels de déverglçage. Cette expression (Eq. (4.5)) est calée sur des données d'ouvrages exposés entre 5 à 40 ans pour des formulations de bétons à base de CEM I avec un rapport E/C qui varie de 0,45 à 0,60.

$$C_{max}(x_a, x_b) = 0.465 - 0.051$$
. $ln(x_a + 1) - (0.00065.(x_a + 1)^{-0.187})x_h$ Eq. 4.5

 $Ou : x_a$ [cm] est la distance horizontale du niveau de la route et x_h [cm] la hauteur au-dessus du niveau de la route. Ce modèle ne précise pas l'effet des propriétés du matériau ni de sa composition (rapport E/C). Le modèle est valable pour les classes d'exposition XD1 et XD3 données par la norme (NF EN 206+A1, 2016).

Le (fib Model-Code, 2010) suppose que pour une structure exposée à une solution contaminée en chlorures, la concentration maximale de chlorures dans le béton ne peut pas excéder la concentration en chlorures de la source de chlorures. En l'occurrence, pour les structures marines ou côtières, la concentration maximale en chlorures qui peut être présente dans le béton sera équivalente à la concentration en chlorures de l'eau de mer C_{env} [kg/m³ de solution]. Ainsi le modèle *fib* suppose que la concentration maximale en chlorures $C_{s,\Delta x} = C_{env}$. Cette approche est remise en cause. En effet, des travaux de la littérature (Nagataki et al., 1993; Chang et al., 2017) ont observé expérimentalement que la concentration en chlorures dans le béton peut dépasser la concentration de la solution d'exposition. La section 4.3.2.2 va se consacrer à cette question, avec une analyse détaillée sur l'enrichissement en chlorures sur la base des corps d'épreuve exposés pour une longue durée aux chlorures marins.

Dans la suite, nous définissons $C_{sat,0}^{f}$ [% masse de liant], un paramètre qui represente la quantité de chlorures libres dans la porosité du matériau, $C_{sat,0}^{f}$ est défini comme suit :

$$C_{sat,0}^{f} = \varphi \frac{C_{env}}{M_b}$$
 Eq. 4.6

 $C_{sat,0}^{f}$ est la concentration de remplissage de la porosité par les chlorures de l'eau de mer exprimée en [% de la masse du liant], C_{env} la concentration en ions chlorure dans l'eau de mer exprimée en [kg/m³ de solution], ϕ [m³ de solution/m³ de béton] la porosité accessible à l'eau du matériau et M_b [kg/m³] dosage en liant du matériau.

La concentration de chlorures fixés correspondant à $C_{sat,0}^{f}$ est notée $C_{sat,0}^{b}$ et est calculée à partir d'une isotherme de fixation : $C_{sat,0}^{b} = f(C_{sat,0}^{f})$ (cf. section 2.2.3 du Chapitre 1). La composante de chlorures totaux est notée $C_{sat,0}$. Elle correspond à la somme de $C_{sat,0}^{f}$ et $C_{sat,0}^{b}$.

Un exemple d'estimation de ces différentes concentrations pour un béton à base de CEM I avec un rapport E/C = 0,50 est donné dans la Fig. 4.6.



Fig. 4.6 Estimation des concentrations en chlorures $C_{sat,0}^{f}$, $C_{sat,0}^{b}$ et $C_{sat,0}$ dues à l'eau de mer pour un béton à base de CEM I (Schießl et al., 2006).

4.2.3.2. Profondeur Δx correspondant à la concentration maximale

Le modèle *fib* (fib Model-Code, 2010; Gehlen, 2000) est le premier modèle à introduire cette profondeur qu'il qualifie de profondeur de convection. Le modèle *fib* explique que lorsqu'une partie de l'ouvrage est exposée à une solution contaminée par les chlorures et soumise à des cycles d'humidification séchage (zone de marnage ou sels de déverglaçage), le béton de surface subit un processus d'absorption capillaire sur les premiers millimètres d'enrobage. Les chlorures pénètrent tout d'abord par absorption capillaire et migrent avec la phase liquide par convection dans la zone concernée durant les cycles d'humidification. Leur progression se fait ensuite par diffusion dans la partie du matériau, plus en profondeur, qui reste saturée. Cette convection conduit à un transport rapide des chlorures dans le béton jusqu'à une profondeur Δx où les chlorures peuvent s'accumuler avec le temps. Cependant, certains travaux de la littérature ont montré que cette profondeur n'est pas uniquement due à la convection mais peut être liée à d'autres phénomènes (voir section 4.3.3). Par la suite, Δx est appelée profondeur correspondante à la concentration maximale en chlorures. Le bulletin *fib* 34 (Schießl et al., 2006) suggère que dans des conditions d'éclaboussures et de marnage (XS3 et XD3), la profondeur moyenne Δx se situe entre 6 et 11 mm. Plus récemment, le Bulletin 76 (Gehlen et al., 2015) indique une valeur référence de 10 mm pour les classes d'exposition XS3 et XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016). Une valeur nulle est recommandée pour les classes d'exposition XS1, XS2, XD1 et XD2 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016). Les bulletins *fib* ne donnent aucune indication sur l'influence de la composition des matériaux (E/L et type de liant).

Tab. 4.4	La profondeur Δx pour différentes classes d'expositions selon le Bulletin <i>fib</i> 76 (Gehlen
	et al., 2015).

Conditions d'exposition	$\Delta x (mm)$
Aérées (XS1, XD1)	Constante nulle
Immergées (XS2, XD2)	Constante nulle
Eclaboussures / marnage (XS3, XD3)	Loi beta ($\mu = 10$; $\sigma = 5$; $L_i = 0$; $L_s = 50$)

 $O\hat{u}$: μ est la moyenne, σ l'écart-type, L_i la limite inférieure et L_s la limite supérieure de la valeur de Δx .

(Gehlen, 2000) a proposé une loi statistique pour quantifier Δx dans des conditions marines, i.e. en distribution beta avec les paramètres suivants: $\mu = 8,9$ mm, $\sigma = 5,6$ mm, $L_i = 0$ mm et $L_s = 50$ mm. (Lay, 2003) a suggéré une loi statistique pour les conditions d'exposition aux sels de déverglaçage. Cette loi ne suppose l'existence d'une profondeur Δx que pour les éléments structuraux à une distance inférieure à 3m du niveau de la route. La loi de distribution proposée est une distribution beta avec les paramètres suivants : $\mu = 9,03$ mm, $\sigma = \mu$, $L_i = 0$ mm, $L_s = 60$ mm.

Ces distributions statistiques ne tiennent pas compte des propriétés du matériau.

4.3. Propositions pour la modification du modèle *fib*

4.3.1. Base de données exploitée pour les profils en chlorures totaux

Les données exploitées dans cette étude proviennent du projet BHP-2000 (De Larrard et al., 2000) où une large gamme de bétons sont installés depuis 1997 dans des sites de vieillissements. Les spécificités de ces sites sont explicitées ci-dessous. Les compositions des bétons BHP 2000 ainsi que les profils en chlorures totaux analysés dans notre étude sont donnés dans (Baroghel-Bouny et al., 2013; Baroghel-Bouny, 2018).

Caractéristiques des environnements étudiés

Site marin en zone de marnage à La Rochelle (17000, département de la Charente-Maritime en région Nouvelle-Aquitaine) : les corps d'épreuve sont exposés à un cycle de marée naturel d'environ 6h-6h. L'humidité relative moyenne annuelle sur les périodes d'études (1997-2017) est

comprise entre 76 et 79%. La températures moyenne annuelle est de l'ordre de 13,5°C (Baroghel-Bouny et al., 2013).

Site exposé aux sels de déverglaçage à Maurienne (73300, département de la Savoie en région Auvergne-Rhône-Alpes) : il s'agit d'un site montagneux situé à 850 m d'altitude, soumis à des cycles de gel-dégel. Les températures moyennes annuelles variaient entre 7,5 et 8,8°C sur la période étudiée (1997-2017). Les corps d'épreuve sont recouverts de neige environ 30 jours dans l'année, entre les mois de novembre et d'avril (essentiellement en janvier et en février). Le salage de la chaussée a lieu sur une période de 6 mois, également entre les mois de novembre et d'avril. Les corps d'épreuve sont disposés le long de la route à 0,80m derrière la glissière de sécurité (Baroghel-Bouny et al., 2013).

Composition et propriétés des BHP-2000

La composition des bétons BHP-2000 ainsi que les propriétés que nous avons exploitées sont présentées dans le Tab. 4.5. D'autres propriétés telles que le coefficient de migration de chlorures et la perméabilité au gaz sont données dans (Baroghel-Bouny et al., 2002).

Dátan	CEM I	CV	FS	Eau/Liant	f _{cm,28}	φ	Ca
Deton	(kg/m^3)	(kg/m³)	(kg/m^3)	(-)	(MPa)	(%)	(kg/m^2)
M25	230	0	0	0,84	24,5	16,2	5,00
M25CV	195	48	0	0,77	23,5	15,7	4,02
M30CV	223	95	0	0,52	48,5	12,6	2,29
M50	410	0	0	0,48	55,5	14,4	3,75
M50CV	325	79	0	0,45	53,0	14,1	2,72
M75	461	0	0	0,32	75,0	11,5	1,29
M75FS	360	0	22	0,36	85,5	10	0,76
M100FS	377	0	38	0,30	109	8,4	0,58
M120FS	470	0	57	0,23	127,5	7,4	0,44

Tab. 4.5Composition et propriétés des différents bétons BHP-2000 (Baroghel-Bouny et al.,
2002).

Où : CV est la teneur en cendres volantes, FS la teneur en fumées de silice, $f_{cm,28}$ la résistance à la compression mesurée à 28 jours, φ la porosité accessible à l'eau après conservation dans l'eau pendant 28 jours et C_a le coefficient d'absorption capillaire mesuré à 24h après conservation dans l'eau pendant 28 jours.

4.3.2. ($C_{s,\Delta x}$) à la profondeur Δx

4.3.2.1. Analyse des profils en chlorures totaux des BHP-2000

La Fig. 4.7 montre un exemple des profils de chlorures analysés pour 10 ans d'exposition au site de marnage de La Rochelle. Les concentrations correspondent à une mesure unique moyennée sur un intervalle de 0-5mm.



Fig. 4.7 Profils de concentrations en chlorures totaux correspondant aux bétons BHP-2000 exposés en zone de marnage pendant 10 ans.

Les Fig. 4.8 et 4.9 montrent les résultats de l'évolution de la concentration $C_{s,\Delta x}$ après 2, 4, 10 et 19 ans d'exposition aux deux environnements décrits précedemment. $C_{s,\Delta x}$ correspond à la valeur maximale de la concentration en ions chlorure observée sur les profils expérimentaux. Pour tenir compte des incertitudes de l'exploitation des profils de chlorures (données collectées sur des figures en utilisant un logiciel de traitement d'image « Engauge Digitize »), nous avons défini une barre d'erreur (cf. Fig. 4.8 et 4.9) sur les concentrations maximales en chlorures de 0,02 à 0,04g/100g de béton qui est convertie en % de masse de liant suivant la composition de chaque béton (Baroghel-Bouny et al., 2013).

Premièrement, on observe une augmentation de $C_{s,\Delta x}$ dans le temps entre 2 et 19 ans d'expositions pour la majorité des bétons.

Deuxièmement, l'évolution de $C_{s,\Delta x}$ pour les deux environnements dépend du matériau lui-même : sa composition (type de liant, rapport E/L) et des propriétés de transfert / microstructure qui en résultent (voir Tab 4.5 pour les proprietés correspondant à chaque béton).

Troisièmement, pour une même composition de matériaux, on remarque que la concentration $C_{s,\Delta x}$ est liée à l'environnement d'exposition. Elle varie de 0,5 à 4,8% pour le site de La Rochelle (zone de marnage) et de 0,1 à 2 % pour le site de Maurienne (exposé aux sels de déglaçage). Par exemple,

la concentration maximale en chlorures totaux pour le béton M50CV, à 19 ans d'exposition, est de 2,7% pour le site de La Rochelle et de 0,6% pour le site de Maurienne. Cet écart peut s'expliquer par les cycles d'exposition qui sont différents pour les deux environnements : permanents pour le site de La Rochelle (cycle de marnage naturel de 6h-6h) et salage dépendant des périodes de neige dans l'année (< 6 mois) pour le site de Maurienne.



Fig. 4.8 La concentration en chlorures totaux à la profondeur Δx à 2, 4, 10 et 19 ans pour les bétons BHP-2000 en zone de marnage à La Rochelle.



Fig. 4.9 La concentration en chlorures totaux à la profondeur Δx à 2, 4, 10 et 19 ans pour les bétons BHP-2000 exposés aux sels de déverglaçage à site de Maurienne.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur l'analyse des données en zone de marnage à La Rochelle pour lesquelles les concentrations sont bien plus élevées et présentent donc un risque plus élevé de la corrosion des aciers.

Nous observons un taux d'augmentation ainsi que des concentrations de $C_{s,\Delta x}$ élevés pour les bétons à base de fumée de silice. Par exemple, entre 2 et 19 ans d'exposition, le $C_{s,\Delta x}$ a augmenté de plus de 200% pour les bétons M75FS et M100FS. Cette concentration a augmenté de 400% pour le M120FS.

Cette tendance est moins accentuée pour les bétons à base de cendres volantes : M50CV, M30CV et M25CV. Pour ces bétons, la concentration en ions chlorure entre 2 et 19 ans a augmenté au maximum de 55%.

Il en résulte que le transport des ions chlorure dépend fortement de la microstructure du béton et de ses additions. Dans le cas des bétons denses (faible porosité) : les chlorures ont tendance à être bloqués et à s'accumuler à la surface. C'est le cas des bétons à haute performance M75, M75FS, M100FS et M120FS pour lesquels aucune profondeur Δx n'est notée (cf. Fig. 4.15 et 4.16).

Nous remarquons aussi une tendance à la stabilisation de $C_{s,\Delta x}$ dans le temps. C'est ce qui semble être le cas des bétons M25CV, M30CV, M50CV, M75 et M100FS après 10 ans d'exposition, voire 4 ans pour les bétons M50CV, M75 et M100FS. Le (fib Model-Code, 2010) fait l'hypthèse que la durée nécessaire à la stabilisation de $C_{s,\Delta x}$ reste négligeable par rapport à la durée totale de service.

(Luping, 2003; Luping et al., 2014) ont remarqué une stabilisation de la concentration en chlorures au niveau de la surface entre 5 et 10 ans sur des bétons exposés en conditions immergées et de marnage. Leurs résultats sont basés sur différentes formulations de bétons avec ou sans additions en fumées de silice / cendres volantes.

Sur la base des simulations numériques, (Conciatori et al., 2008) ont montré aussi que $C_{s,\Delta x}$ s'est stabilisée pour à partir d'une durée d'exposition de 5 ans. L'étude menée par (Conciatori et al., 2008) a investigué des durées d'exposition allant jusqu'à 25 ans.

4.3.2.2. Définition d'un paramètre d'enrichissement en chlorures (E)

Pour quantifier l'accumulation des ions chlorure à la profondeur Δx , nous proposons de définir un coefficient d'enrichissement E. Il traduit le comportement d'un béton vis-à-vis des phénomènes pouvant être la cause de l'accumulation des chlorures à la profondeur Δx que nous exposons dans les paragraphes suivants. E est défini par la relation (4.7).

$$E = \frac{C_{s,\Delta x}}{C_{sat,0}}$$
 Eq. 4.7

Où : $C_{s,\Delta x}$ [% masse de liant] est la concentration en chlorures totaux à la profondeur Δx et $C_{sat,0}$ [% masse de liant] est la concentration de remplissage de la porosité par l'eau de mer exprimée en chlorures totaux. Ce dernier paramètre est déterminé en additionnant les composantes des concentrations en chlorures libres et liés, respectivement $C_{sat,0}^{f}$ [% masse de liant] et $C_{sat,0}^{b}$ [% masse de liant]. $C_{sat,0}$ est exprimé comme suit :

$$C_{sat,0} = C_{sat,0}^{f} + C_{sat,0}^{b}$$
 Eq. 4.8

 $C_{sat,0}^{f}$ est quantifié suivant l'équation (4.6) et $C_{sat,0}^{b}$ est déterminé à partir d'une isotherme de fixation (voir section 1.2.2.3 du Chapitre 1).

Dans les exploitations qui vont suivre, nous avons supposé une stabilisation de $C_{s,\Delta x}$ après une durée d'exposition de 10 ans. Dans un premier temps, nous avons quantifié $C_{sat,0}^{f}$ due à l'eau de mer pour tous les bétons BHP-2000. La composante de chlorures liés $C_{sat,0}^{b}$ est déterminée en utilisant les isothermes de fixation chimiques des chlorures de chaque béton. Ces isothermes ont été déterminées expérimentalement dans le cadre du projet BHP-2000 (Baroghel-Bouny et al., 2013). Le Tab. 4.6 synthétise les résultats de calcul du $C_{sat,0}$ pour chaque béton.

Un exemple de comparaison de profil de concentration en chlorures totaux et la concentration due à l'eau de mer $C_{sat,0}$ est donné dans la Fig. 4.10.



Fig. 4.10 Mise en lumière de l'enrichissement en chlorures pour le béton M30CV à 10 ans d'exposition en zone de marnage.

Bétons	M_{b}	Cenv	$C^{f}_{sat,0}$	$C^{b}_{sat,0}$	C _{sat,0}
Detons	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(% masse de liant)	(% masse de liant)	(% masse de liant)
M25	230	20	1,41	0,23	1,64
M25CV	243	20	1,29	0,21	1,50
M30CV	318	20	0,79	0,18	0,97
M50	410	20	0,70	0,24	0,94
M50CV	404	20	0,70	0,24	0,94
M75	461	20	0,49	0,17	0,67
M75FS	382	20	0,52	0,18	0,70
M100FS	415	20	0,40	0,14	0,54
M120FS	527	20	0,28	0,10	0,38

Tab. 4.6 Estimation des composantes libre et liée de C_{sat,0} pour chaque béton BHP-2000.

La Fig. 4.11 montre une comparaison de la concentration en chlorures totaux $C_{sat,0}$ avec la concentration en chlorures totaux $C_{s,\Delta x}$ déterminée expérimentalement après 10 ans d'exposition.

La Fig. 4.12 synthétise les coefficients d'enrichissement obtenus pour les bétons BHP-2000.



Fig. 4.11 Comparaison entre la concentration calculée en chlorures totaux $C_{sat,0}$ et la concentration en chlorures totaux $C_{S,\Delta x}$ après 10 ans d'exposition en zone de marnage correspondant à la classe d'exposition XS3 - (NF EN 206+A1, 2016).



Fig. 4.12 Coefficients d'enrichissement obtenus après 10 ans d'exposition en zone de marnage correspondant à la classe d'exposition XS3 - (NF EN 206+A1, 2016).

Les résultats confirment la forte accumulation d'ions chlorure à la profondeur Δx pour les bétons à haute performance: des indices d'enrichissement plus importants sont observés pour les bétons, M75, M75FS, M100FS et M120FS. Ces coefficients varient de 4,7 à 6,9. C'est-à-dire que la concentration en chlorures totaux à la profondeur Δx pour les BHP est, à minima, 4 fois plus élevée que C_{sat,0} la concentration due aux chlorures de l'eau de mer ! Ces résultats sont en accord avec ceux de (Nagataki et al., 1993) qui ont observé des concentrations en chlorures libres élevées dans la solution porale du béton par rapport aux concentrations d'exposition en conditions immergées.

Les coefficients d'enrichissement pour les autres bétons varient de 1,4 à 2,3. Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif de la composition du béton sur la concentration en ions chlorure à la surface ou à la profondeur Δx .

Ces résultats remettent en cause l'approche du (fib Model-Code, 2010) qui suppose que la concentration de saturation en chlorures dans le béton ne dépasse pas la concentration dans l'eau de mer, i.e $C_{S,\Delta x} = C_{sat,0}$. Autrement dit, le (fib Model-Code, 2010) suppose que le coefficient d'enrichissement E = 1.

L'enrichissement en chlorures à la profondeur Δx peut être attribué à différents phénomènes qui peuvent coexister :

- Les cycles d'humidification séchage : plusieurs travaux de la littérature ont montré que les cycles d'humidification séchage accélèrent le transport des ions chlorure dans le béton par absorption capillaire (Hong et al., 1999; Sleiman et al., 2009, 2012; Chang et al., 2017; Sun et al., 2018). (Song et al., 2014) ont observé également un pic de concentration dans le matériau dans des conditions immergées. Par conséquent, les cycles de marnage ne peuvent pas être les seuls facteurs contribuant à ce phénomène ;
- La double couche électrique : (Hu et al., 2018) ont démontré un enrichissement en chlorures dans conditions saturées en mesurant le potentiel zêta et l'indice de concentration en chlorures de la pâte de ciment durcie, qu'ils définissent comme le rapport entre la concentration en chlorures dans la porosité et celle de la solution de trempage. Ce phénomène de double couche électrique a été également modélisé au LaSIE par (Amiri et al., 2001a, 2001b) ; (Friedmann et al., 2008a, 2008b) et (Bourbatache et al., 2012a, 2012b).
- La dégradation chimique du béton à la surface d'exposition: les premiers millimètres de la surface du béton sont différents de la composition du béton de cœur (Andrade et al., 1997, 2015; Soive et al., 2018). Ceci peut accentuer la diffusion d'ions chlorure sur cette partie de l'enrobage ;
- La carbonatation : plusieurs études expérimentales ont montré que la carbonatation du béton provoque la libération des chlorures liés dans la phase liquide. Ceci est dû à la décomposition des sels de Friedel du gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) (Goñi et al., 2003; Easterbrook et al., 2015). La solubilité du sel de Friedel augmente avec le degré de carbonatation du béton (Suryavanshi et al., 1996) ;
- Enfin, (Bamforth, 1994) note que les chlorures peuvent être rincés de la surface du béton par la pluie.

4.3.2.3. Modèle de prédiction du coefficient d'enrichissement E

Dans une démarche d'approche performantielle, nous étudions la possibilité de quantifier le coefficient d'enrichissement E en fonction d'indicateurs de durabilité. Nous examinons une possible corrélation de E avec la porosité à l'eau : des coefficients élevés sont globalement notés pour les bétons à faible porosité.

La porosité à l'eau est considérée comme un indicateur de durabilité global. Différents auteurs le corrèlent à des propriétés de transfert du béton (Papadakis, 1991; Thiery, 2005; Aït-Mokhtar et al., 2006; Hamami et al., 2012).

La Fig. 4.13 montre la corrélation entre E et la porosité φ , pour les bétons étudiés pour 10 ans d'exposition. Les résultats montrent une diminution nette du coefficient d'enrichissement E en fonction de la porosité de l'eau φ . Les résultats sont portés par la formule (4.9) où E est exprimé en fonction de la porosité de l'eau φ .



Fig. 4.13 Corrélation entre le coefficient d'enrichissement E et la porosité à l'eau φ, pour les bétons BHP-2000 exposés en zone de marnage pendant 10 ans – classe d'exposition XS3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

$$E = A. \varphi + B$$
 Eq. 4.9

Où : φ [%] est la porosité de l'eau, α et β [-] sont les constantes de corrélation, leur détermination est basée sur les résultats obtenus sur les bétons BHP-2000 exposés pendant 10 ans : A = -0,62 et B = 11,11.

Cette corrélation est confrontée à d'autres données provenant d'un retour d'expérience sur des ouvrages exposés à long terme en conditions XS3 :

- Le mur test du Pont Rion-Antirion exposé pendant 9,75 ans (PERFDUB, 2018a) correspondant à une formulation de béton avec les caractéristiques suivantes : <u>CEM III/A 42.5 PM ES (60-65 % de laitier)</u>
 - Dosage en ciment 420 kg/m³;
 - $E_{eff}/C = 0,39$;
 - Classe de résistance C45/55.
- Caissons du Pont Vasco de Gamma exposés pendant 17,45 ans (PERFDUB, 2018b) correspondant à 2 formulations avec les caractéristiques suivantes :

81,8 % CEM I 42.5 PM + 18,2% Cendres Volantes

- Dosage en CEM I : 460 kg/m^3 ;
- Dosage en Cendres Volantes : 80 kg/m³;
- $E_{eff}/L = 0,34.$
- CEM IV 32.5 CIMPOR
- Dosage en ciment : 430 kg/m^3 ;
- $E_{eff}/C = 0,34.$

Cette corrélation est également confrontée aux résultats à 19 ans des bétons BHP-2000.

Les résultats de la Fig. 4.14 montrent, de la même manière, une diminution du coefficient d'enrichissement E en fonction de la porosité de l'eau φ . Les durées d'exposition exploitées plus la gamme de liants présentée dans les Fig. 4.13 et 4.14 (béton ordinaires et BHP à base du CEM I, CEM III/A et CEM IV avec ou sans substitutions en cendres volantes / fumées de silice) est suffisamment large pour donner du poids à la formule (4.9).



Fig. 4.14 Confrontation de la corrélation entre le coefficient d'enrichissement E et la porosité à l'eau φ à des résultats sur le Pont Rion-Antirion (PERFDUB, 2018a), le Pont Vasco de Gamma (PERFDUB, 2018b) et les résultats à 19 ans pour les BHP-2000.

La prédiction du coefficient d'enrichissement par la formule (4.9) permet par conséquence de prédire la concentration en chlorures totaux $C_{s,\Delta x}$ en utilisant l'équation (4.10) dans les environnements XS3.

$$C_{s,\Delta x} = E. C_{sat,0}$$
 Eq. 4.10

4.3.3. Profondeur (Δx) correspondant à la concentration maximale en chlorures

4.3.3.1. Analyse des profils de chlorures de BHP-2000

Sur la base des bétons BHP-2000, Δx est déterminé à partir des profils expérimentaux de concentration en chlorures totaux à 2, 4, 10 et 19 ans. Δx correspond à la profondeur pour laquelle la concentration en chlorures totaux est maximale, un exemple est donné à la Fig. 1.12 du Chapitre 1. Cette démarche est appliquée sur les profils en chlorures à 2, 4, 10 et 19 ans (cf. Fig. 4.7 de ce chapitre pour les profils à 10 ans).

Les Fig. 4.15 et 4.16 montrent les résultats de l'évolution de la profondeur Δx après 2, 4, 10 et 19 ans d'exposition pour les deux environnements étudiés, respectivement en zone de marnage à La Rochelle et en zone exposée aux sels de déverglaçage à Maurienne.

Entre deux et 19 ans d'exposition, il y a une augmentation de Δx . Cette augmentation est très accentuée entre 10 et 19 ans pour les bétons exposés en zone de marnage.

De plus, les résultats montrent que Δx dépend des propriétés du matériau. Les bétons ayant les porosités les plus élevées (M25CV, M25, M25, M50CV et M50) présentent de grandes profondeurs Δx , qui peuvent dépasser 10 mm (M25, M25CV et M30CV). Des valeurs inférieures à 2,5 mm sont observées pour les bétons dont la porosité est inférieure à 11,5% (cf. Tab 4.7). C'est le cas des bétons M75, M75FS, M100FS et M120FS. Ces bétons ont également un faible coefficient d'absorption capillaire (cf. Tab. 4.5), ce qui explique les valeurs faibles de Δx observées expérimentalement.

Pour une durée d'exposition inférieure à 10 ans, l'ordre de grandeur de la profondeur Δx pour un même béton exposé aux deux environnements est d'un écart non négligeable. Par exemple, pour le béton M25 (CEM I 52,5 PM – E/C = 0,84) à 10 ans d'exposition, Δx est mesurée à 22 mm sur le site de Maurienne et à 8 mm sur le site de La Rochelle (cf. Fig 4.15 et Fig. 4.16). A 19 ans d'exposition, cet écart est réduit. Les valeurs de Δx pour les deux environnements sont relativement plus proches. Par exemple, on retrouve une profondeur de convection qui avoisine 27mm pour le béton M25CV, 20 mm pour le M25, 10 à 17,5mm pour les bétons M50 et M50CV et toujours des valeurs négligeables pour les bétons M75, M75FS, M100FS et M120FS.



Fig. 4.15 Profondeurs Δx pour les bétons BHP 2000 en zone de marnage au site de La Rochelle – XS3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).



Fig. 4.16 Profondeurs Δx pour les bétons BHP 2000 exposés aux sels de déverglaçage au de Maurienne - XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

Ce pic de concentration en chlorures à la profondeur Δx peut être attribué à plusieurs raisons :

- Cycles d'humidification / séchage : (Tahlaiti, 2010; Song et al., 2014) ont testé des échantillons sous des cycles d'humidification séchage avec différents ratios temporels de séchage et d'humidification. Ils ont montré que plus la durée de séchage est élevée, plus la profondeur de la zone est élevée ;
- Dégradation chimique du béton à la surface : Ceci peut accentuer la diffusion d'ions chlorure sur cette partie d'enrobage et engendre un pic de concentration (Andrade et al., 1997, 2015; Soive et al., 2018);
- La compétition entre hydratation et séchage à jeune âge ainsi que la carbonatation peuvent aussi contribuer à l'apparition de ce pic de concentration.

4.3.3.2. Modèle empirique pour la profondeur Δx

Nous proposons un modèle empirique basé sur une approche performantielle qui prend en considération les propriétés du matériau ainsi que les conditions d'environnement. Le modèle est construit sur la base des résultats de BHP-2000 à 19 ans, ensuite validé sur d'autres données de la littérature de bétons exposés à long terme (Lindvall, 2003; Baroghel-Bouny et al., 2013; Moradllo et al., 2018; PERFDUB, 2018a, 2018b; Wang et al., 2018; Gao et al., 2019).

Ainsi, Δx est exprimé en fonction de 2 paramètres, un pour les propriétés du matériau (porosité à l'eau) et un autre pour les conditions d'environnement (Δx_0) :

$$\Delta x = m. \left(\frac{\varphi}{\varphi_s}\right)^n \Delta x_0$$
 Eq. 4.11

Où : φ [%] est la porosité à l'eau du matériau, φ_s [%] est la valeur seuil de porosité à l'eau en dessous de laquelle aucune profondeur Δx n'est observée ($\varphi_s = 11,5\%$) (cf. Tab. 4.7), Δx_0 est une valeur référence de la profondeur Δx fixée à 10 mm pour les classes d'exposition XS3 et XD3. Cette valeur est choisie pour rester en adéquation avec les valeurs recommandées par le modèle *fib*. Dans notre cas, la valeur de Δx_0 correspond à un matériau avec une porosité $\varphi = 13,37\%$ (cf. Fig 4.17 et Fig. 4.18). L'originalité de la formule (4.11) est de transférer la valeur de Δx_0 à des matériaux avec des propriétés différentes, m et n[-] sont des constantes de régression fixées à n = 5 et m = 0,47. Elles sont calibrées pour deux environnements distincts, à savoir une zone de marnage (La Rochelle, France) et un site exposé aux sels de déverglaçage (Maurienne, France).

Bétons	Porosité à l'eau φ (%)	Profondeur Δx à 19 ans (mm)		
		Site de La Rochelle	Site de Maurienne	
M25	16,2	20	17,7	
M25CV	15,7	30,1	27	
M30CV	12,6	22,5	16	
M50	14,4	9,7	17,5	
M50CV	14,1	12,5	9	
M75	11,5	1	-	
M75FS	10	1	1	
M100FS	8,4	1	1	
M120FS	7,4	1	1	

Tab. 4.7 Valeurs de la profondeur Δx à 19 ans correspondant aux bétons BHP-2000.

Les Fig. 4.17 et 4.18 montrent une nette augmentation de la profondeur de la zone de convection avec la porosité à l'eau du béton pour les classes d'exposition XS3 et XD3.

Le modèle empirique (4.11) est confronté à d'autres données provenant d'un retour d'expérience sur des ouvrages exposés à long terme en conditions XS3 et XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

En conditions de marnage - XS3 :

- 4 bétons : 95% CEM I + 5% fumées de silice (E/L = 0,35 ; 0,40 ; 0,45 et 0,50) pendant 60 mois d'exposition (Moradllo et al., 2018) ;
- 4 bétons : 92.5% CEM I + 7,5% fumées de silice (E/L = 0,35 ; 0,40 ; 0,45 et 0,50) pendant 60 mois d'exposition (Moradllo et al., 2018) ;
- 4 bétons : 90% CEM I + 10% fumées de silice (E/L = 0,35 ; 0,40 ; 0,45 et 0,50) pendant 60 mois d'exposition (Moradllo et al., 2018) ;
- 4 bétons : 87,5% CEM I + 12,5% fumées de silice (E/L = 0,35 ; 0,40 ; 0,45 et 0,50) pendant 60 mois d'exposition (Moradllo et al., 2018) ;
- 1 béton : CEM I avec E/C = 0,45 pendant 780 jours d'exposition (Gao et al., 2019) ;
- 1 béton : CEM I avec un E/C = 0,40 pendant 480 jours d'exposition (Wang et al., 2018) ;
- 1 mortier : CEM I avec un E/C = 0,40 pendant 600 jours d'exposition (Wang et al., 2018) ;
- 1 béton : CEM III/A 42.5 PM ES (60-65 % de laitier) avec un E/C = 0,39 (Pont Rion-Antirion) pendant 9,75 ans d'exposition (PERFDUB, 2018a).



Fig. 4.17 Profondeur Δx en fonction de la porosité à l'eau pour une large gamme de bétons (Lindvall, 2003; Baroghel-Bouny et al., 2013; Moradllo et al., 2018; Wang et al., 2018; PERFDUB, 2018a; Gao et al., 2019) exposés en conditions de marnage – XS3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

En conditions d'exposition aux sels de déverglaçage - XD3 :

 4 bétons : CEM I avec un rapport un E/C approximatif de 0,45-0,50 et un dosage en ciment qui varie entre 300 et 360 kg/m³ pendant 27 à 30 ans d'exposition (Lindvall, 2003).



Fig. 4.18 Profondeur Δx en fonction de la porosité à l'eau pour une large gamme de bétons (Lindvall, 2003; Baroghel-Bouny et al., 2013) exposés aux sels de déverglaçage - XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

4.3.4. Coefficient de diffusion moyenné (D_m)

4.3.4.1. Correction de l'expression mathématique du modèle fib

L'expression utilisée par le modèle *fib* de la solution analytique de la « $2^{\text{ème}}$ loi de Fick » suppose un coefficient de diffusion apparent D_{app} constant dans la résolution de l'Eq (4.12).

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \text{ avec } (D_{app} = \text{constant})$$
 Eq. 4.12

Avec : C(x,t) [% masse de liant] la concentration en chlorures à une profondeur x et une durée d'exposition t.

Cependant, l'expression du modèle (fib Model-Code, 2010) (Eq. (1.50) du Chapitre 1), ce qui ne respecte pas l'hypothèse de D_{app} constant dans la mesure où il introduit un coefficient de diffusion variable au cours du temps dans son expression (cf. section 1.4.2.3 du Chapitre 1). Ce qui n'est mathématiquement pas correct (Poulsen, 1993). Pour résoudre l'Eq (4.12) avec un coefficient de diffusion D_{app} variable, il faut définir un changement de variable I(t), de la manière suivante :

$$D_{app}(t) = \frac{dI(t)}{dt}$$
 Eq. 4.13

Donc :

$$dI(t) = D_{app}(t) dt Eq. 4.14$$

L'équation de la 2^{eme} loi de Fick (4.12) devient :

$$\frac{\partial C_{(x,I)}}{\partial I} = \frac{\partial^2 C_{(x,I)}}{\partial x^2}$$
 Eq. 4.15

Cette équation correspond à la 2^{ime} loi de Fick, avec un profil C = C(x,I). En tenant compte des conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C(x, I(t = 0)) = C_0$$

 $C(x = \Delta x, I(t)) = C_{s, \text{ pour } t > 0}$ Eq. 4.16

La solution de l'équation (4.15), s'écrit, de la même manière que la solution analytique de la deuxième loi de Fick, en introduisant la fonction erreur « erf » (Crank, 1979) :

$$C(x, I) = C_0 + (C_{S,\Delta x} - C_0) \left[1 - erf\left(\frac{x - \Delta x}{2 \cdot \sqrt{I(t) \cdot 1}}\right) \right]$$
 Eq. 4.17

Avec :

$$I(t) = \int_0^t D_{app}(\tau) d\tau \qquad \text{Eq. 4.18}$$

On définit le coefficient de diffusion moyenné D_m comme suit :

$$D_m(t) = \frac{1}{t} \int_0^t D_{app}(\tau) d\tau = \frac{1}{t} I(t)$$
 Eq. 4.19

Avec : t [s] durée d'exposition et τ [s] variable temporelle d'intégration.

On peut donc écrire :

$$I(t) = t. D_m(t)$$
 Eq. 4.20

L'équation (4.17) devient :

$$C(x,t) = C_0 + \left(C_{S,\Delta x} - C_0\right) \left[1 - erf\left(\frac{x - \Delta x}{2 \cdot \sqrt{D_m(t) \cdot t}}\right)\right]$$
 Eq. 4.21

L'expression de l'Eq. (1.50) du Chapitre 1 garde la même forme mais en introduisant un coefficient de diffusion apparent moyenné D_m qui est défini sur l'Eq. (4.19) au lieu d'un coefficient de diffusion $D_{app}(t)$ (Eq. (4.21)).

La Fig. 4.19 illustre la différence entre les équations (4.19) et (4.22) pour une durée d'exposition donnée t.



Fig. 4.19 Comparaison entre le coefficient de diffusion moyenné $D_m(t)$ et le coefficient de diffusion apparent $D_{app}(t)$ pour une durée d'exposition donnée.

Cette approche présente plus de sécurité (D_m>D_{app}), comme le montre la Fig. 4.18.

L'expression du coefficient de diffusion apparent instantané D_{app} proposée par le (fib Model-Code, 2010) est :

$$D_{app}(t) = k_e \cdot k_t \cdot D_{RCM}(t_0) \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 4.22

Où : avec : k_e [-], $k_t = 1$ [-] des paramètres prenant en compte, respectivement, l'effet la température et des conditions d'essai (cf. section 1.4.2.3 du Chapitre 1), t_0 [s] un temps de référence pour la mesure du coefficient de migrations d'ions chlorure $D_{RCM,0}$ [m²/s] et α [-] l'ageing factor.

Dans le cas où l'exposition aux chlorures commence à t = 0, le coefficient de diffusion apparent moyenné D_m est exprimé comme suit :

$$D_m(t) = \frac{1}{t} \int_0^t D_{app}(\tau) d\tau = \frac{k_e \cdot k_t \cdot D_{RCM}(t_0)}{1 - \alpha} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\alpha}$$
 Eq. 4.23

Nous avons procédé à une analyse de sensibilité sur le modèle (4.21) introduisant le coefficient de diffusion moyenné D_m . Nous avons gardé les mêmes variations des donnés d'entrée définies sur le Tab. 4.1. La barre d'erreur est définie par la variation de la valeur l'enrobage minimal de durabilité

considérée entre 45mm et 55mm (45mm pour les classes d'exposition XS1/XD1, 50mm pour XS2/XD2 et 55mm pour XS3/XD3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016)) pour une durée d'exposition de 100 ans (classe structurale S6 selon la norme (NF EN 1992 1-1)).

Les résultats de l'analyse de sensibilité (Fig. 4.20) montrent que l'utilisation d'un coefficient de diffusion moyenné D_m fait diminuer la sensibilité du modèle à l'ageing factor α . L'indice de Sobol global correspondant à l'ageing factor α chute de 44,5% (résultat sur la Fig. 4.1 dans la section 4.2.2 obtenu en utilisant un D_{app}) à 22,4%. Ceci permet de réduire considérablement la sensibilité du modèle à l'ageing factor qui était le paramètre le plus prépondérant du (fib Model-Code, 2010). Ceci a une conséquence directe sur la durée de service des ouvrages (cf. section 4.3.4.2).



Fig. 4.20 Résultats de l'analyse de sensibilité par la méthode de Sobol sur le modèle *fib* en utilisant un coefficient de diffusion moyenné D_m .

4.3.4.2. Plafonnement du coefficient de diffusion apparent instantané D_{app}

Plusieurs travaux de recherche (Luping, 2003; LIFE-365, 2008; Ehlen et al., 2009; Linger et al., 2012; Luping et al., 2014; Luna et al., 2018) ont montré que le coefficient de diffusion apparent instantané se stabilise au bout d'une certaine durée d'exposition qu'on appellera dans la suite t_{th}. Dans la littérature, différentes durées sont relatées : (Luping, 2003; Luping et al., 2014) trouvent pour différents bétons (CEM I avec ou sans substitution en fumées de silice et cendres volantes avec un E/L qui varie entre 0,30 et 0,40) que t_{th} varie entre 5 jusqu'à 10 ans, (LIFE-365, 2008; Ehlen et al., 2009) préconise une durée de stabilisation de 25 ans d'exposition. Un retour d'expérience sur le Pont Rion-Antirion et le Pont Vasco de Gamma exposés dans des conditions XS3 d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016), montre une stabilisation du coefficient de diffusion apparent instantané entre 5 et 10 ans d'exposition pour le Pont Rion-Antirion (béton à base de CEM III/A avec un E/C = 0,39) et une stabilisation entre 5 et 10 ans pour le Pont Vasco de Gamma (béton à base de CEM IV un E/C = 0,34) (Linger et al., 2012; PERFDUB, 2018a, 2018b).

La définition d'une durée de stabilisation t_{th} induit l'utilisation d'une nouvelle expression empirique du coefficient de diffusion moyenné.

On peut adopter la démarche suivante :

- ✓ si t < t_{th} : $D_m(t)$ est défini par Eq. (4.23);
- ✓ si t > t_{th}. Dans ce cas D_{app} (t > t_{th}) = D_{app} (t_{th}) = constante. $D_m(t)$ sera exprimé de la façon suivante :

$$D_{m}(t) = \frac{1}{t} \left[\int_{0}^{t_{th}} D_{app}(\tau) d\tau + \int_{t_{th}}^{t} D_{app}(\tau) d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{t} \left[\int_{0}^{t_{th}} D_{app}(\tau) d\tau + \int_{t_{th}}^{t} D_{app}(t_{th}) d\tau \right]$$

$$= \frac{k_{e} \cdot k_{t} \cdot D_{RCM}(t_{0})}{1 - \alpha} \left(\frac{t_{0}}{t_{th}} \right)^{\alpha} \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot t + \alpha \cdot t_{th}}{t} \right]$$

Eq. 4.24

Dans les deux situations, D_m est dépendant du temps et tend à diminuer. Fig. 4.21 montre un exemple de calcul du coefficient de diffusion apparent moyenné avec et sans définition d'une valeur seuil pour D_{app} à t = t_{th}, ainsi que leur comparaison au coefficient de diffusion D_{app} selon le modèle *fib*.

La Fig. 4.22 montre un calcul de concentration en chlorures à la surface d'une armature située à 75mm de la paroi exposée. Le cas de figure simulé correspond au mur test du Pont Rion-Antirion qui est exposé en conditions de marnage. Les caractéristiques de l'élément sont les suivantes :

✓ CEM III/A 42.5 PM ES ;

✓
$$E/C = 0,39$$
;

✓ $D_{RCM,0} = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (mesuré à t₀ = 28 jours).

La concentration en chlorures à la surface de l'armature est calculée pour les 3 cas suivants :

- ✓ D_{app} instantané comme défini dans le Model-Code *fib* (Eq. (4.22));
- ✓ D_m sans définir un seuil pour D_{app} (Eq. (4.23));
- ✓ D_m avec un seuil pour D_{app} à 10 ans d'exposition (Eq. (4.24)).

Dans ces calculs, nous supposons une concentration en chlorures totaux pour l'amorçage de la corrosion de $Cc_{rit} = 0,6\%$ de masse de liant (Gehlen, 2000) (cf. section 1.2.4 du Chapitre 1).

Le calcul des profils en chlorures totaux est fait suivant l'équation (1.50) du Chapitre 1 (quand $D_{app}(t)$ est utilisé) et l'équation (4.21) (quand $D_m(t)$ est utilisé).

$$C(x,0) = C_0$$

$$C(x = \Delta x, t) = C_{s,\Delta x} \text{ pour } t > 0$$
Eq. 4.25

 $O\hat{u}$:

- ✓ $C_0 = 0,1\%$ de ma masse de liant ;
- $\checkmark \Delta x = 4,12 \text{ mm};$
- ✓ $C_{s, \Delta x} = 5,03\%$ de la masse de liant.

L'enrobage nominal utilisé dans le projet, et simulé ci-dessous, est de 75mm (valeur sécuritaire).

La Fig. 4.22 montre que la durée d'initiation de la corrosion prédite en utilisant le coefficient de diffusion moyenné D_m sans définir un plafonnement sur D_{app} est de 160 ans. Si un plafonnement de D_{app} après t = t_{th} = 10 ans est considéré cette durée chute à 110 ans. Une différence de 50 ans est notée.

Cette différence est encore plus prononcée si un coefficient de diffusion apparent instantané D_{app} (comme défini par le modèle *fib*) est utilisé. Dans ce cas la durée d'initiation de corrosion prédite est de 219 ans. Le modèle *fib* surestime énormément la durée d'initiation de corrosion. Par conséquent, l'utilisation d'un coefficient de diffusion moyenné avec un plafonnement à 10 ans s'avère plus sécuritaire.



Fig. 4.21 Evolution des coefficients de diffusion apparent instantané D_{app} et du coefficient de diffusion moyennée D_m avec et sans définition d'une valeur seuil sur D_{app} à une durée d'exposition $t_{th} = 10$ ans.



Fig. 4.22 Concentrations en chlorures totaux à la surface de l'armature placée à 75mm de profondeur. Comparaison de résultats en utilisant un coefficient de diffusion apparent instantané D_{app} versus un coefficient de diffusion moyenné D_m avec ou sans définition d'un plafonnement sur D_{app} après 10 d'exposition.

Si nous analysons les concentrations en chlorures totaux à l'endroit de l'armature (Fig. 4.22), l'écart entre les trois cas simulés augmente fortement avec la durée d'exposition.

4.4. Comparaison des prédictions du modèle développé et du modèle *fib*

Nous comparons ici les prédictions du modèle développé et le modèle *fib* à des profils de chlorures totaux expérimentaux sur les BHP-2000 à 10 et 19 ans d'exposition. Les calculs ont été effectués pour un environnement en zone de marnage, correspondant à une classe d'exposition XS3 d'après la norme (NF EN 206–1, 2014). On rappelle ci-après les spécificités des deux modèles :

Mode opératoire du modèle développé

En prenant en considération les améliorations présentées dans la section 4.3 de ce chapitre. Nous définissons le mode opératoire suivant :



Fig. 4.23 Mode opératoire du modèle développé de transfert des ions chlorure.

Dans ce cas :

- ✓ La concentration maximale dans le béton $C_{s,\Delta x}$ est contrôlée par le coefficient d'enrichissement E et la concentration en chlorures due à l'eau de mer $C_{sat,0}$ (cf. les sections 4.3.2.2 et 4.3.2.3);
- ✓ C^b_{sat,0} est déterminée en utilisant les isothermes de fixation chimiques des chlorures de chaque béton (cf. section 1.2.2.3 du Chapitre 1);
- ✓ la profondeur Δx est prédite en fonction des propriétés du matériau et l'environnement d'exposition (cf. section 4.3.3);
- Le coefficient de diffusion apparent considéré est un coefficient de diffusion moyenné (cf. section 4.3.4);
- ✓ L'ageing factor est estimé par une formule empirique proposée par le modèle (LIFE-365, 2008). Elle permet de calculer l'ageing factor en fonction du pourcentage de substitution en cendres volantes (CV) et laitiers (L) :

$$\alpha = 0.2 + 0.4 \left[\frac{CV}{50} + \frac{L}{70} \right]$$
 Eq. 4.27

Cette relation est valable pour des taux de substitution qui ne dépassent pas 50% de cendres volantes et 70% de laitiers à haut fourneaux ;

Modèle fib :

L'expression du modèle *fib* est la suivante :

$$C(x,t) = C_0 + \left(C_{S,\Delta x} - C_0\right) \left[1 - erf\left(\frac{x - \Delta x}{2 \cdot \sqrt{D_{app}(t) \cdot t}}\right)\right]$$
 Eq. 4.26

Dans ce cas :

- ✓ La concentration maximale en chlorures totaux $C_{s,\Delta x}$ correspond à la concentration de remplissage de la porosité du matériau par les chlorures de l'eau de mer $C_{sat,0}$. Aucun enrichissement n'est considéré (cf. section 4.2.3.1 de ce chapitre) ;
- ✓ Le coefficient de diffusion apparent D_{app} est variable et est estimé par l'Eq. (4.22) ;
- ✓ La profondeur Δx est une valeur forfaitaire de 10mm qui est indépendante du type de matériau (recommandation *fib* pour la classe d'exposition XS3, cf. section 4.2.3.3 de ce chapitre);
- ✓ La valeur de l'ageing factor est estimé suivant les recommandations *fib* (Gehlen et al., 2015; Schießl et al., 2006) (valeurs tabulées);

Les paramètres : C_0 [% masse de liant] concentration initiale de chlorures dans le béton et $D_{RCM,0}$ [m²/s] coefficient de migration des ions chlorure mesuré à une durée référence t₀, T_{real} [K] température ambiante et C_{env} [kg/m³ de solution] concentration de chlorures de l'eau de mer simulés sont identiques pour les deux modèles :

- ✓ Les coefficients de migrations des ions chlorurent D_{RCM,0} sont mesurés expérimentalement à 28 jours (mesure unique pour chaque béton) ;
- ✓ La valeur de C_0 est estimée par les fiches techniques du liant ;
- ✓ La température considérée correspond à la température annuelle moyenne à La Rochelle qui est de 13,5 °C (Baroghel-Bouny et al., 2013);
- ✓ La concentration de chlorures de l'eau est de $C_{env} = 20g/L = 20 \text{ kg/m}^3$ de solution (Baroghel-Bouny et al., 2013).

4.4.1. Béton M25CV (BHP-2000) exposé en XS3

La composition ainsi que les propriétés du béton M25CV sont présentées dans le Tab. 4.1. Le Tab. 4.8 présente les paramètres d'entrée pour le modèle développé ainsi que les paramètres du (fib Model-Code, 2010) en utilisant les recommandations *fib*.

Paramètre	Valeurs modèle développé	Valeurs modèle <i>fib</i>
$\Delta x (mm)$	22,29	10,00
$D_{RCM,0} \left(m^2/s\right)$	9 , 5 10 ⁻¹²	9 , 5 10 ⁻¹²
α (-)	0,3	0,5
$C_{S,\Delta x}$ (% de la masse de liant)	2,68	1,51
C _{sat,0} (% de la masse de liant)	1,51	1,51
$C_{sat,0}^{f}$ (% de la masse de liant)	1,29	1,29
C ^b _{sat,0} (% de la masse de liant)	0,21	0,21
E (-)	1,78	Pas d'enrichissement
T _{real} (K)	286,5	286,5

Tab. 4.8Paramètres d'entrée pour le modèle développé et le modèle *fib* – Béton M25CV exposé
en conditions XS3.

Profil de concentration en chlorures totaux à 10 ans d'exposition



Fig. 4.24 Comparaison du modèle de chlorures développé au profil expérimental de concentration en chlorures totaux à 10 ans d'exposition en conditions de marnage pour le béton M25CV.



Profil de concentration en chlorures totaux à 19 ans d'exposition

Fig. 4.25 Comparaison du modèle de chlorures développé au profil expérimental de concentration en chlorures totaux à 19 ans d'exposition en conditions de marnage pour le béton M25CV.

Les prédictions des profils en chlorures totaux en utilisant le modèle développé donnent de meilleurs résultats que celles du modèle *fib*. Si nous supposons une épaisseur d'enrobage de 50mm, à 10 ans d'exposition, la concentration en chlorures mesurée expérimentalement est de 1.49% de la masse de liant, le modèle développé prédit 1.47% et le modèle *fib* 0,4%. Cette différence est due d'un côté à la sous-estimation par le modèle *fib* de la concentration $C_{S,\Delta x}$ au niveau de Δx (aucun enrichissement n'est supposé) et la sous-estimation de Δx aussi. En effet, la concentration maximale observée sur le profil expérimental est 2,1% (à une profondeur qui avoisine 30mm) ce qui est largement supérieur à celle simulée par le modèle *fib*. Les conséquences de cet écart en termes des valeurs de $C_{S,\Delta x}$ et Δx est illustré sur l'analyse de sensibilité dans la section 2.2 (cf. Fig. 4.4 et Fig. 4.5). D'un autre coté le $D_{app} < D_m$ a une influence directe sur la cinétique de diffusion des ions chlorure. D_m est plus sécuritaire que D_{app} (cf. Fig. 4.21 et Fig. 4.22).

Les résultats à 19 ans montrent la même tendance : une meilleure prédiction du modèle développé et une sous-estimation de la concentration au niveau de l'armature par le modèle *fib*.

4.4.2. Béton M50 (BHP-2000) exposé en XS3

La composition ainsi que les propriétés du béton M50 sont également présentées dans le Tab. 4.1. Le Tab. 4.9 présente les paramètres d'entrée pour le modèle développé ainsi que les paramètres du (fib Model-Code, 2010) en utilisant les recommandations *fib*.

Paramètre	Valeurs modèle développé	Valeurs modèle <i>fib</i>
$\Delta x (mm)$	14,47	10,00
$D_{RCM,0} \left(m^2/s\right)$	8,7 10-12	8,7 10-12
α (-)	0,2	0,3
$C_{S,\Delta x}$ (% de la masse de liant)	2,43	0,94
C _{sat,0} (% de la masse de liant)	0,94	0,94
$C_{sat,0}^{f}$ (% de la masse de liant)	0,70	0,70
C ^b _{sat,0} (% de la masse de liant)	0,24	0,24
Е (-)	2,58	Pas d'enrichissement
$T_{real}(K)$	286,5	286,5

Tab. 4.9Paramètres d'entrée pour le modèle développé et le modèle *fib* – Béton M50 exposé
en conditions XS3.

Profil de concentration en chlorures totaux à 10 ans d'exposition



Fig. 4.26 Comparaison du modèle de chlorures développé au profil expérimental de concentration en chlorures totaux à 10 ans d'exposition en conditions de marnage pour le béton M50.



Profil de concentration en chlorures totaux à 19 ans d'exposition

Fig. 4.27 Comparaison du modèle de chlorures développé au profil expérimental de concentration en chlorures totaux à 19 ans d'exposition en conditions de marnage pour le béton M50.

Le modèle développé prédit plutôt bien les profils en chlorures totaux à 10 et 19 ans d'exposition, avec une surestimation pour le profil à 10 ans. Le modèle *fib* sous-estime les profils en chlorures totaux aux deux échéances. Dans ce cas, c'est dû pratiquement à la sous-estimation de $C_{S,\Delta x}$ et Δx .

Afin d'élargir le champ de nos comparaisons, des simulations sur d'autres bétons sont présentées dans l'Annexe B.

4.5. Confrontation du modèle développé à des données sur ouvrages

Dans cette section, nous présentons une confrontation du modèle développé à des bases de données de la littérature sur des bétons provenant d'ouvrages longuement exposés en conditions XS3. Les deux cas suivants sont étudiés :

- ✓ Mur test du Pont Rion-Antirion (Grèce) exposé pendant 114 mois en conditions XS3 ;
- ✓ Paroi d'un pont situé au Pays-Bas (Mer du nord) exposé pendant 18 ans. Ce béton sera référencé B1-*fib7*6.

4.5.1. Premier cas de figure : Mur test Rion-Antirion

Le cas de figure simulé correspond au mur test du Pont Rion-Antirion qui est exposé en conditions de marnage (XS3) pendant 114 mois. Les caractéristiques de l'élément sont les suivantes :

- \checkmark CEM III/A 42.5 PM ES ;
- ✓ E/C = 0,39;
- ✓ Porosité à l'eau : φ = 11,3%, mesurée à 28j (AFPC-AFREM, 1997) ;
- ✓ Coefficient de migration des ions chlorure : $D_{RCM,0} = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ mesuré à 28 jours ;
- ✓ L'isotherme de fixation correspondante à ce béton a été mesurée.

Le Tab. 4.10 présente les paramètres d'entrée simulés pour la prédiction des profils en chlorures totaux.

Tab. 4.10	Paramètres d'entrée	simulés p	our le	cas du	Mur test	Pont	Rion-Antirion	exposé en
	conditions XS3.							

Paramètre	Valeurs
$\Delta x (mm)$	4,12
$D_{RCM,0} \left(m^2/s\right)$	10-12
α (-)	2 valeurs : 0,45 (estimée par l'équation 4.27) et 0,21 (obtenue par des mesures de coefficients de diffusion)
C _{env} (g/L)	22
$C_{S,\Delta x}$ (% de la masse de liant)	5,03
$C_{sat,0}$ (% de la masse de liant)	1.22
$\mathrm{C}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{sat,0}}$ (% de la masse de liant)	0,59
$\mathrm{C}^{\mathrm{b}}_{\mathrm{sat,0}}$ (% de la masse de liant)	0,63
E (-)	4,10
$T_{real}(K)$	288





Fig. 4.28 Confrontation des prédictions du modèle développé aux profils de concentration des chlorures totaux mesurés expérimentalement sur le Mur test du Pont Rion-Antirion à 9,5 ans d'exposition.

La confrontation des prédictions du modèle aux données expérimentales semble donner de bons résultats et est sécuritaire. L'utilisation d'un ageing factor $\alpha = 0,45$ (estimé par l'équation 4.27) donne une précision meilleure de la prédiction.

4.5.2. Deuxième cas de figure : Béton B1 du Benchmark fib-76

Le cas de figure simulé ici correspond à une paroi de pont situé aux Pays-Bas (Gehlen et al., 2015). La paroi a été exposée pendant 18 ans en conditions XS3. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- ✓ Béton à base de CEM III/B ;
- ✓ E/C = 0,45;
- ✓ Dosage en ciment : 325 kg/m^3 ;
- ✓ Coefficient de migration des ions chlorure : $D_{RCM,0} = 1,9 \ 10^{-12} \ m^2/s$ mesuré à 28 jours ;
- Porosité à l'eau : φ = 12,1%, estimée par la connaissance du dosage en ciment et le rapport eau/ciment.

L'isotherme de fixation correspondant à ce béton a été estimée.

Paramètre	Valeurs
$\Delta x (mm)$	5,18
$D_{RCM,0} \left(m^2/s\right)$	1,9 10 ⁻¹²
α (-)	$0,5 \pm 0,1$
C _{env} (g/L)	20
$C_{S,\Delta x}$ (% de la masse de liant)	3,59
C _{sat,0} (% de la masse de liant)	1,03
$C^{\rm f}_{\rm sat,0}$ (% de la masse de liant)	0,78
C ^b _{sat,0} (% de la masse de liant)	0,25
E (-)	3,48
T _{real} (K)	283

Tab. 4.11Paramètres d'entrée simulés pour le cas du béton B1-*fib*76 (Gehlen et al., 2015) exposé
en conditions XS3.

Profil de concentration en chlorures totaux à 18 ans d'exposition



Fig. 4.29 Confrontation des prédictions du modèle développé aux profils de concentration des chlorures totaux mesurés expérimentalement du béton B1-*fib*76 à 18 ans d'exposition.

La confrontation du modèle aux résultats expérimentaux de profils en chlorures totaux sur le béton B1-fib76 à 18 ans d'exposition donne de bons résultats. L'utilisation d'un ageing factor de $\alpha = 0,40$ est plus sécuritaire.

4.6. Estimation de t_{ini} pour les classes d'exposition XS3 et XS2

Dans cette section, nous nous intéressons à l'estimation des durées d'initiation de corrosion correspondant au béton B17 (CEM III/A 42, E/C = 0,50), du PN PERFDUB, dont la classe d'exposition visée est la classe XS3 (environnement marin en zone de marnage). Cette classe d'exposition est considérée comme la plus sévère d'entre les classes XS selon la norme (NF EN 206+A1, 2016). La composition et les propriétés de ce béton sont données dans le Tab 5.1.

Nous simulons des enrobages correspondants à une classe structurale S6 (durabilité visée de 100 ans). Dans ce cas l'enrobage correspondant à la classe d'exposition XS3 est 55mm et l'enrobage correspondant à la classe XS2 est 50mm.

Les paramètres Δx et $C_{s,\Delta x}$ dépendent des proprietés du matériau et de la classe d'exposition. Dans le cas de la classe d'exposition XS3, Δx est estimé par la formule (4.11) et $C_{s,\Delta x}$ par la formule (4.10). En cas de classe d'exposition XS2, Δx est considéré nul et $C_{s,\Delta x}$ est estimé par un coefficient d'enrichissement différent de celui estimée pour la classe d'exposition XS3.

Sur des travaux en cours, nous avons des résultats préliminaires sur l'enrichissement en chlorures dans les conditions XS2 obtenus sur une vingtaine de bétons exposés jusqu'à 20 ans en conditions immergées (Luping, 2003; Luping et al., 2014). Ces résultats aboutissent à un coefficient d'enrichissement adapté en conditions immergées qui est différent du coefficient d'enrichissement correspondant à la classe d'exposition XS3 (cf. Annexe F). Ceci nous permet de simuler le modèle développé dans ce chapitre en conditions XS2.

Dans les calculs qui suivent, le temps d'initiation de corrosion due aux chlorures (t_{ini}) est défini comme la durée pour laquelle le seuil critique d'amorçage de corrosion C_{crit} est atteint. Comptetenu du non-consensus au niveau de la littérature sur les valeurs de ce seuil (soulevé dans la section 1.2.4 du Chapitre 3), nous avons choisi d'utiliser 2 seuils pour les simulations :

- ✓ un seuil critique exprimé en chlorures totaux de $C_{crit1} = 0,60\%$ (souvent utilisé pour les Benchmark *fib* et plus généralement dans la littérature) ;
- ✓ un seuil défini en chlorures libres de 0,40% (recommandé par la norme (NF EN 206+A1, 2016)) qui sera transformé en chlorures totaux (contrainte du modèle) en utilisant une isotherme de fixation qui dépend du matériau, ce seuil sera noté C_{crit2}.

Les caractéristiques du béton B17 (Mai-Nhu et al., 2019b; Turcry et al., 2019) dont nous faisons usages sont :

- ✓ dosage en ciment $M_b = 350 \text{ kg/m}^3$;
- ✓ porosité à l'eau : φ = 14,3%, mesurée à 28j (AFPC-AFREM, 1997) ;
- ✓ coefficient de migration des ions chlorure : $D_{RCM,0}$ = 3,1 10⁻¹² m²/s mesuré à 28 jours.

L'isotherme de fixation correspondante à ce béton a été estimé par des modèles de littérature.

Les paramètres simulés par le modèle sont présentés dans le Tab. 4.12.

Paramètre	Valeurs
A ()	Pour la classe XS3 : $\Delta x = 13,38$ mm
Δx (mm)	Pour la classe XS2 : $\Delta x = 0$ mm
$\mathrm{D}_{\mathrm{RCM},0}(\mathrm{m}^2/\mathrm{s})$	3,1 10 ⁻¹²
α (-)	0,6 (valeur estimée par l'équation 4.27)
E()	Pour la classe $XS3 : E = 2,24$
E (-)	Pour la classe $XS2 : E = 4,4$
	Pour la classe XS3 : $C_{S,\Delta x} = 2,45\%$
$C_{S,\Delta x}$ (70 de la masse de ham)	Pour la classe XS2 : $C_{S,\Delta x} = 4,4\%$
C _{env} (g/L)	20
C _{sat,0} (% de la masse de liant)	1,09
$\mathrm{C}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{sat,0}}$ (% de la masse de liant)	0,82
C ^b _{sat,0} (% de la masse de liant)	0,27
T _{real} (K)	293
C_0 (% de la masse de liant)	0,05
C _{crit1} (% de la masse de liant)	0,60
C _{crit2} (% de la masse de liant)	0,54

Tab. 4.12Paramètres d'entrée simulés pour le cas du béton B17.

Suivant les enrobages recommandés par la norme (NF EN 206+A1, 2016) pour chaque classe d'exposition, nous avons estimé l'évolution de la concentration en chlorures au niveau de l'armature (Fig. 4.30).


Fig. 4.30 Prédiction de la concentration en chlorures totaux au niveau de l'armature pour le béton B17 en cas de la classe d'exposition XS3 et XS2.

En cas de seuil critique de l'amorçage de corrosion $C_{crit1} = 0,60\%$, les résultats montrent que la durée d'initiation correspondante au béton B17 est de 99 ans en conditions XS3 et de 87 ans en conditions XS2.

Pour le seuil $C_{crit2} = 0,54\%$, les durées t_{ini} sont de 87 ans en conditions XS3 et de 80 ans en conditions X2.

Les durées t_{ini} obtenues sont relativement proches de la durée visée par la classe structurale S6 (100 ans). Un faible C_{crit} reste pénalisant en termes d'estimation de la durée d'initiation de corrosion d'autant plus que ce seuil, comme nous l'avons évoqué, présente beaucoup d'incertitudes.

Il faut prendre ces résultats avec beaucoup de précaution parce que l'ageing factor et les facteurs environnement tel que la température (prise égale à 20°C, pénalisante par rapport à une température plus basse) et la concentration de chlorures dans l'eau de mer peuvent avoir un impact sur l'ordre de l'estimation.

Si nous comparons la sévérité des classes d'exposition (dont les paramètres cités ci-haut sont identiques), il est difficile de trancher parce qu'ils dépendent principalement de Δx et $C_{s,\Delta x}$:

- ✓ Δx est plus élevé en cas de classe d'exposition XS3 (nul pour une classe d'exposition XS2) ;
- ✓ l'enrichissement en chlorures pour la classe d'exposition XS2 est relativement plus important qu'en classe d'exposition XS3.

En termes d'estimation de t_{ini} , l'influence de ces 2 paramètres peut avoir un effet de « compensation » qui fait aboutir à des durées d'initiation de corrosion (t_{ini}) relativement similaires. Ce qui est le cas du béton B17 simulé ici. On ne peut donc trancher sur une classification de sévérité, en termes de phase d'initiation de corrosion, pour les classes d'exposition XS2 et XS3. Ceci rejoint le constat fait par (Luping, 2003; Luping et al., 2014) qui ont étudié expérimentalement le transfert des ions chlorure pour une large gamme de bétons en zone de marnage et en zone d'immersion (étude in-situ). Ils estiment dans leur travail que la classe d'exposition XS2 est la plus sévère mais précisent que pour des cas particuliers exposés en XS3, la tendance peut s'inverser.

Dans le chapitre 6, nous investiguons les durées de propagation de corrosion (t_{prop}) pouvant être tolérées pour ces classes d'exposition. Nous y simulerons le même béton présenté ici pour la phase initiation de corrosion (t_{ini}) .

4.7. Conclusion

Nous avons examiné dans ce chapitre les propriétés du modèle *fib* : sa forme mathématique, sa sensibilité à l'ageing factor α , la concentration maximale en chlorures $C_{S,\Delta x}$ et la profondeur Δx qui, d'après les résultats des simulations présentées dans la section 4.4 ont une grande influence sur la prédiction des profils de concentration en chlorures totaux. La concentration en chlorures au niveau de l'armature a été étudiée particulièrement, vu son importance dans l'initiation de la corrosion.

L'application de nos démarches sur les BHP-2000 nous a permis de caractériser l'influence de la composition du matériau et de l'environnement d'exposition sur la concentration maximale en chlorures $C_{S,\Delta x}$ et la profondeur correspondante Δx . L'amélioration que nous avons proposée, porte sur la proposition de modèles empiriques de prédiction de $C_{S,\Delta x}$ et Δx en fonction des indicateurs de durabilité (porosité à l'eau) et l'environnement d'exposition. Ces paramètres ont été confrontés à des bases de données autres que celles du projet BHP-2000 et les résultats obtenus montrent une bonne prédiction.

Un fort enrichissement en chlorures a été observé sur les bétons à hautes performances en comparaison avec les bétons ordinaires : des coefficients d'enrichissement qui dépassent 4 ont été obtenus sur les BHP. Une dépendance de ce coefficient de la porosité à l'eau a été observée.

Des profondeurs Δx correspondant à la concentration maximale en chlorures négligeables ont été remarquées sur des bétons à hautes performances. Un seuil en porosité à l'eau en dessous de laquelle cette profondeur peut être négligée a été proposée.

L'utilisation d'un coefficient de diffusion moyenné D_m a permis de rectifier le modèle *fib*. D_m permet des calculs sécuritaires par rapport à D_{app} et son utilisation a permis de réduire la sensibilité du modèle à l'ageing factor α qui était dans le modèle *fib* le paramètre le plus prépondérant. Nous avons également proposé une formule de D_m en plafonnant le D_{app} à partir de 10 ans. Ce choix est fait suivant les constats observés sur des données de la littérature. Ceci va dans le sens de sécurité.

La confrontation du modèle développé à des profils de concentration en chlorures totaux d'ouvrages longuement exposés en conditions XS3 donnent de bons résultats.

L'estimation de la durée d'initiation de corrosion due aux chlorures (tini) pour différencier les classes d'exposition XS3 et XS2 est fortement influencée par les paramètres Δx et Cs, Δx dont l'influence peut avoir un effet de « compensation » qui fait aboutir à des durées d'initiation de corrosion (tini) relativement similaires pour ces 2 classes d'exposition.

Chapitre 5

Développement d'un modèle pour la carbonatation

Sommaire

5.1. Intr	roduction	133
5.2. Exp	ploitation de la base de données du Projet National PERFDUB	133
5.2.1.	Base de données	133
5.2.2.	Estimation des vitesses de carbonatation naturelle et accélérée	137
5.2.2.2	1. Démarche	137
5.2.2.2	2. Influence de la composition	140
5.2.2.3	3. Influence de la porosité et la quantité de CaO	143
5.3. Mo	dèle de carbonatation	146
5.3.1.	Forme du modèle	146
5.3.2.	Passage de carbonatation accélérée à la carbonatation naturelle	148
5.3.2.2	1. Démarche	148
5.3.2.2	2. Loi de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle.	149
5.3.2.3	3. Synthèse	151
5.3.3.	Effet de la cure	152
5.3.4.	Effet de l'humidité relative	158
5.3.5.	Effet des cycles d'humidification séchage	160
5.3.6.	Effet de la concentration ambiante du CO ₂	163
5.3.7.	Mode opératoire du modèle	164
5.4. Cor	nfrontation des prédictions du modèle aux résultats du PN PERFDUB	166
5.5. Cor	nfrontation des prédictions du modèle à des données de la littérature	167
5.5.1.	Caractéristiques des bétons exploités	
5.5.2.	Classe d'exposition XC4	171
5.5.3.	Classe d'exposition XC3	172
5.6. Est	imation de t _{ini} pour les classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	173
5.7. Con	nclusion	177

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons détailler le développement d'un nouveau modèle de carbonatation naturelle qui permet de prédire le temps d'initiation de corrosion t_{ini} . La particularité de ce modèle est son application dans le cadre d'une approche performantielle. L'enjeu pour les modèles de prédiction est, d'un côté, d'avoir la capacité de prédire la carbonatation naturelle, d'une manière sécuritaire, pour un matériau donné, en connaissant ses performances en carbonatation accélérée. D'un autre côté, l'enjeu est de prendre en considération toutes les contraintes climatiques extérieures pouvant freiner ou accélérer la carbonatation.

Dans un premier temps, nous présentons une exploitation de la base de données du PN PERFDUB, où nous étudions l'influence du rapport E/L, du type de granulats ainsi que des indicateurs de durabilité sur les vitesses de carbonatation naturelle et accélérée. Cette étude nous sert pour la construction d'un modèle de prédiction de carbonatation naturelle.

Dans un deuxième temps, nous présentons le développement du modèle de carbonatation qui est construit sur des bases de données de la littérature et du PN PERFDUB. La particularité de ce modèle est de se baser sur un essai de carbonatation accélérée pour prédire la carbonatation naturelle. Une autre particularité est l'introduction d'un temps effectif de carbonatation pour prendre en considération l'effet des cycles d'humidification séchage sur l'avancement du front de carbonatation. Le modèle introduit également les effets de la cure (via la maturité), de l'humidité relative et la concentration ambiante du CO_2 sur la vitesse de carbonatation.

Enfin, nous confrontons le modèle à des données de carbonatation naturelle obtenues sur des bétons longuement exposés en conditions XC3 (risque de corrosion par carbonatation dans un environnement avec humidité modérée) et XC4 (risque de corrosion par carbonatation dans un environnement avec une alternance d'humidité et de séchage) d'après la norme (NF EN 206+A1, 2016).

Il est à noter que le modèle a été construit en partie sur la base de données du PN PERFDUB, qui était en cours de construction pendant ce travail de thèse.

5.2. Exploitation de la base de données du Projet National PERFDUB

5.2.1. Base de données

Dans cette section, nous allons exploiter des données de carbonatation naturelle et accélérée qui proviennent du Projet National PERFDUB. Dans le cadre du projet, différentes formulations de bétons conformes ou non à la norme (NF EN 206+A1, 2016) ont été testées à l'aide d'essais de caractérisation de leur performance vis-à-vis de la durabilité.

Nous allons nous focaliser sur les résultats de carbonatation naturelle et accélérée. Cette exploitation concerne la détermination des vitesses de carbonatation pour 41 formulations de

bétons à partir de mesures expérimentales de fronts de carbonatation. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence du rapport E/L et le type de granulats sur les vitesses de carbonatation, ainsi que la possibilité de corréler ces vitesses à des indicateurs de durabilité.

Dans un second temps, la base de données sera utilisée pour la construction du modèle de prédiction dans la section 5.3, pour définir de lois de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle.

Matériaux étudiés

Le Tab. 5.1 présente la formulation des 41 bétons que nous avons exploités, leur classe de résistance ainsi que la classe d'exposition visée. Il s'agit d'une très large gamme de bétons à base de CEM I, avec ou sans additions, CEM II, CEM III et CEM V.

Les additions sont référencées comme suit : L pour filler calcaire, V pour cendres volantes, S pour laitier de haut fourneau, FS pour fumée de silice, MK pour métakaolin et AS pour addition siliceuse.

Les natures de granulat sont référencées comme suivant :

- **G1** : semi concassé (Coefficient d'absorption d'eau WA24 entre 0,72 et 1,32 %).
- **G2** : semi concassé (Coefficient d'absorption d'eau WA24 entre 2,33 et 2,98 %).
- **G3** : concassé (Coefficient d'absorption d'eau WA24 entre 0,53 et 0,57 %).
- **G4** : concassé (Coefficient d'absorption d'eau WA24 compris entre 4 et 4,4 %).
- **G5** : roulé ou concassé (Coefficient d'absorption d'eau WA24 = 0,42 %).

Des propriétés complémentaires correspondantes à ces bétons (telles que la porosité à l'eau) sont données sur l'Annexe C.

Deux types de cure du béton ont été utilisées dans le cadre du projet PERFDUB :

- Cure Humide (CH) : correspondant à 90 jours de cure sous l'eau.
- Cure Sèche (CS) : correspondant à un démoulage à 35% de la résistance de compression à 28j f_{c,28} suivi d'une exposition des éprouvettes à l'air ambiant (conditions de laboratoire) ; cette cure est représentative de celle pratiquée sur chantier.

Béton / Nature de liant		Ciment	Addition		Liant	Granulat	E _{eff} /L	Classe de	Classe	
B1	CEM L 52 5 N	(kg/m^3)	(kg/	(m ³)	(kg/m^3)	(type)	(-)	resistance $(25/30)$	d'exposition	
B2	CEM I 52,5 N	200	V	95	318	G2 G2	0.50	$C_{25/30}$	XC4	
B3	CEMIL/ALL 42.5 R	225	v	0	280	62	0.52	$C_{25/30}$	XC4	
B4	CEM III / A 52 5 I	200	- T	50	200	C2	0.00	C25/30	XC4 XC4	
D4	CEM L525 N	110	L S	170	208	G2 C2	0.55	C25/30	XC4	
B6	CEM I 52,5 N	253	Т	1/9	290	G2 C2	0.36	C25/30	XC4	
B7	CEM I 52,5 N	255	I	100	460	C2	0.40	C25/30	XC4 XC4	
D7 BQ	CEM II / A II / A 25 P	270	V	05	318	C2	0.57	C25/30	XC4 XC4	
B0	CEM II/A II 42.5 R	161	s	132	203	62	0.55	$C_{25/30}$	XC4 XC4	
B10	CEM II/A LL 42,5 R	280	5	0	293	G2 C2	0.57	$C_{25/30}$	XC4	
D10 D11	CEM II/A-LL 42,5 R	200	-	0	200	G2 C1	0.01	$C_{23}/30$	AC4 VS2	
DII D12	CEM 17 A-LL 42,3 K	140	-	211	251	GI C1	0.54	C30/37	N32 VS2	
B12	CEM I 52,5 N	208	3 1	128	426	GI C1	0.55	$C_{30}/37$	N32 V\$2	
B13	CEM I 52,5 N	200	L	0	320	C1	0.42	C30/37	XS2 VS2	
B14	CEM I 52,5 N	362	-	0	362	G1 C1	0.55	C35/45	XS2	
B16	CEMI 1 52,5 N	350	-	0	350	61 61	0.40	$C_{35}/45$	XS3 XS3	
B17	CEM III / A 425 N	350	-	0	350	61 61	0.50	$C_{35}/45$	XS3 XS3	
B18	CEM L 52 5 N	208	- V	120	328	61 61	0.50	$C_{35}/45$	XS3 XS3	
B10	CEMI 1 52,5 N	347	v	0	347	G3	0.55	C35/45	XS3 XS3	
B20	CEM II/A-S 52,5 N	346		0	346	G4	0.50	$C_{35/45}$	XS3	
B20 B21	CEM I 52 5 N	316	T	135	451	G1	0.39	$C_{35/45}$	XS3	
B21	CEMIL/ALL 42.5 R	357	-	0	357	G1	0.37	$C_{35}/45$	XS3	
B22	CEM II/A-S 52 5 N	350		0	350	G2	0.49	C35/45	XS3	
B23	CEM II/A-S 52 5 N	342		0	342	G5	0.49	C35/45	XS3	
B25	CEM I 52 5 N	350		0	350	G1	0.50	$C_{30}/37$	X53 XE4	
B25	CEM I 52,5 N	386	_	0	386	G1	0.45	C30/37	VE4	
B20 B27	CEM I 52,5 N	189	S	189	378	G1	0.13	C40/50	XC4	
B28	CEM I 52,5 N	363	-	0	363	G1	0.15	C40/50	XC4	
B20 B29	CEM I 52,5 N	154	S	232	386	G1	0.13	C40/50	XC4	
B30	CEM I 52.5 N	302	V	130	432	G1	0.35	C50/60	XC4	
B31	CEM III/A 52.5 L	380	-	0	380	G1	0.40	C50/60	XC4	
B32	CEM I 52.5 N	200	S	200	400	G1	0.33	C50/60	XC4	
B33	CEM III/A 42.5 N	370	-	0	370	G1	0.45	C40/50	XC4	
B34	CEM III/A 52 5 L	371	_	0	370	G1	0.45	C40/50	XC4	
B35	CEM V/A (S-V) 42.5 N	381	-	0	381	G1	0.45	C40/50	XC4	
B36	CEM V/A (S-V) 42.5 N	369	_	0	369	G4	0.45	C40/50	XC4	
B37	CEM V/A (S-V) 42.5 N	369	_	0	369	G3	0.45	C40/50	XC4	
B38	CEM I 52.5 N	357	FS	30	387	G1	0.38	C50/60	XC4	
B39	CEM I 52.5 N	304	МК	76	380	G2	0.43	C50/60	XC4	
B39b	CEM I 52.5 N	304	МК	76	380	G2	0.42	C50/60	XC4	
B40	CEM I 52.5 N	253	AS	108	361	G2	0.49	C25/30	XC4	
210	0	233	110	100	501	01	0.17	3237 30		

Tab. 5.1Formulations et noms des bétons du Projet National PERFDUB.

Modes opératoires de carbonatation du PN PERFDUB

3 conditions d'exposition de carbonatation ont été investiguées dans le cadre du projet :

- Carbonatation naturelle à environ 0,04% CO₂ : mesures de front à 6, 12 et 24 mois ;
- Carbonatation accélérée EN à 3% CO₂ (Perfdub GT1A, 2017a) : mesures de front à 28, 56 et 70 jours ; ce protocole est une version modifiée du protocole Européen (FprCEN/TS 12390-12, 2010). Dans la suite, ce protocole sera référence EN-PERFDUB ;
- Carbonatation accélérée NF à 50% CO₂ (Perfdub GT1A, 2017b) : mesures de front à 7, 14 et 28 jours. Ce protocole est une version modifiée du protocole Français (XP P18-458, 2008). Dans la suite, ce protocole sera référence NF-PERFDUB.

La Fig. 5.1 présente les modes opératoires (MO) du pré-conditionnement des échantillons avant l'essai de carbonatation accélérée. Ces modes opératoires ont été définis après une première campagne d'essai croisés dans le cadre du PN PERFDUB sur les bétons B1, B4, B7, B31 et B38. Les profondeurs de carbonatation ont été mesurées par pulvérisation d'une solution alcoolique de phénophtaléine à 0,2% sur les surfaces de rupture obtenues par fendage des éprouvettes (cf. section 3.1.1 du Chapitre 2).



Fig. 5.1 Modes opératoires de carbonatation accélérée EN et NF PERFDUB (Perfdub GT1A, 2017a, 2017b).

En ce qui concerne la carbonatation naturelle, les bétons sont exposés directement après la cure (humide et sèche) à des conditions de laboratoire (HR = $55 \pm 5\%$, T = $20 \pm 2^{\circ}$ C et [CO₂] = 0,04% environ).

5.2.2. Estimation des vitesses de carbonatation naturelle et accélérée5.2.2.1. Démarche

Afin de déterminer les vitesses de carbonatation, nous supposons que l'évolution du front de carbonatation dans le temps suit une loi en racine carré du temps, comme cela se fait classiquement dans les modèles de carbonatation sur l'hypothèse d'un phénomène contrôlé principalement par la diffusion gazeuse (voir section 2.4.2 du Chapitre 2) :

$$X_c(t) = A\sqrt{t} + B$$
 Eq. 5.1

 $O\hat{u}$: A $[mm/j^{1/2}]$ est un facteur qui traduit l'évolution du front de carbonatation dans le temps que nous appellerons vitesse de carbonatation et B [mm] est le front de carbonatation initial du matériau, mesurée au moment du début d'exposition à la carbonatation. Dans le cas de la carbonatation naturelle, B est égal à 0.

La connaissance de l'évolution des fronts de carbonatation à différentes échéances permet de définir la vitesse de carbonatation A pour chaque composition de béton. La Fig. 2 présente un exemple de détermination des paramètres A et B, pour les bétons B11 et B36, obtenus par régression linéaire sur 4 mesures du front de carbonatation accélérée EN-PERFDUB à t = 0, 28, 56 et 70 jours. Afin de déterminer les paramètres A et B, nous définissons les 2 critères suivant :

- ✓ A > 0: la vitesse de carbonatation est toujours positive ;
- ✓ $B > X_c$ (t = t_{0,carbo}) : le paramètre B doit être supérieur ou égal à la valeur initiale du front de carbonatation.

La définition de ces critères nous permet d'éviter des valeurs aberrantes des paramètres A et B correspondantes aux 41 formulations de bétons, pour chaque protocole de carbonatation et chaque type de cure.



Fig. 5.2 Fronts de carbonatation accélérée des bétons B36 et B11 en cas de carbonatation accélérée EN-PERFDUB.

Le Tab. 5.2 présente la compilation des résultats, sur les bétons PERFDUB, de la vitesse de carbonatation A $[mm/j^{1/2}]$, front initial de carbonatation B [mm] et coefficient de corrélation R² [-], obtenus par régression linéaire des mesures expérimentales des fronts de carbonatation X_c et la racine carrée de la durée d'exposition. Le nombre de mesures utilisées pour chaque protocole de carbonatation est le suivant :

- ✓ 4 mesures à 0, 28, 56 et 70 jours pour la carbonatation accélérée EN dans le cas de la cure humide et la cure sèche ;
- ✓ 4 mesures à 0, 7, 14 et 28 jours pour la carbonatation accélérée NF dans le cas de la cure humide et la cure sèche ;
- ✓ 3 mesures à 0, 6, 12 mois pour la carbonatation naturelle dans le cas de la cure sèche et 2 mesures à 0 et 12 mois dans le cas de la cure humide.

	Carl	Carbonatation accélérée EN à 3% Carbonatation accélérée NF à					à 50%	Carbonatation naturelle à 0,04%										
Béton	Cure sèche		Cu	Cure humide		Cure sèche			Cure humide			Cure sèche			Cure humide			
	А	В	R ²	А	В	R ²	А	В	R ²	А	В	R ²	А	В	R ²	А	В	R ²
B7	2,72	6,18	0,99	1,40	1,25	0,94	6,70	7,83	0,98	3,20	1,31	0,99	8,69	0	0,53	1,10	0	1
BB9	5,54	10,89	0,99	1,50	3,16	0,96	16,76	10,66	0,76	2,98	2,76	0,98	23,69	0	1	3,96	0	1
B10	3,59	7,87	0,99	1,74	0,17	1	17,50	7,87	0,77	7,29	0	0,92	14,64	0	1	ND	ND	ND
B19	1,59	1,76	0,97	0,12	0	0,60	2,19	4,27	0,66	ND	ND	ND	2,88	0	0,97	ND	ND	1
B20	2,59	2,89	1	0,57	0,14	0,77	4,79	6,97	0,78	ND	ND	ND	10	0	0,99	ND	ND	ND
B24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,81	3,77	0,95	1,56	0,23	0,58	8,20	0	0,64	2,10	0	1
B36	3,79	1,75	0,99	1,57	0,17	0,99	10,38	4,56	0,96	2,15	1,38	0,83	7,77	0	0,98	4,32	0	1
B37	2,03	2,42	1	1,10	0	0,95	5,36	3,49	0,97	1,44	0,31	0,96	9,36	0	0,99	3,58	0	1
B1	1,82	2,90	0,96	0,64	0,56	0,85	5,92	6,07	0,98	3,23	0	0,99	9,00	0	0,96	ND	ND	1
B2	2,22	4,80	0,92	1,02	0,96	0,94	9,24	7,97	0,99	4,21	1,65	0,99	13,13	0	1	4,19	0	1
B3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,13	5,85	0,95	1,73	0,87	0,99	7,91	0,29	0,96	ND	ND	1
B5	2,24	7,40	0,97	1,42	0,90	0,98	7,97	7,17	0,99	4,61	0,06	0,99	13,00	0,35	0,97	6,13	0	1
B6	2,02	3,60	0,95	0,86	1	0,79	6,91	7,28	0,95	4,17	0,79	0,99	10,15	0,29	0,97	3,00	0	1
B39	0,87	3,20	0,99	0,14	0,60	0,94	2,10	4,48	0,92	0,89	0,67	0,94	5,99	0,17	0,97	ND	ND	1
B39b	0,87	3,10	0,99	0,37	0,50	0,71	2,26	4,21	0,86	0,88	0,50	0,89	5,83	0,15	0,98	ND	ND	1
B40	2,17	2,03	1	1	0,50	1	9,59	8,46	0,97	4,84	1,53	0,98	10,29	0,50	0,92	5,38	0	1
B4	1,87	5,92	0,98	1,87	0	0,98	3,07	5,90	0,81	2,71	0	0,97	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B12	0,88	5,69	0,89	1,02	0,27	0,95	1,49	5,65	0,86	2,42	0	0,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B13	0,39	5,01	0,96	0,41	0	0,30	1,92	5,04	0,98	2,09	0	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B14	0,98	0,52	0,67	0,24	0	0,54	1,72	0,62	0,95	0,72	0	0,91	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B21	0,64	3,38	0,91	0,91	0	0,73	1,53	5,19	0,59	0,56	0	0,77	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B27	0,93	0,01	0,90	0,69	0	0,65	1,68	1,96	0,83	1,14	0	0,67	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B30	0,61	0,36	0,87	ND	ND	ND	1,95	0,16	0,99	0,25	0	0,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B33	1,13	0	0,98	0,55	0	0,61	2,80	1,78	0,86	1,25	0	0,99	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B11	1,65	4,28	0,99	1,06	0,06	1	6,94	8,48	0,99	4,55	0,52	0,99	8,60	0	1	3,10	0	1
B15	1,18	3,06	1	0,60	0	0,97	3,77	2,96	0,80	1,47	0	0,88	7,30	0	1	2,90	0	1
B16	1,22	3,50	0,97	0,73	0	0,96	1,75	5,04	0,80	ND	ND	ND	2,80	0	1	1,80	0	1
B18	1,39	2,60	0,99	0,85	0	0,97	3,28	3,84	0,99	2,12		0,98	9,40	0	1	2,20	0	1
B22	1,31	2,61	1	0,68	0	0,99	3,65	7,31	0,83	2,73	0,38	0,99	8,60	0	1	2,40	0	1
B25	1	1,44	1	0,65	0	0,65	1,87	6,37	0,85	0,15	1,90	1	9,20	0	1	1,80	0	1
B35	1,30	2,64	0,99	0,20	0	0,82	3,65	5,95	0,88	1,85	0,40	0,98	8,50	0	1	1,90	0	1
B38	0,41	2,50	0,97	0	0	ND	0,85	2,26	0,99	ND	ND	ND	4,20	0	1	ND	ND	ND
B26	0,35	1,22	0,94	0,13	0,03	0,28	3,71	0	0,93	0,19	0	0,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B23	0,40	1,09	0,73	0,21	0,14	0,87	3,90	0	0,96	1,57	0	0,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B8	2,58	/,90	0,99	1,50	0,75	1	10,83	0	0,86	5,59	0	0,92	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B28	0,57	0,39	0,99	0,49	0	0,92	3,55	0,92	0,95	1,25	0	0,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B29	0,71	2,61	0,95	0,45	0,61	0,89	2,89	1,42	0,96	1,44	0	0,88	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B17	1,86	4,10	1	1,31	0,13	0,99	3,97	1,66	0,99	1,47	0	0,89	5,60	4,21	0,95	4,50	0	1
B31	1,27	4,63	1	0,78	0,01	0,98	3,57	3,26	0,97	2,32	0,20	1	3,30	4,56	1	1,85		1
B32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,03	2,55	0,99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B34	1,58	5,59	0,99	1,43	0,18	0,99	2,74	3,20	1	1,51	0	0,77	4,15	5,45	0,99	4,45	0	1

Tab. 5.2Vitesses de carbonatation naturelle et accélérée (EN et NF) estimées pour les bétons
PERFDUB en cas de cure humide et cure sèche.

ND : valeur non définie

Les valeurs de R² obtenus pour les 3 protocoles de carbonatation sont en grande partie strictement supérieurs à 0,95 à l'exception de quelques bétons pour lesquels le R² varie entre 0,60 et 0,95. La précision sur l'estimation des vitesses de carbonatation est contrôlée par la valeur du R². La vitesse de carbonatation A est d'autant précise que le coefficient de corrélation est élevé.

Les valeurs faibles du R² sont notées pour les bétons très peu carbonatés pour lesquels les mesures du front de carbonatation restent inférieures à 1mm. Il s'agit en l'occurrence des bétons B13, B14, B19 et B26 en cas de carbonatation EN en cure humide.

5.2.2.2. Influence de la composition

Dans cette section, nous confrontons les vitesses de carbonatation déterminées précédemment à un paramètre de composition contrôlant, en partie, la résistance à la carbonatation, le rapport E/L.

Pour ce faire, nous avons classé les bétons par leur rapport E/L. Nous avons défini 5 classes du rapport E/L qui est compris entre 0,35 et 0,60 en incrémentant de 0,05 entre chaque classe. Les Fig. 5.4, 5.5, 5.6 et 5.7 présentent, sous forme d'histogrammes, les vitesses de carbonatation en fonction du rapport E/L en cas de carbonatation accélérée EN et NF en cure sèche et cure humide.



Essai de carbonatation accélérée EN en cure sèche

Fig. 5.4 Vitesse de carbonatation accélérée EN (cure sèche) en fonction du ratio E/L.



Essai de carbonatation accélérée EN en cure humide

Fig. 5.5 Vitesse de carbonatation accélérée EN (cure humide) en fonction du ratio E/L.

Essai de carbonatation accélérée NF en cure sèche



Fig. 5.6 Vitesse de carbonatation accélérée NF (cure sèche) en fonction du ratio E/L.



Essai de carbonatation accélérée NF en cure sèche

Fig. 5.7 Vitesse de carbonatation accélérée NF (cure humide) en fonction du ratio E/L.

Les résultats montrent qu'il n'existe pas de dépendance entre les vitesses de carbonatation et le rapport E/L si aucune distinction entre les liants n'est faite. Une augmentation de la vitesse de carbonatation en fonction du rapport E/L est seulement notée pour un même type de liant si le ratio E/L augmente. Ce dernier résultat est en accord avec des résultats que (von Greve-Dierfeld et al., 2016a) trouvent sur des bétons à base de CEM I, CEM II/A, CEM II/B, CEM III/A et CEM III/B.

Les résultats montrent également que les vitesses de carbonatation dépendent du type de granulat. L'effet des granulats est souvent négligé dans les investigations expérimentales de la littérature et n'est pas pris en considération dans les modèles de prédiction. En effet, si nous prenons comme exemple les bétons avec le liant CEM II S 52, E/L = 0,50, la vitesse de carbonatation accélérée EN (cure sèche) varie de 0,5 jusqu'à 2,59 mm/j^{1/2}. Cette même vitesse varie de 1,75 jusqu'à 4,81 mm/j^{1/2} en cas de carbonatation accélérée NF (cure sèche). Les vitesses maximales, pour la cure sèche et humide, sont notées pour les granulats G4 qui ont un fort coefficient d'absorption d'eau. Cette différence peut donc s'expliquer par les caractéristiques des granulats eux-mêmes, notamment leur porosité, qui a une influence directe sur les propriétés de transfert résultantes du béton.

La même tendance est observée pour des bétons avec le liant CEM V 42, E/L = 0,45 pour lesquels la vitesse de carbonatation est maximale en cas d'incorporation des granulats G4. L'introduction de granulats G1 qui ont la plus faible absorption permet de réduire la vitesse de carbonatation accélérée d'un ratio supérieur à 2 par rapport aux granulat G4.

Finalement, le coefficient d'absorption d'eau des granulats peut être un bon indicateur pour évaluer la résistance à la carbonatation, dans le cas d'une même matrice cimentaire.

5.2.2.3. Influence de la porosité et la quantité de CaO

Il est difficile de corréler les vitesses de carbonatation de manière simple avec des paramètres de composition, comme le rapport E/L. Dans cette section, nous examinons une autre approche qui consiste à les confronter à des paramètres contrôlant directement la carbonatation, c'est-à-dire la quantité de CaO présente dans le liant et la porosité à l'eau du béton.

Parallèlement, cette investigation nous sert à trier les résultats expérimentaux du PN PERFDUB, c'est-à-dire à déceler les valeurs aberrantes. Cela nous sert également à réorienter le choix fait en termes de paramètres d'entrée pour le modèle de prédiction développé dans la section 5.3.

Si nous supposons que le matériau n'est pas préalablement carbonaté, le front de carbonatation est exprimé par l'équation (5.1). Comme, nous l'avons vu précédemment dans la section 2.4.1.1 du Chapitre 2, le paramètre A peut être exprimé en fonction du coefficient de diffusion et de la quantité de produits carbonatables :

$$A = \sqrt{2 \frac{D_{CO_2}[CO_2]}{a}}$$
 Eq. 5.2

Ou: D_{CO2} [m²/s] est le coefficient diffusion effectif de CO₂, a [kg/m³] est la quantité de CO₂ nécessaire pour une carbonatation complète du matériau et [CO₂] [kg/m³] la concentration d'exposition au CO₂.

Le coefficient de diffusion effectif de CO_2 est souvent exprimé à l'aide du modèle de (Millington, 1959) en fonction de la porosité du matériau et du degré de saturation en eau :

$$D_{CO_2} = D_{air,CO_2}.\,\varphi^e.\,(1-S)^f$$
 Eq. 5.3

Où : D_{air,CO_2} [m²/s] correspond au coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air ($D_{air,CO_2} = 1,6 \ 10^{-5} \ m^2/s$), ϕ [-] la porosité accessible à l'eau du béton, S [-] le degré de saturation, e et f [-] sont des constantes. Plusieurs valeurs existent dans la littérature pour e et f qui changent suivant les références (Papadakis, 1991; Thiery, 2005; Boumaaza et al., 2018; Gendron, 2019).

La porosité peut être approchée comme indicateur de diffusion de CO_2 dans le réseau poral et la quantité de CaO comme indicateur pour la quantité des produits carbonatables.

Le paramètre a peut être calculé avec la relation suivante :

$$a = 0,75. C. c. DH \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}}$$
 Eq. 5.4

Où : C [-] est la teneur en CaO du liant, c dosage en liant du béton [kg/m³], DH [-] degré d'hydratation du ciment et M_{CO2} [g/mol] masse molaire du CO₂ et M_{CaO} [g/mol] la masse molaire du CaO. Le dosage en CaO [kg/m³ du béton] est égal à la quantité C.c.

Si nous supposons des valeurs constantes pour S, DH, et [CO₂], nous pouvons approcher la vitesse de carbonatation A comme suivant :

$$A = \sqrt{2 \frac{D_{CO_2}[CO_2]}{a}} = \gamma_1 \cdot \sqrt{\frac{\varphi^e}{CaO}}$$
 Eq. 5.5

 $O\dot{u}$: Υ_1 est un paramètre qui dépend de S, DH, et [CO₂].

Pour notre étude, nous avons considéré une valeur de e = 3 (Boumaaza et al., 2018; Gendron, 2019).

Nous avons estimé la quantité de CaO via les fiches techniques de liant / additions correspondant à chaque composition (cf. Annexe C). Les porosités à l'eau à 90j ont été mesurées expérimentalement dans le cadre du PN PERFDUB.

Dans la suite, nous présentons les résultats en cas de cure humide et de cure sèche pour les 3 protocoles de carbonatation. Le paramètre A sera référencé comme V_{NAT} en cas de carbonatation naturelle et V_{ACC} en cas de carbonatation accélérée.

Les Fig. 5.8, 5.9 et 5.10 montrent une corrélation médiocre entre la vitesse de carbonatation et le ratio de racine (φ^e /CaO). Néanmoins, cela nous permet de distinguer quelques résultats sortant du lot, comme c'est le cas pour les bétons B9 et B10 en cure sèche. En effet, on observe une perte de masse très élevée pour ces bétons par rapport à la tendance observée sur les autres bétons dans la phase du pré-conditionnement (avant d'être exposés à l'essai de carbonatation). On peut s'interroger sur le déroulement des essais expérimentaux et les problèmes de fabrication des éprouvettes correspondant à ces bétons.



Fig. 5.8 Vitesse de carbonatation naturelle (CN) en cure sèche et humide en fonction du paramètre $(\varphi^e/CaO)^{1/2}$.



Fig. 5.9 Vitesse de carbonatation accélérée EN-PERFDUB en cure sèche et humide en fonction du paramètre $(\varphi^e/CaO)^{1/2}$.



Fig. 5.10 Vitesse de carbonatation accélérée NF-PERFDUB en cure sèche et humide en fonction du paramètre $(\varphi^e/CaO)^{1/2}$.

Il est évident que le raisonnement par des indicateurs de durabilité pour approcher les vitesses de carbonatation est plus judicieux que de raisonner en termes du rapport E/L. Néanmoins, cette approche reste simplificatrice (le degré de saturation non pris en compte et les incertitudes liées à l'exposant e pour l'estimation empirique de D_{CO2}). Une approche d'estimation expérimentale de D_{CO2} pour la prédiction des vitesses de carbonatation suivant l'équation (5.2) aurait été intéressante à étudier. Néanmoins, les ordres de grandeurs relatés dans la littérature, en l'occurrence pour des bétons à base de CEM I, ne sont pas convergents (Papadakis, 1991; Thiery, 2005; Boumaaza et al., 2018; Gendron, 2019). Ceci induit directement une incertitude sur l'estimation de la vitesse de carbonatation au cas où une approche en D_{CO2}/a suivant l'équation (5.2) est adoptée. Pour ces raisons, nous présentons dans la section 5.3.2 une autre approche pour quantifier la vitesse de carbonatation naturelle à partir d'un essai de carbonatation accélérée. Ce choix a été fait en se basant sur une étude de (Rozière et al., 2009) qui préconise l'utilisation d'un essai accélérée pour la prédiction de la durabilité des bétons au lieu de raisonner en termes de porosité à l'eau, perméabilité aux gaz, ou diffusivité qui, selon les auteurs, sont des indicateurs insuffisants pour la prédiction de la carbonatation. L'essai de carbonatation accélérée est en effet un essai qui permet de tester le matériau vis-à-vis de ses performances en carbonatation.

5.3. Modèle de carbonatation

5.3.1. Forme du modèle

Le modèle développé dans ce chapitre considère que la vitesse de carbonatation est contrôlée par la diffusion, sous gradient de concentration du CO₂ dans le réseau poral du béton. Suivant les hypothèses présentées dans la section 2.4.1 du Chapitre 2, nous écrivons la profondeur carbonaté

 X_c en fonction du temps. Nous supposons que le front de carbonatation naturelle initial est nul. L'expression de X_c peut donc s'écrire de la forme suivante :

$$X_c(t) = V_{NAT} \sqrt{t}$$
 Eq. 5.6

Où X_c [mm] est le front de carbonatation naturelle et V_{NAT} [mm/ $a^{1/2}$] est la vitesse de carbonatation naturelle pour un matériau donné dans des conditions de référence.

Dans l'étude bibliographique, nous avons montré que la vitesse de carbonatation V_{NAT} dépend de plusieurs facteurs : l'humidité relative (Namoulniara, 2015; Papadakis, 1991; Thiery, 2005), les cycles d'humidification séchage (Parrott et al., 1989; Ma et al., 2012; Cai et al., 2019), la concentration ambiante du CO₂ (Parrot, 1987), la microstructure du matériau ainsi que la cure exercée sur le matériau (Younsi et al., 2011; Turcry et al., 2014). L'intégration de ces paramètres dans les modèles de prédiction est un enjeu important. D'un côté, elle permet de prédire l'évolution de front de carbonatation pour chaque matériau et aussi de faire la distinction entre les classes d'exposition XC1, XC2, XC3 et XC4 relatives au risque de corrosion induite par la carbonatation. La différenciation entre ces classes d'exposition, au-delà de l'influence de la composition du matériau, est contrôlée par l'état hydrique du matériau. Cet état hydrique est contrôlé lui-même par l'environnement d'exposition, notamment l'humidité relative et les cycles d'humidification séchage.

Dans notre étude, nous présentons une approche d'intégration d'un temps effectif de carbonatation sur la durée d'exposition. Ce temps effectif de carbonatation prend en considération l'influence des cycles d'humidification séchage sur l'avancement du front de carbonatation (cf. section 5.3.5). On définit le front de carbonatation pour un temps effectif de carbonatation t_{eff} [ans] avec l'équation suivante :

$$X_c(t) = V_{NAT} \sqrt{t_{eff}}$$
 Eq. 5.7

La vitesse de carbonatation naturelle V_{NAT} , correspondant à un matériau et un environnement donné, est explicitée comme suit :

$$V_{NAT} = V_{NAT,0} k_{HR} k_c k_{CO_2}$$
 Eq. 5.8

 $Ou : V_{NAT,0} \text{ [mm/a^{1/2}]}$ est la vitesse naturelle de carbonatation dans des conditions de référence, t_{eff} [ans] est le temps effectif de carbonatation, k_{HR} [-] facteur pour prendre en considération l'influence de l'humidité relative, k_c [-] facteur pour prendre en considération l'influence de la cure et k_{CO2} [-] facteur pour prendre en considération l'influence de la cure et k_{CO2} [-]

Dans le cadre d'une approche performantielle, la vitesse de carbonatation naturelle référence $V_{NAT,0}$ sera déduite d'un essai de performance de carbonatation accélérée.

L'expression de l'équation (5.8) suppose une absence de couplage entre tous les paramètres introduits.

5.3.2. Passage de carbonatation accélérée à la carbonatation naturelle5.3.2.1. Démarche

L'objectif de cette partie est de définir une démarche pour quantifier la vitesse de carbonatation naturelle à partir d'un essai accéléré. Il s'agit d'investiguer dans un premier temps l'existence d'une dépendance entre les deux pour un pré-conditionnement donné. L'objectif est de définir des lois de passage, qui permettent de prédire la vitesse de carbonatation naturelle en fonction de la vitesse de carbonatation naturelle. Les lois de passage sont de la forme suivante :

$$V_{NAT,0} = f(V_{ACC,0})$$
 Eq. 5.9

Où : $V_{NAT,0}$ [m/a^{1/2}] est la vitesse de carbonatation naturelle, $V_{ACC,0}$ [m/j^{1/2}] la vitesse de carbonatation accélérée et *f* est une fonction qui relie $V_{NAT,0}$ à $V_{ACC,0}$.

Pour définir cette loi de passage, nous proposons la démarche suivante.

Première étape : Quantification des vitesses de carbonatation accélérée

Nous supposons que le front de carbonatation accélérée suit une relation en racine carré du temps suivant l'équation :

$$X_{C,ACC} = V_{ACC,0} \sqrt{t} + B_{ACC}$$
 Eq. 5.10

D'après les observations faites dans la section 5.2 : $B_{ACC} \neq 0$. La vitesse accélérée $V_{ACC,0}$ est déterminée en mesurant le front de carbonatation accélérée à différentes échéances. Par exemple, pour le mode opératoire EN, 3 échéances sont considérées : t = $t_{réf,ACC}$ = 28, 56 et 70 jours ; pour l'essai de carbonatation NF, 3 échéances sont considérées : $t_{réf,ACC}$ = 7, 14 et 28 jours.

De la même manière définie sur la section 5.2.2, une régression est faite sur les 3 mesures de front de carbonatation avec comme conditions : $V_{ACC,0} > 0$ et $B_{ACC} > X_{c,ACC}$ (à t = t_{réf,0}).

 V_{ACC} peut également être estimé d'une manière plus simplifiée, en considérant que 2 mesures de front de carbonatation accélérée : le front initial mesuré à t_{réf,i} et le front final mesuré à t_{réf,f} comme suivant :

$$V_{ACC} = \frac{X_{c,ACC}(t_{r\acute{e}f,f}) - X_{c,ACC}(t_{r\acute{e}f,i})}{\sqrt{t_{r\acute{e}f,f}} - \sqrt{t_{r\acute{e}f,i}}}$$
Eq. 5.11

Où : $X_{C,ACC}(t_{réf,f})$ et $X_{C,ACC}(t_{réf,i})$ sont, respectivement, les fronts de carbonatation accélérée mesurés à $t_{réf,f}$ et $t_{réf,i}$, $t_{réf,i}$ peut être supérieur ou égal à 0 jours.

Cette approche est simplificatrice, mais reste plus précise que l'approche définie par le (fib Model-Code, 2010) qui ne considère pas l'influence du pré-conditionnement sur la mesure initiale du front de carbonatation accélérée. Il impose une valeur nulle de $X_{c,ACC}$ à $t_{réf,i} = 0$ jours et considère une mesure du front de carbonatation accélérée à t = 28 jours pour quantifier la résistance à la carbonatation accélérée (protocole à 2% de CO₂).

Deuxième étape : Quantification de la vitesse de carbonatation naturelle V_{NAT,0}

Nous procédons de la même manière que nous venons de voir pour quantifier la vitesse de carbonatation naturelle. Nous supposons que le front de carbonatation suit une loi en racine carré du temps. La vitesse naturelle de carbonatation naturelle est déterminée à partir de différentes échéances : $t = t_{réf,NAT} = 0, 6, 12$ mois.

$$X_{C,NAT} = V_{NAT,0}\sqrt{t} + B_{NAT}$$
 Eq. 5.12

Une régression est faite sur les 3 mesures avec comme conditions : $V_{NAT,0} > 0$ et $B_{NAT} = 0$.

Troisième étape : Définition de la loi de passage entre VACC,0 et VNAT,0

Pour déterminer la relation de passage, il faut d'abord étudier la corrélation entre $V_{ACC,0}$ et $V_{NAT,0}$. Cette corrélation, si elle existe, permettra de définir la relation et ainsi de prédire la vitesse de carbonatation naturelle à partir d'un essai accéléré.

5.3.2.2. Loi de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle

Nous avons suivi la démarche définie ci-haut pour investiguer les corrélations entre les vitesses de carbonatation naturelle et les vitesses de carbonatation accélérée (EN PERFDUB et NF PERFDUB) pour la cure humide et la cure sèche.

Nous présentons dans la suite 2 lois de passages :

- ✓ Carbonatation naturelle en fonction de la carbonatation accélérée EN PERFDUB.
- ✓ Carbonatation naturelle en fonction de la carbonatation accélérée NF PERFDUB.

Protocole Européen EN à 3% de CO2

Les vitesses de carbonatation naturelle et de carbonatation accélérée EN-PERFDUB semblent assez bien corrélées, notamment en cas de cure sèche (Fig. 5.11). Nous pouvons définir des lois de passage sous la forme de relation linéaire :

$$V_{NAT,0} = \alpha_{CE} V_{ACC,0} + V_{0,CE}$$
 Eq. 5.13

Les paramètres α_{CE} [-] et V_{0,CE} [mm/j^{1/2}] dépendent de la cure pratiquée, pour :

- ✓ La cure sèche : $\alpha_{CE} = 3,66$ et V_{0,CE} = 1,91 mm/j^{1/2} (R² = 0,72)
- ✓ La cure humide : $\alpha_{CE} = 2,91$ et V_{0,CE} = 0,48 mm/j^{1/2} (R² = 0,69)



Fig. 5.11 Corrélation entre la carbonatation naturelle et la carbonatation accélérée EN-PERFDUB.

Protocole Français NF à 50% de CO₂

La Fig. 5.12 présente les résultats de corrélation des vitesses de carbonatation naturelle et les vitesses de carbonatation accélérée à 50% CO₂. La loi de passage défini entre les 2 vitesses est :

$$V_{NAT,0} = \alpha_{CF} V_{ACC,0} + V_{0,CF}$$
 Eq. 5.14

Les paramètres α_{CF} [-] et $V_{0,CF} \; [mm/j^{1/2}]$ dépendent de la cure pratiquée, pour :

- ✓ La cure sèche : $\alpha_{CF} = 0,90$ et V_{0,CF} = 3,66 mm/j^{1/2} (R²= 0,73)
- ✓ La cure humide : $\alpha_{CF} = 0,48$ et $V_{0,CF} = 2,15 \text{ mm/j}^{1/2}$ (R²= 0,26). Cette corrélation est très faible. Les mesures à 0 jours et à une année ne sont pas suffisantes pour définir des corrélations précises en cas de cure humide. Les résultats à 2 ans pourraient donner de meilleurs résultats.



Fig. 5.12 Corrélation entre la carbonatation naturelle et la carbonatation accélérée NF-PERFDUB.

5.3.2.3. Synthèse

Pour le modèle que nous développons, nous avons décidé d'omettre le protocole français modifié à 50% de CO_2 et de partir sur le protocole Européen modifié à 3% de CO_2 comme référence. En effet, l'exposition du matériau à des concentrations de CO₂ très élevées modifie fortement la microstructure du matériau et les cinétiques chimiques. Ainsi, les mécanismes de carbonatation ne sont pas les mêmes pour des conditions naturelles et accélérées. Cette différence s'accentue dans le cas d'utilisation d'un protocole de carbonatation accélérée avec une concentration supérieure à 20% CO₂ (Cui et al., 2015). Dans une démarche de prédiction du front de carbonatation en conditions réelles, il est judicieux de se baser sur un essai de carbonatation accélérée à plus faible concentration ($\leq 20\%$ CO₂) afin de mieux traduire les mécanismes diffusifs et réactifs de CO₂ dans le matériau. Le protocole européen à 3% de CO₂ semble le mieux adapté pour cette situation (et il fait plus consensus à l'échelle européenne). En outre, nous obtenons une meilleure corrélation, dans le cas de la cure humide, pour le mode opératoire EN, que pour le mode NF. Finalement, nous retenons les relations de passage et les constantes de l'équation (5.13). Les mesures des profondeurs de carbonatation naturelles à 2 ans (en cours dans le PN PERFDUB) apporteraient plus de précision sur les vitesses de carbonatation naturelle. Ainsi, les constantes α_{CE} et $V_{0,CE}$ peuvent être recalées sans incidence sur la forme du modèle (5.8).

5.3.3. Effet de la cure

Dans cette section, nous étudions l'influence de la cure pratiquée sur la vitesse de carbonatation naturelle et accélérée. Pour ce faire, nous avons confronté les vitesses de carbonatation, correspondant à chaque béton, déterminées en cure sèche avec celles déterminées en cure humide.

En guise de rappel, la cure humide correspond à 90 jours de cure sous l'eau et la cure sèche correspond à un démoulage à 35% de la résistance de compression à 28 jours suivi d'une exposition à l'air libre. On peut considérer que la cure humide correspond à une « cure idéale » pour laquelle l'hydratation du liant sera quasi-complète. Pour la cure sèche, tous les bétons sont décoffrés à une même maturité.

La Fig. 5.13 montre les résultats de l'exploitation faite pour chaque protocole. Le ratio entre la vitesse en cure sèche et celle en cure humide est de 2,27 pour la carbonatation accélérée NF, de 2,03 pour la carbonatation accélérée EN et de 2,56 pour la carbonatation naturelle.



Fig. 5.12 Corrélation entre les vitesses de carbonatation obtenues en cure humide et vitesses obtenues en cure sèche.

Nous remarquons que pour quelques bétons avec addition ou substitution en cendres volantes siliceuses (B36 et B8) ou des laitiers (B9 et B20), les ratios des vitesses peuvent être beaucoup plus élevés que pour des bétons qui ne représentent pas d'activité pouzzolanique, notamment pour la

carbonatation NF. En effet, les bétons qui présentent une activité pouzzolanique s'hydratent moins vite et sont donc plus sensible aux interactions séchage/hydratation. Les résultats de la Fig. 5.12 montrent que ces bétons sont plus sensibles à la carbonatation après une cure sèche qu'après une cure humide. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.3.1 du Chapitre 2, l'activité pouzzolanique consomme la Portlandite (Nguyen, 2006) et forme d'autres hydrates (en l'occurrence, des CSH) qui par la suite densifient la microstructure du matériau (Delmi, 2004). C'est en partie cette consommation de la Portlandite à jeune âge qui rend ces bétons vulnérables à la carbonatation (Byfors, 1985). Cette vulnérabilité est d'autant plus accentuée si la cure pratiquée est médiocre. Si une bonne cure est pratiquée, la microstructure du matériau se voit davantage densifiée par l'apport d'hydrates que la cure entraine. Dans ce cas, la porosité se voit diminuée et par conséquence la carbonatation atténuée (Bier, 1986; Houst, 1993; Metalssi et al., 2012). Ceci explique, sans doute, pourquoi les ratios des vitesses entre la cure sèche et la cure humide peuvent être élevés. Cela étant, comme rappelé plus haut, tous les bétons en cure sèche sont décoffrés à 35% de f_{c28}, donc à une même maturité. On peut aussi se demander si les ratios très éloignés de la moyenne ne sont pas dus à des valeurs aberrantes comme nous l'avons soulevé sur la section 5.2.2.

Dans la Fig. 5.13, nous avons combiné les résultats des 3 protocoles de carbonatation, en vue de déterminer un ratio global de l'influence de type de cure.



Fig. 5.13 Détermination d'un ratio entre les vitesses de carbonatation en cure sèche V_{CS} et les vitesses en cure humide V_{CH} pour les bétons PERFDUB.

Finalement, l'analyse de régression faite sur les données du PN PERFDUB aboutit au ratio λ [-] entre la vitesse de carbonatation en cure sèche et la vitesse en cure humide :

$$\lambda = \frac{V_{CS}}{V_{CH}} = 2,25 \pm 0,171$$
 Eq. 5.15

A partir de ce ratio, nous disposons d'un élément pour construire la fonction k_c pour 2 types de cure (cure sèche et cure humide), donc 2 états de maturité. Nous considérons la cure sèche comme la cure de référence pour le modèle. Ce choix est justifié pour sa sécurité. Il permet de prendre en considération la vulnérabilité des matériaux avec additions à activité pouzzolanique en cas de cure sèche. La vitesse de carbonatation en cas de cure humide est définie par :

$$V_{CH} = \frac{V_{CS}}{\lambda}$$
 Eq. 5.16

Nous définissons un paramètre kc dans le modèle (5.8) comme suit :

$$k_c = \frac{V_{CJ}}{V_{CS}}$$
 Eq. 5.17

 $O\hat{u}$: V_{CS} correspond à la vitesse de carbonatation naturelle pour la cure sèche définie dans le protocole du PN PERFDUB et V_{CI} la vitesse pour une cure d'une durée j.

A ce stade, le paramètre k_c est défini seulement pour 2 types de cure, c'est-à-dire 2 états de maturité au moment du décoffrage :

- \checkmark cure humide : $k_c = \frac{1}{\lambda}$
- ✓ cure sèche : $k_c = 1$

Pour aller plus loin, nous souhaitons exprimer k_c en fonction de la maturité du béton en fin de cure. Il parait judicieux d'associer la notion de la cure à la maturité du matériau au lieu de la durée de cure. Beaucoup de modèles de la littérature exprime la fonction modélisant l'effet de la cure uniquement avec la durée de celle-ci (fib Model-Code, 2010; Ta et al., 2016). Or une durée donnée, c'est-à-dire un âge du béton, ne signifie pas une maturité donnée, puisque tous les liants ne s'hydratent pas à la même vitesse. Ce raisonnement peut être défavorable pour des matériaux fabriqués avec des liants qui présentent une hydratation lente à jeune âge.

Nous proposons d'écrire k_c en fonction d'un indicateur de la maturité du béton m tel que ::

$$k_c = f(m)$$
 avec : $m = \frac{f_{c,j}}{f_{c,28}}$ Eq. 5.18

Où : $f_{c,j}$ [MPa] est la résistance à la compression à l'âge j et $f_{c,28}$ [MPa] la résistance à la compression à 28 jours.

La vitesse de carbonatation de référence, pour laquelle k_c est égale à 1, est celle obtenue pour la cure sèche, c'est-à-dire pour m = 0,35.

Pour aboutir à une expression de la fonction (5.18), il nous faut d'abord exprimer la vitesse de carbonatation en fonction de l'avancement de l'hydratation. Si nous substituons les équations (5.3) et (5.4) dans l'équation (5.2) et faisons apparaître les paramètres liés à la maturité du matériau, nous pouvons écrire :

$$V_{cj} = \sqrt{2 \frac{D_{CO_2}[CO_2]}{a}} = \sqrt{2 \frac{D_{air,CO_2} \cdot \varphi^e \cdot (1-S)^f \cdot [CO_2]}{0,75.C.c.DH \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}}}} = \gamma_2 \cdot \sqrt{\frac{\varphi^e}{DH}}$$
Eq. 5.19

 $O\hat{u}$: Υ_2 est un paramètre qui prend en compte l'effet de la composition du matériau, son état hydrique et la concentration ambiante du CO₂. Nous prenons pour hypothèse simplificatrice que le degré de saturation ne dépend pas de la maturité.

Le degré d'hydratation DH est lié au degré d'avancement d'hydratation α_h [-] et au degré d'hydratation ultime DH_u [-] avec la relation suivante :

$$\alpha_h = \frac{DH}{DH_u}$$
 Eq. 5.20

Notons que, pour un liant donné, DH_u peut être estimé par des modèles empiriques comme celui proposé par (Schindler et al., 2005).

La porosité peut s'écrire aussi en fonction de l'avancement de l'hydratation, en supposant une relation linéaire avec ce dernier :

$$\varphi_j = \varphi_0 (1 - q\alpha_h)$$
 Eq. 5.21

Où : φ_0 est la porosité initiale et q une constante. A partir de la base du PN PERFDUB, qui nous donne accès à φ_0 (dosage en eau et teneur en air) et à φ_{90j} , la constante q est trouvée égale à 0,2 \pm 0,1 pour l'ensemble des bétons, en supposant que la porosité à 90 jours correspond à la porosité « ultime ».

Si nous substituons les équations (5.19) et (5.20) dans l'équation (5.21), nous pouvons exprimer la vitesse de carbonatation en fonction de l'avancement de l'hydratation, comme suit :

$$V_{cj} = \sqrt{\frac{[\varphi_0(1 - q\alpha_h)]^e}{DH_u\alpha_h}}$$
 Eq. 5.22

Pour un béton donné, k_c prend la forme suivante à partir des équations (5.19) et (5.22) :

$$k_c = \sqrt{\frac{\alpha_{CS}}{\alpha_h} \left(\frac{1 - q\alpha_h}{1 - q\alpha_{CS}}\right)^e}$$
 Eq. 5.23

Avec : α_{CS} l'avancement de l'hydratation au moment du décoffrage de la cure sèche.

Il nous faut maintenant exprimer α_h en fonction de l'indicateur de maturité m:

$$m = \frac{f_{c,j}}{f_{c,28}} = \frac{f_{c,u}}{f_{c,28}} \cdot \frac{f_{c,j}}{f_{c,u}} = r \cdot \alpha_h$$
 Eq. 5.24

Avec : $f_{c,u}$ la résistance ultime du béton et r le rapport $f_{c,u}/f_{c,28}$.

Le rapport r dépend bien sûr du liant. Nous pouvons néanmoins en donner un ordre de grandeur. Il existe notamment des modèles de prédiction de l'évolution de la résistance en compression dans la littérature. Par exemple, le modèle (ACI Committee 209, 1997) nous donne un rapport de 1,12 entre $f_{c,90}$ de $f_{c,28}$. Nous pouvons également utiliser la base de données du PN PERFDUB. Le rapport ainsi obtenu est de 1,15 ± 0,09 pour la quarantaine de bétons testés.

En fonction de m, la fonction k_c s'écrit alors :

$$k_c = \sqrt{\frac{m_{CS}}{m} \left(\frac{1 - \frac{q}{r}m}{1 - \frac{q}{r}m_{CS}}\right)^e}$$
 Eq. 5.25

Il nous reste à déterminer l'exposant e. Pour cela, nous utilisons l'équation suivante donnant k_c pour le rapport des vitesses obtenues pour la cure humide et la cure sèche. Nous fixons m à r = 1,15, rapport $f_{c,20}/f_{c,28}$ trouvé précédemment avec les données de PERFDUB.

$$k_c(m = 1,15) = \frac{1}{\lambda} = 0,44$$
 Eq. 5.26

Nous choisissons de prendre pour q la valeur issue des données du PN, c'est-à-dire 0,2.

Finalement, avec l'équation (5.26), nous trouvons une valeur de 2,8 pour e. Notons que différentes valeurs ont été proposées dans la littérature pour cet exposant sur la porosité dans le modèle de coefficient de diffusion du CO₂. (Thiery, 2005) a proposé une valeur de 2,74. Plus récemment, (Gendron, 2019) a trouvé des valeurs de e entre 2,7 et 3,2 pour des mortiers carbonatés avec ciment Portland ou liant au laitier. La valeur trouvée ici est donc très proche des valeurs de la littérature.

La fonction empirique k_c , proposée pour prendre en considération l'effet de la cure avec un indicateur de la maturité du béton (Fig. 5.14), s'écrit comme suit avec les valeurs numériques:

$$k_c = 0.65 \frac{(1 - 0.17m)^{1.4}}{m^{0.5}}$$
 Eq. 5.27

Cette relation empirique a été calée avec pour référence la cure sèche du PN PERFDUB. Un autre choix pourrait être fait en prenant pour référence la cure humide. Il suffit de réécrire l'équation (5.25) en fonction de m_{CH} plutôt que m_{CS} :

$$k_c = \sqrt{\frac{m_{CH}}{m} \left(\frac{1 - \frac{q}{r}m}{1 - \frac{q}{r}m_{CH}}\right)^e}$$
 Eq. 5.28

Dans ce cas, k_c est égale à 1 pour $m = m_{CH} = 1,15$. En procédant comme précédemment (en prenant $k_c(m = 0,35) = \lambda$), on aboutit à l'expression suivante qui donne la fonction lorsque la cure humide est choisie pour référence :

$$k_c = 1,47 \frac{(1-0.17m)^{1,4}}{m^{0,5}}$$
 Eq. 5.29

La Fig. 5.14 présente l'évolution du paramètre k_c en fonction de la maturité du matériau m en cas de la cure sèche comme référence (k_c _réf_CS) et de la cure humide comme référence (k_c _réf_CH).



Fig. 5.14 Évolution du paramètre k_c en fonction de l'indicateur de la maturité du béton $f_{c,j}/f_{c,28}$ au moment du décoffrage (fin de la cure).

5.3.4. Effet de l'humidité relative

Dans cette section, nous étudions l'influence de l'humidité relative ambiante sur l'avancement du front de carbonatation. Comme nous l'avons vu dans section 2.2.3.2 du Chapitre 2, les travaux de la littérature recensent l'existence d'une valeur optimale en humidité relative pour-laquelle le front de carbonatation et le degré de carbonatation sont maximaux. Cette humidité relative est comprise entre 45% et 65%.

Un paramètre normalisé k_{HR} est introduit dans l'expression du modèle en racine carré du temps (5.8) pour prendre en considération l'effet de l'humidité relative :

$$k_{HR} = \frac{X_c(HR_{amb})}{X_c(HR_{r\acute{e}f})} = \frac{V(HR_{amb})}{V(HR_{r\acute{e}f})}$$
Eq. 5.30

Ou: $HR_{réf}$ [%] est l'humidité relative référence pour laquelle la vitesse de carbonatation est maximale et HR_{amb} [%] est l'humidité relative ambiante.

La Fig. 5.15 présente une compilation des données de la littérature que nous avons exploitées en vue de construire k_{HR} en fonction de l'humidité relative. Dans ces données, il y a 6 compositions différentes :

- ✓ 2 pâtes de CEM I : E/C = 0,3 et 0,4 (essai de carbonatation accélérée à 50% de CO₂) (Namoulniara, 2015) ;
- ✓ 1 pâte au laitier, E/L =0,32 (essai de carbonatation accélérée à 50% de CO₂) (Namoulniara, 2015);
- ✓ 1 béton à base de CEM I, E/C = 0,6 (essai de carbonatation accélérée à 100% de CO₂) (Papadakis, 1991);
- ✓ 1 mortier à base de CEM I, E/C = 0,54 (essai de carbonatation accélérée à 100% de CO₂) - (Verbeck, 1958) ;
- ✓ 1 béton à base de CEM I, E/C = 0,62 (essai de carbonatation accélérée à 100% de CO₂) - (Thiery, 2005).

Il est nécessaire de préciser que les données expérimentales utilisées pour aboutir à la Fig. 5.15 ne sont pas des vitesses d'avancement d'un front de carbonatation mais des degrés de carbonatation déterminés à long terme dans différentes ambiances. La nuance est importante car un front de carbonatation est déterminé par un indicateur de pH alors qu'un degré de carbonatation par une technique de caractérisation de la minéralogie comme l'analyse thermogravimétrique.

En outre, le modèle d'avancement du front en racine carré du temps repose sur l'hypothèse que la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO_2 et que les réactions chimiques sont instantanées. Aux faibles humidités relatives, les réactions deviennent le phénomène limitant car elles sont beaucoup plus lentes.

Malgré ces limites évidentes, nous faisons le choix d'utiliser dans le modèle de carbonatation une fonction k_{HR} construite sur ces données. En effet, cela nous semble plus réaliste qu'une fonction

comme celle du modèle *fib* qui donne une vitesse de carbonatation maximale aux faibles humidités relatives (Fig. 5.15).

La loi choisie pour le paramètre k_{HR} est une fonction parabole de type :

$$k_{HR} = c_h \cdot \frac{HR}{100} \left(1 - \frac{HR}{100} \right)$$
 Eq. 5.31

Avec : k_{HR} (HR = 0%) = k_{HR} (HR = 100%) = 0.

Où : c_h est une constante. Les résultats de régression non linéaire aboutissent à $c_h = 4$ et $H_{réf} = 50\%$ l'humidité référence pour laquelle k_{HR} est maximal ($k_{HR} = 1$).

La Fig. 5.15 montre, également, une comparaison du paramètre k_{HR} (5.31) et la racine carrée du paramètre k_e (influence de HR sur le front de carbonatation) qui est introduit sous la racine carrée dans le modèle *fib* (cf. équation (2.24) du Chapitre 2). Les résultats de la Fig. 5.15 montrent que le modèle *fib* surestime le front de carbonatation et n'est pas adapté pour des humidités relatives inférieures à 65% (von Greve-Dierfeld et al., 2016b).

Pour intégrer le paramètre k_{HR} (5.31) dans le modèle (5.8), nous supposons que les mesures des fronts de carbonatation accélérée et naturelle, faites par les laboratoires du PN Perfdub, ont été faites, en moyenne, dans une humidité relative ambiante de 50% qui correspond à la même humidité relative référence trouvée pour k_{HR} (5.31). Ainsi, nous n'avons pas besoin de définir un facteur de transformation dans le modèle (5.8).



Fig. 5.15 Influence de l'humidité relative sur le front de carbonatation : introduction du paramètre k_{HR} et comparaison avec le modèle *fib*.

5.3.5. Effet des cycles d'humidification séchage

L'étude bibliographique a montré que l'effet des cycles d'humidification séchage est un paramètre prépondérant sur l'avancement du front de carbonatation. L'un des modèles analytiques de la littérature les plus cités pour l'intégration des cycles d'humidification séchage est le modèle de (Bakker, 1993).

Comme nous l'avons vu dans la section 2.4.1.4 du Chapitre 2, le modèle de (Bakker, 1993) calcule d'une façon itérative le front de carbonatation correspondant à chaque cycle de séchage et d'humidification, et introduit la notion d'avancement d'un front de séchage qui dépend des propriétés du matériau (par exemple la perméabilité à l'eau). La carbonatation ne peut avancer si ce front de séchage ne dépasse pas le front de carbonatation. La difficulté de l'utilisation pratique de ce modèle réside dans l'estimation du front de séchage.

Dans notre étude, nous présentons une définition d'un temps effectif de carbonatation qui intègre la durée d'humidification ainsi que la durée nécessaire au front de séchage pour atteindre le front de carbonatation. Pendant l'humidification et le séchage, le front de carbonatation n'avance pas.

Nous définissons le temps effectif de carbonatation teff de la manière suivante :

$$t_{eff} = t - (t_h + t_{sc})$$
 Eq. 5.32

Avec : t [j] durée totale de la période d'exposition, t_h [j] durée totale des périodes d'humidification et t_{sc} [j] durée totale des périodes nécessaires au front de séchage pour atteindre le front de carbonatation.

L'équation (5.32) peut être simplifiée en exprimant le temps t_{sc} en fonction de la durée d'humification. Nous supposons que t_{sc} est proportionnel à t_h :

$$t_{sc} = \beta_s. t_h$$
 Eq. 5.33

Avec : β_s une constante.

La durée t_{sc} est d'autant plus importante quand le front de carbonatation avance, i.e. le front de séchage met plus du temps à atteindre le front de carbonatation. Dans la suite, nous définissons une valeur moyenne de β_s sur la durée d'exposition. Cette valeur est sécuritaire et est déduite de données expérimentales sur des bétons exposés longuement à la carbonatation en conditions naturelles.

D'une façon sécuritaire, on peut écrire :

$$t_{eff} = (1 + \beta_s). t_h$$
 Eq. 5.34

Si on factorise l'équation (5.34) par la durée globale d'exposition t, nous aboutissons à l'expression suivante :

$$t_{eff} = (1 - (1 + \beta_s).H).t$$
 Eq. 5.35

Cette expression nous permet de définir le paramètre H [-] qui est le ratio du nombre de jours pluie par an. Pour cela, nous choisissons un seuil de pluviométrie journalière de 2,5mm. Nous supposons qu'une telle quantité de pluie est suffisante pour saturer la peau du béton et stopper la carbonatation. Notons aussi que nous disposons de données expérimentales de carbonatation couplées avec des données pluviométriques pour cette valeur de 2,5mm.

$$H = \frac{\text{Nombre de jours par an où les précipitation > 2,5mm}}{365}$$
 Eq. 5.36

Pour quantifier la valeur de β_s , nous nous sommes basés sur les données compilées par (Vu et al., 2019). Au cours de cette campagne expérimentale effectuée en même temps dans différents pays, 45 bétons ont été exposés dans des conditions de carbonatation naturelles jusqu'à 5 ans d'exposition. Ces données concernent des bétons de formulations différentes (CEM I avec ou sans substitution en filler de calcaire, cendres volantes, laitier et pouzzolanes). Les formulations des bétons sont présentées dans l'Annexe D.

Ces bétons ont été exposé à la carbonatation dans des conditions à l'abri de l'humidification et dans des conditions sans abri. 3 environnements avec différentes durées annuelles de pluie sont étudiés (Tab. 5.3).

Tab. 5.3Caractéristiques environnementales des sites étudiés pour l'influence de la pluie sur la
vitesse de carbonatation (Vu et al., 2019).

Environnement	Humidité relative (%)	Jours de pluie annuel (j)
Lyon, France	68.9	74
Chennai, Inde	70.9	50
Austin, Etats-Unis	66	52

Dans la suite, nous allons noter V_{sh} la vitesse de carbonatation dans des conditions à l'abri et V_{unsh} la vitesse de carbonatation sans abri de la pluie. L'avantage de la base de données que nous exploitons est de nous permettre de quantifier de combien diminue V_{sh} si un nombre de jours de pluie donné est considéré. Ceci nous permet par conséquence de quantifier le paramètre β_s défini dans l'équation (5.35) selon la démarche suivante :

Première étape : Estimation des vitesses de carbonatation maximales V_{sh}

L'avancement du front de carbonatation naturelle est exprimé en racine carré du temps effectif de carbonatation, comme suit :

$$X_c(t) = V_{NAT} \sqrt{t_{eff}}$$
 Eq. 5.37

Dans des conditions à l'abri, t_{eff} est égal à t la durée globale d'exposition (H = 0). V_{NAT} correspond à V_{sh} . Une analyse de régression sur les mesures expérimentales des fronts de carbonatation jusqu'à 5 ans d'exposition dans ces conditions nous permet de calculer V_{sh} pour les 45 bétons dans les 3 environnements (Lyon, Chennai, Austin).

Deuxième étape : Estimation des vitesses de carbonatation des bétons soumis à la pluie

A partir des données obtenues pour les bétons soumis à la pluie, nous pouvons déduire par régression linéaire la vitesse V_{unsh} pour chaque béton :

$$X_c(t) = V_{unsh} \sqrt{t} Eq. 5.38$$

Troisième étape : Détermination de βs

La vitesse de référence V_{NAT} est la vitesse V_{sh} . Le lien entre V_{unsh} et V_{sh} est donc le suivant :

$$X_c(t) = V_{unsh} \sqrt{t} = V_{sh} \sqrt{t_{eff}} = V_{sh} \sqrt{(1 - (1 + \beta_s) H)} \sqrt{t}$$
 Eq. 5.39

La connaissance de V_{sh} , V_{unsh} et H pour chaque béton et environnement nous permet de quantifier β_s qui est la seule inconnue de l'équation (5.39). Pour ce faire, nous faisons une régression sur les données des 45 bétons et 3 environnements.

La valeur de β_s ainsi obtenue est égale à 3.

La Fig. 5.16 confronte les fronts de carbonatation prédits avec cette valeur et les fronts de carbonatation mesurés expérimentalement pour les bétons soumis à la pluie.

Au final, nous retenons donc la valeur de $\beta_s = 3$ pour le modèle de carbonatation (5.7).



Fig. 5.16 Calibration du paramètre β_s : confrontation des fronts de carbonatation prédits et mesurés (Vu et al., 2019).

5.3.6. Effet de la concentration ambiante du CO₂

Dans cette section, nous allons introduire un paramètre k_{CO2} pour prendre en considération l'effet de la concentration ambiante du CO₂ sur le front de carbonatation. Nous considérerons comme valeur référence de la concentration du CO₂ ambiante $[CO_2]_{réf} = 425$ ppm (valeur habituellement rencontrée en conditions normales). Nous faisons également l'hypothèse que les mesures de front de carbonatation naturelles

pour les bétons PERFDUB ont été faites à la même concentration d'exposition [CO2]réf.

Suivant l'équation (5.1) et (5.2), le front de carbonatation peut être exprimé en fonction de la concentration d'exposition en CO_2 :

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{D_{CO_2}[CO_2]_{amb}}{a}} \cdot \sqrt{t}$$
 Eq. 5.40

Un paramètre normalisé k_{CO2} peut être défini classiquement comme suit :

$$k_{CO_2} = \frac{X_c([CO_2]_{amb})}{X_c([CO_2]_{réf})} = \sqrt{\frac{[CO_2]_{amb}}{[CO_2]_{réf}}}$$
Eq. 5.41

L'introduction de ce paramètre est un enjeu important, notamment pour les environnements intérieurs où les concentrations de CO_2 peuvent dépasser 500ppm. Dans les tunnels, la concentration de CO_2 peut atteindre 1000ppm (De Fré et al., 1994). Ce paramètre permettra aussi d'adapter le modèle à l'augmentation future de la concentration ambiante de CO_2 . En effet, le cap de 400ppm a été dépassé en 2013 (Monastersky, 2013) et des scénarios prédisent des concentrations de 500 à 1000ppm.

Les concentrations peuvent être exprimées en ppm ou en kg/m³ Dans la Fig. 5.17 nous montrons la variation de k_{CO2} en fonction de la concentration en CO₂



Fig. 5.17 k_{CO2} : paramètre pour l'influence de la concentration ambiante de CO₂ sur le front de carbonatation.

5.3.7. Mode opératoire du modèle

Nous récapitulons ici le mode opératoire du modèle développé dans la section 5.3.


Fig. 5.18 Mode opératoire du modèle de carbonatation naturelle.

Le modèle est proposé en deux versions :

- une première (version cure sèche, CS) pour laquelle l'essai de carbonatation de référence est celui réalisé sur les bétons ayant subi la cure sèche ;
- la seconde (version cure humide, CH) pour laquelle la référence est l'essai de carbonatation réalisé sur les bétons en cure humide.

La différence entre ces deux versions est l'expression de la fonction k_c (cf. section 5.3.3) et la relation entre vitesse accélérée et vitesse naturelle (i.e. les couples de constantes (α_{CE} , $V_{0,CE}$) ou (α_{CF} , $V_{0,CF}$) (cf. section 5.3.2).

5.4. Confrontation des prédictions du modèle aux résultats du PN PERFDUB

Même si les données du Projet PERFDUB nous ont servi à construire la fonction k_c et à établir la relation entre vitesse de carbonatation accélérée et vitesse naturelle, nous pouvons néanmoins utiliser les données du PN pour comparer les prédictions du modèle et les profondeurs de carbonatation naturelle dont nous disposons. Il s'agit en fait de faire cette confrontation béton par béton (alors que les relations empiriques ont été calées sur un ensemble des données).

Pour effectuer la comparaison, nous nous servons des données disponibles, c'est-à-dire des profondeurs de carbonatation naturelle obtenues après 1 an.

Les Fig. 5.19 et 5.20 donnent la comparaison entre mesures et prédictions du modèle pour les deux versions CS et CH. Dans l'ensemble les tendances sont bien respectées même si les points sont assez dispersés.

Pour la cure humide (Fig. 5.19), les principales anomalies concernent les bétons à faibles vitesses de carbonatation (Xc expérimentales < 2 mm). Le modèle CH semble donner des résultats un peu meilleurs.

Pour la cure sèche (Fig. 5.20), le modèle a tendance à sous-estimer la profondeur de carbonatation.

Il faudrait avoir évidemment des données de carbonatation naturelle à plus long terme pour aller plus loin dans la comparaison. Nous nous sommes donc tournés vers d'autres données de la littérature pour confronter prédictions et valeurs expérimentales.



Fig. 5.19 Comparaison des profondeurs de carbonatation naturelle à 1 an des bétons conservés en cure humide et celles prédites par le modèle version CS (à gauche) et version CH (à droite).



Fig. 5.20 Comparaison des profondeurs de carbonatation naturelle à 1 an des bétons ayant subi la cure sèche et celles prédites par le modèle version CS (à gauche) et version CH (à droite).

5.5. Confrontation des prédictions du modèle à des données de la littérature

5.5.1. Caractéristiques des bétons exploités

Dans cette section, nous présentons une confrontation des prédictions du modèle développé à des données de carbonatation sur des bétons longuement exposés dans des conditions XC3 et XC4. Pour rappel, selon la définition de la norme (NF EN 206+A1, 2016), la classe d'exposition XC3

correspond à un environnement avec une humidité modérée et la classe d'exposition XC4 à un environnement avec une alternance d'humidification et séchage

Les données que nous exploitons sont des bétons qui ont été fabriqués au LaSIE dans le cadre de la thèse de (Younsi, 2011) et du projet ANR ECOBETON (2007-2010). Il s'agit de 7 bétons avec différents dosages en additions minérales :

- ✓ Réf I, Ref II et Ref III : bétons au CEM I, CEM II B V et CEM III C conforme à la classe XC3 ;
- ✓ CV30 et CV50 : bétons avec respectivement 30 à 50% de substitution du CEMI par des cendres volantes (le béton CV50 a été optimisé pour avoir une résistance à la compression supérieure à 10 MPa à 2 jours);
- ✓ L30 et L75 : bétons avec respectivement 30 à 75% de substitution du CEMI par un laitier de haut fourneau (le béton L75 a été optimisé pour avoir une résistance à la compression supérieure à 10 MPa à 2 jours).

La formulation détaillée de ces bétons est donnée dans l'Annexe E.

Ces bétons ont subi une carbonatation de 10 ans dans 2 conditions naturelles :

- ✓ conservation à l'extérieur à La Rochelle (quartier des Minimes) avec exposition à la pluie (XC4);
- ✓ conservation à l'intérieur dans une salle conditionnée à humidité modérée (XC3).

Pour chaque béton, au moins 5 éprouvettes cylindriques 11x22cm ont été placées dans ces deux environnements. Nous ferons usage des mesures expérimentales des fronts de carbonatation à 6 et 10 ans d'exposition pour la confrontation aux données prédites par le modèle (5.7).

Nous présentons ci-dessous les données d'environnement / matériau nécessaires pour utiliser le modèle :

Conditions d'expositions XC4 :

- ✓ L'humidité relative sur le site extérieur d'exposition à La Rochelle (quartier des Minimes) se situe entre 60 et 80 %.
- ✓ Le nombre de jour pluie moyen sur une année, si nous considérons un seuil de pluviométrie de 2,5mm, est de 83 jours (von Greve-Dierfeld et al., 2016a).
- ✓ La concentration ambiante de CO₂ est supposée égale à 425 ppm.

Conditions d'expositions XC3 :

- ✓ L'humidité relative dans la salle d'exposition se situe entre 50 et 70 %.
- ✓ La concentration ambiante de CO₂ est supposée égale à 425 ppm.

<u>Types de cure :</u>

✓ Cure « Air » : Les bétons ont été décoffrés à 1 jour et ensuite placés à l'air libre. Pour chacun, nous disposons des valeurs de résistance à 2 et 28 jours, avec lesquelles nous pouvons estimer la maturité en fin de cure, c'est-à-dire m = $f_{c,1}/f_{c,28}$ (cf. Tab 5.4). Au décoffrage, les éprouvettes ont été mises sur les deux sites, XC3 et XC4.

✓ Cure « Eau » : Les bétons ont été décoffrés à 1 jour, puis conservés dans l'eau jusqu'à l'âge de 28 jours et enfin soumis à la carbonatation atmosphérique, uniquement en salle, i.e. exposition XC3.

Composition	f _{c,28} (Mpa) f _{c,1} (Mpa)		Cure « Air »	Cure « Eau »
-			$m = f_{c,1}/f_{c,28}$	$m = f_{c,28}/f_{c,28}$
Réf I	36	9,1	0,25	1
Réf II	32	7,7	0,24	1
Réf III	34	5,0	0,15	1
CV 30	33	8,2	0,25	1
CV 50	29	5,0	0,17	1
L 30	36	6,8	0,19	1
L 75	40	4,5	0,11	1

Tab. 5.4 Estimation de $m = f_{c,j}/f_{c,28}$ en cas de cure « Air » et cure « Eau » pour les Ecobétons.

Vitesse de carbonatation accélérée :

La caractérisation de ces bétons en termes de carbonatation accélérée a été faite selon la norme française (XP P18-458, 2008) à une exposition de 50% de CO₂, très proche du protocole NF de PERFDUB. Les essais ont été réalisés à l'âge de 28 jours pour la cure « Eau ».

Le Tab. 5.5 présente les données expérimentales des fronts de carbonatation accélérée à 50% de CO₂ sur lesquels nous nous sommes basés pour estimer les vitesses de carbonatation présentées dans le Tab. 5.6.

Tab. 5.5Mesures expérimentales des fronts de carbonatation accélérée NF sur les Ecobétons
(Younsi, 2011) en cure humide.

Composition	Age (jours)					
Composition	0	7	14	21	42	123
Réf I	0,0	10,7	11,5	13,1	16,5	23,6
Réf II	0,0	19,0	19,4	21,4	26,2	47,0
Réf III	0,0	15,3	23,4	29,7	55,0	55,0
CV 30	0,0	13,7	16,7	18,9	25,6	41,1
CV 50	0,0	14,1	18,5	20,0	26,0	44,3
L 30	0,0	12,7	15,1	17,4	18,3	24,8
L 75	0,0	12,0	12,1	13,8	16,6	25,7

Pour cela, nous avons d'abord estimé la vitesse de carbonatation à 50% de CO₂ en cure humide. Ensuite, nous avons utilisé une loi de passage de la carbonatation accélérée NF à la carbonatation accélérée EN (Fig. 5.21). La loi est définie comme suit :



$$V_{ACC_{3\%}} = 0.20 V_{ACC_{50\%}} + 0.39$$
 Eq. 5.42

- **Fig. 5.21** Loi de passage entre les vitesses de carbonatation accélérée à 50 de CO₂ (NF-PERFDUB) et les vitesses de carbonatation accélérée à 3% de CO₂ (EN-PERFDUB).
- Tab. 5.6Vitesses de carbonatation accélérée NF et EN correspondant aux Ecobétons (Younsi,
2011) en cure humide.

Composition	Vitesse de carbonatation à 50% de CO ₂ (mm/j ^{1/2})	Vitesse de carbonatation à 3% de CO ₂ (mm/j ^{1/2})
Réf I	2,0	0,93
Réf II	3,9	0,96
Réf III	8,8	0,80
CV 30	6,5	0,85
CV 50	3,6	0,99
L 30	3,8	0,99
L 75	2,0	0,84

5.5.2. Classe d'exposition XC4

Nous avons confronté les fronts de carbonatation prédits par le modèle aux fronts de carbonatation mesurés pour 2 durées d'exposition : 6 ans et 10 ans. Dans le cas de la classe d'exposition XC4, l'effet de la pluie est introduit via le paramètre H égal ici à 83/365.

Les paramètres d'entrée sont récapitulés dans le Tab. 5.7.

Paramètre	Valeur	Unité
Н	83/365	-
$f_{c,j}/f_{c,28}$	(cf. Tab 5.4)	-
HR _{amb}	60 à 80%	%
[CO2] _{amb}	425	ppm
V _{ACC,0}	(cf. Tab. 5.6)	mm/j ^{1/2}

Tab. 5.7Paramètres d'entrée pour les simulations – La Rochelle XC4.

Résultats à 6 et 10 ans d'exposition



Fig. 5.22 Confrontation des fronts de carbonatation naturelle prédits par le modèle et les mesures expérimentales en cure « Air » – 6 et 10 ans d'exposition en conditions XC4.

Les résultats de confrontation du modèle de carbonatation aux mesures expérimentales, dans le cas d'exposition des bétons en conditions XC4 montrent une bonne prédiction.

5.5.3. Classe d'exposition XC3

Dans ce cas, les bétons sont à l'abri de la pluie. Par conséquence le paramètre H est considéré nul. Le temps effectif de carbonatation t_{eff} est égal au temps global d'exposition. Dans la suite, nous avons confronté les fronts de carbonatation prédits par le modèle avec les fronts de carbonatation mesurées expérimentalement pour 2 durées d'exposition : 6 ans et 10 ans. Les paramètres d'entrée simulés sont récapitulés dans le Tab. 5.8.

Paramètre	Valeur	Unité
Н	0/365	-
$f_{c,j}/f_{c,28}$	(cf. Tab 5.4)	-
HR _{amb}	50 à 70%	%
[CO2] _{amb}	425	ppm
V _{ACC,0}	(cf. Tab. 5.6)	mm/j ^{1/2}

Tab. 5.8Paramètres d'entrée pour les simulations – La Rochelle XC3.

Résultats à 6 et 10 ans d'exposition en cure « Air »



Fig. 5.23 Confrontation des fronts de carbonatation naturelle prédits par le modèle et les mesures expérimentales en cure « Air » – 6 et 10 ans d'exposition en conditions XC3.

Les résultats de confrontation du modèle de carbonatation aux mesures expérimentales, dans le cas où les bétons sont à l'abri montrent une bonne concordance. Les valeurs prédites rentrent dans les barres d'erreur des mesures. Une exception est notée pour le béton Réf III pour lequel le modèle surestime les fronts de carbonatation.



Résultats à 6 et 10 ans d'exposition en cure « Eau »



Les résultats en cure « Eau » montrent une tendance de sous-estimation du modèle des fronts de carbonatation.

5.6. Estimation de t_{ini} pour les classes d'exposition XC2, XC3 et XC4

Dans cette section, nous nous intéressons à l'estimation des durées d'initiation de la corrosion (t_{ini}) correspondant à une large gamme de bétons pour les classes d'exposition XC2, XC3 et XC4.

En guise de rappel, la classe d'exposition XC2 correspond à un environnement humide rarement sec, la classe XC3 à un environnement avec humidité modérée à l'abri d'une humidification extérieure et la classe XC4 à un environnement avec une alternance d'humification séchage.

Nous avons choisi de faire les simulations sur une sélection des bétons PN Perfdub pour lesquels la classe d'exposition visée est la classe d'exposition XC4 (la plus sévère selon la norme (NF EN 206+A1, 2016)) (cf. Tab 5.1). La composition de ces bétons est donnée dans le même tableau. Nous rappelons ici le type de liant utilisé et le rapport E/L :

- ✓ B1 : CEM I, E/C = 0,60;
- ✓ B5 : 40% CEM I 52 + 60% lattiers E/C = 0.58;

- ✓ B7 : 59% CEM I 52 + 41% filler calcaire, E/C = 0,39;
- ✓ B18 : 70% CEM I 52 + 30% cendres volantes E/L = 0,53;
- ✓ B31 : CEM III/A, E/C = 0,40;
- ✓ B40 : 70% CEM I 52 + 30% laitier, E/C = 0,49.

Nous utilisons dans le modèle développé (5.6) dans sa version cure humide comme référence pour les raisons exposées dans la section 5.4. L'estimation de $V_{ACC,0}$ correspondantes à ces bétons est faite par régression sur 3 mesures de front de carbonatation accélérée EN-PERFDUB à 0, 28, 56 et 70 jours. Ces fronts de carbonatation sont mesurés dans les conditions références : HR = 50% et [CO₂]_{réf} = 425 ppm. Les valeurs des vitesses VACC,0 estimées sont données dans le Tab. 5.9.

Tab. 5.9	Vitesses de carbonatation accélérée EN correspondantes aux bétons B1, B5, B7, B18,
	B31 et B40 Perfdub et les coefficients de corrélation correspondants.

Béton	Vitesse de carbonatation à 3% de CO ₂ (mm/j ^{1/2})	Coefficient de corrélation (R ²)
B1	0,64	0,85
B5	1,42	0,98
B7	1,40	0,94
B18	0,85	0,97
B31	0,78	0,98
B40	1,00	0,99

Le Tab. 5.10 présente les conditions d'environnement et les données d'entrée simulées pour les classes d'exposition XC2, XC3 et XC4.

Pour chaque classe d'exposition, nous avons simulé l'enrobage (c) recommandé par l'Eurocode 2 (cf. le tableau 4.4 N de la norme (NF EN 1992 1-1) en se fixant 2 classes structurales :

- ✓ une classe structurale S4 pour une durée d'utilisation du projet de 50 ans ;
- ✓ une classe structurale S6 pour une durée d'utilisation du projet de 50 ans.

Paramètre	Valeur	Unité
	XC2: H = 0 (pas de précipitations)	
Н	XC3 : H = 0 (pas de précipitations) XC4 : H = 60/365 (60 jours où les précipitations > 2,5mm par an)	-
f _{c,j} /f _{c,28}	0,35 correspondant à un décoffrage à 35% de $f_{c,28}$ (cure souvent pratiquée en chantier)	_
HR _{amb}	XC2 : 90 XC3 : 65 XC4 : 70 (Valeurs recommandées par (von Greve-Dierfeld et al., 2016a))	%
[CO2] _{amb}	425	ppm
V _{ACC}	(cf. Tab. 5.9)	$mm/j^{1/2}$
c	XC2 : $c = 25$ pour une classe structurale S4 et $c = 35$ pour une classe structurale S6 XC3 : $c = 25$ pour une classe structurale S4 et $c = 35$ pour une classe structurale S6 XC4 : $c = 30$ pour une classe structurale S4 et $c = 40$ pour une classe structurale S6	mm

Tab. 5.10 Paramètres d'entrée pour les simulations

Dans les Tab. 5.11, 5.12 et 5.13, nous présentons les durées pour lesquels les fronts de carbonatation prédits X_c atteignent l'enrobage fixé pour chaque classe d'exposition et classe structurale. Ces durées correspondent à la durée d'initiation de la corrosion (t_{ini}).

Tab. 5.11Estimation de la durée d'initiation de corrosion (t_{ini}) due à la carbonatation en cas de
la classe d'exposition XC4 (HR = 65% et H = 60/365) pour 2 classes structurales : S4
avec un enrobage c = 30mm et S6 avec c = 40mm.

Béton	$\mathrm{V}_{\mathrm{NAT},0}(\mathrm{mm}/\mathrm{an}^{1/2})$	Durée d'initiation de la corrosion t _{ini} (années)		
Deton		Classe structurale S4	Classe structurale S6	
B1	2,34	91	232	
B5	4,61	24	60	
B 7	4,55	24	62	
B18	2,95	58	147	
B31	2,75	66	168	
B40	3,39	44	111	

Tab. 5.12 Estimation de la durée d'initiation de corrosion (t_{ini}) due à la carbonatation en cas de
la classe d'exposition XC3 (HR = 70% et H = 0) pour 2 classes structurales : S4 avec
un enrobage c = 25mm et S6 avec c = 35mm.

Béton	$\mathrm{V}_{\mathrm{NAT},0}(\mathrm{mm}/\mathrm{an}^{1/2})$	Durée d'initiation de la corrosion t _{ini} (années)		
Deton		Classe structurale S4	Classe structurale S6	
B1	2,34	38	67	
B5	4,61	10	18	
B 7	4,55	10	18	
B18	2,95	24	43	
B31	2,75	28	49	
B 40	3,39	18	32	

Tab. 5.13Estimation de la durée d'initiation de corrosion (t_{ini}) due à la carbonatation en cas de
la classe d'exposition XC2 (HR = 90% et H = 0) pour 2 classes structurales : S4 avec
un enrobage c = 25mm et S6 avec c = 35mm.

Béton	$\mathrm{V}_{\mathrm{NAT},0}(\mathrm{mm}/\mathrm{an}^{1/2})$	Durée d'initiation de la corrosion t _{ini} (années)		
Deton		Classe structurale S4	Classe structurale S6	
B1	2,34	169	332	
B5	4,61	44	86	
B 7	4,55	45	88	
B18	2,95	107	210	
B31	2,75	123	242	
B40	3,39	81	159	

Les résultats obtenus par le modèle, montrent que pour les classes d'exposition XC2 et XC4 les durées d'initiation de corrosion (t_{ini}) prédites pour chaque classe structurale sont relativement supérieures à celles recommandées par l'Eurocode (NF EN 1992 1-1) : 50 ans pour la classe S4 et 100 ans pour la classe S6. Les bétons B4 et B7 sortent de cette tendance. En l'occurrence le béton B7, en conditions XC2, présente une durée t_{ini} de 45 ans pour la classe S4 et 88 ans pour la classe S6.

Dans cas de la classe d'exposition XC3 (environnement à humidité modérée à l'abri de précipitations), les durées d'initiation de corrosion sont en totalité inférieures à celles recommandées par la norme. En l'occurrence le béton B1, présente une durée t_{ini} de 38 ans (< 50 ans) pour une classe structurale S4 et une durée t_{ini} de 67 ans (< 100 ans) pour la classe structurale S6. Les enrobages recommandés par la norme pour cette classe d'exposition ne seraient pas suffisants pour atteindre les durées de vie préconisées.

A travers, les résultats présentés ci-haut, nous pouvons classifier la sévérité, prédite par le modèle, relative du risque à la carbonatation en termes des classes d'exposition comme suivant : XC3 > XC4 > XC2.

5.7. Conclusion

L'exploitation faite sur la base de données PERFDUB a montré que les vitesses de carbonatation ne se corrèlent pas au rapport E/L si aucune distinction entre les liants n'est faite. Nous avons aussi montré que le type de granulat peut avoir une influence conséquente sur les vitesses de carbonatation, ceci est expliqué par la porosité élevée de ces derniers. Cette base de données a aussi permis de définir des lois de passage entre la carbonatation accélérée EN-PERFDUB et la carbonatation naturelle dans les cas de la cure sèche et de la cure humide.

Le modèle développé permet d'intégrer les facteurs « environnement », « matériau » et « exécution » pouvant influencer l'avancement de front de carbonatation :

- ✓ La donnée matériau est une vitesse de carbonatation accélérée à 3% de CO₂ obtenue par un essai de performance
- ✓ L'effet des cycles d'humidification-séchage sont pris en considération par un temps effectif de carbonatation qui est exprimé en fonction d'un paramètre pluviométrique
- ✓ L'effet de cure est introduit en fonction de la maturité du matériau
- ✓ L'effet de l'humidité relative est pris en considération pour un large intervalle d'humidités relatives ambiante ; de 30% jusqu'à 100%.
- ✓ La concentration ambiante de CO₂ est prise en considération par un large intervalle des concentrations pouvant s'adapter à des environnements intérieurs ou extérieurs.

La confrontation du modèle à des données réelles de carbonatation naturelle en XC3 et XC4, sur une large gamme de bétons, à 6 ans et 10 ans donne de bons résultats.

L'estimation des durées d'initiation de corrosion pour des bétons conformes à la norme (NF EN 206+A1, 2016) pour les classes d'exposition XC, montre que l'enrobage préconisé pour la classe d'exposition XC3 ne permet pas d'atteindre la durée de projet correspondante définie dans la norme NF EN 1992-1-1. Néanmoins, pour les classes d'exposition XC2 et XC4, l'enrobage préconisé par l'Eurocode 2 permet d'atteindre les durées d'utilisation de projet préconisé pour une classe structurale S4.

Dans le chapitre 6, nous allons estimer les durées de propagation de corrosion (t_{prop}) pouvant être tolérées pour les bétons exposés en conditions XC2, XC3 et XC4. L'intérêt de cette partie est d'investiguer la possibilité d'étendre la durée d'utilisation des ouvragres pour lesquels la durée d'initiation de corrosion est inférieure à la durée d'utilisation préconisée par les normes en vigueur (NF EN 1992 1-1; NF EN 206+A1, 2016). Il s'agit notamment des bétons exposés dans des conditions de classe d'exposition XC3 comme nous l'avons soulevé sur ce chapitre.

Chapitre 6

Modélisation de la propagation de corrosion dans le béton armé

Sommaire

6.1.	Introduction	179
6.2.	Objectifs de la modélisation	179
6.3.	Modélisation de la corrosion	
6.3.1	1. Paramètre k _T : effet de la température	
6.3.2	2. Paramètre k _{HR} : effet de l'humidité relative	
6.3.3	3. Paramètre k_{CI} : influence de la quantité de chlorures	186
6.3.4	4. Résistivité électrique en conditions saturées ϱ_0	187
6.3.5	5. Paramètre V_0	
6.4.	Temps de propagation de la corrosion t _{prop}	190
6.5.	Application à différentes classes d'exposition	193
6.5.1	1. Classes d'exposition XS1, XS2 et XS3	194
6.5.2	2. Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	197
6.6.	Estimation de la durée d'utilisation des ouvrages : la somme de t _{ini} et t _{prop}	199
6.6.1	1. Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4	
6.6.2	2. Classes d'exposition XS3 et XS2	202
6.7.	Modélisation numérique de la corrosion galvanique	204
6.7.1	1. Description des modèles utilisés	204
6.7.2	2. Paramètres d'entrée	205
6.7.3	3. Géométrie	
6.7.4	4. Sorties de la simulation	
6.7.5	5. Influence de la distance entre l'anode et la cathode	207
6.7.0	6. Influence du courant cathodique limite	
6.7.7	7. Influence du rapport cathode anode	211
6.8.	Conclusion	214

6.1. Introduction

Bien que les approches basées sur les équations de Butler-Volmer de l'équilibre des systèmes de corrosion uniforme et/ou galvanique (cf. section 3.5 du Chapitre 3) soient considérées comme efficaces pour représenter les aspects électrochimiques de la corrosion, elles font intervenir des paramètres qui n'expriment pas l'effet des conditions environnementales et des propriétés du matériau sur la densité de courant de corrosion.

Dans ce chapitre, est présenté un modèle simplifié, destiné aux ingénieurs, de propagation de la corrosion. Le modèle est élaboré sur la base de résultats d'analyses statistiques effectuées sur des données expérimentales de littérature. Le modèle a la particularité d'introduire de façon explicite l'influence de la composition du matériau, via la résistivité électrique, ainsi que l'influence des conditions d'exposition, via l'humidité relative, la température et la quantité de chlorures, sur la densité de courant de corrosion. Le chapitre présente également la modélisation d'un système de corrosion galvanique pour analyser l'influence des paramètres géométriques ainsi que de la disponibilité en dioxygène sur le courant de corrosion galvanique.

6.2. Objectifs de la modélisation

Le modèle développé dans la suite se base sur l'approche d'(Alonso et al., 1988) qui suppose que la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistivité électrique du béton i_{corr} [μ A/cm²] :

$$i_{corr} = rac{V}{
ho}$$
 Eq. 6.1

Où : V $[\mu A.\Omega m.cm^{-2}]$ représente un potentiel traduisant la cinétique de corrosion et ϱ $[\Omega.m]$ la résistivité électrique du béton.

L'étude bibliographique sur les modèles de corrosion (cf. Chapitre 3) a soulevé des manques dans la littérature en termes de prise en considération des facteurs (environnement, matériau et géométrie) qui influencent la densité de courant de corrosion. Sur la base de cette étude bibliographique, et dans le cadre d'une démarche d'approche performantielle, les objectifs suivants ont été définis en termes de données d'entrée :

- température : introduire de manière explicite l'effet de la température sur la densité de courant de corrosion ;
- ✓ humidité relative : introduire un paramètre qui couple « empiriquement » les effets de l'humidité relative et de l'apport en dioxygène sur la densité de courant de corrosion. Cela présente une originalité par rapport aux modèles existants qui intègrent l'effet de l'humidité relative seulement sur la résistivité électrique (DuraCrete 2000) (cf. section 4.1 du Chapitre 3), ou l'effet de l'apport en dioxygène sur la densité de courant de corrosion en négligeant

l'effet de l'humidité relative sur la résistivité électrique (Huet et al. 2007) (cf. section 6.3 du Chapitre 3);

- quantité de chlorures : introduire de manière explicite l'effet de la quantité de chlorures sur la densité de courant de corrosion ;
- ✓ résistivité électrique : introduire l'effet des propriétés du matériau sur ce paramètre ;
- ✓ influence de la géométrie : introduire l'effet de la distance entre l'anode et la cathode ainsi que celui du rapport surfacique cathode/anode.

Par la suite, nous supposons que l'influence de la composition du matériau est prise en compte par la résistivité électrique et que l'influence des paramètres « environnement » est prise en compte directement sur i_{corr}, via le paramètre V.

6.3. Modélisation de la corrosion

Nous proposons une expression de la densité de courant de corrosion (Eq. (6.2)) qui suppose que la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistivité électrique (approche adoptée par (Alonso et al., 1988)). Nous y introduisons l'influence des paramètres « environnement » : humidité relative (qui inclut l'effet sur la disponibilité en oxygène) et température ainsi que l'influence de la quantité de chlorures présente au niveau de l'armature. Ce modèle (6.2) suppose une dé-corrélation entre l'influence de chaque paramètre introduit :

$$i_{corr} = V_0 \frac{k_T \cdot k_{HR} \cdot k_{Cl}}{\rho_0}$$
 Eq. 6.2

Où : i_{corr} [μ A.cm⁻²] est la densité de courant de corrosion, V₀ [μ A. Ω m.cm⁻²] constante qui traduit le potentiel de corrosion, Q_0 [Ω .m] résistivité électrique du béton en conditions saturées, k_T [-] paramètre qui traduit l'influence de la température, k_{HR} [-] paramètre qui exprime l'influence de l'humidité relative et k_{CI} [-] paramètre relatif à l'influence de la quantité de chlorures.

Dans ce qui suit, nous présenterons l'expression de chaque paramètre, ainsi que la démarche adoptée pour la prise en considération de son influence sur la densité de courant de corrosion i_{corr}.

6.3.1. Paramètre k_T : effet de la température

Nous introduisons un paramètre k_T pour prendre en considération l'influence de la température sur la densité de courant de corrosion i_{corr} . k_T est défini comme suivant :

$$k_T = \frac{i_{corr}(T)}{i_{corr}(T_0)}$$
 Eq. 6.3

Ou: T [K] est la température ambiante, considérée égale à la température moyenne annuelle pour un environnement donné et T₀ [K] température de référence fixée à 293K.

La loi d'évolution choisie pour ce paramètre est une loi d'Arrhenius (Hunkeler, 1994; Jäggi et al.,

2007; Schiegg et al., 2007) (cf. section 4.1 du Chapitre 3). Cette loi (6.5) fait intervenir un paramètre b [K] qui décrit l'influence de l'énergie d'activation traduisant les vitesses des réactions chimiques en fonction de la température. Pour une température donnée T, la densité de courant de corrosion i_{corr} est exprimée comme suit :

$$i_{corr}(T) = i_{corr}(T_0) \cdot e^{-b(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}$$
 Eq. 5.4

L'équation (5.4) est valable pour un degré de saturation en eau liquide constant au niveau de l'interface acier béton (cf. section 3.4.1 du Chapitre 3).

Les équations (6.3) et (6.4) permettent de définir l'expression de k_T :

$$k_T = e^{-b\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$
 Eq. 6.5

La Fig. 6.1 montre l'évolution du paramètre k_T en fonction de la température obtenue à partir de différentes compositions de bétons et de mortiers de la littérature :

- ✓ 2 bétons carbonatés (CEM I, E/C = 0.5 et 0.6) (Andrade et al., 1998a) ;
- ✓ 2 bétons avec ajouts de chlorures dans l'eau de gâchage (CEM I, E/C =0,6 ; ajout de 1% et 2% de NaCl par rapport à la masse de ciment) (Andrade et al., 1998a) ;
- ✓ 1 mortier (CEM I, E/C = 0.6) (Jäggi et al., 2007);
- ✓ 3 mortiers avec ou sans ajouts de chlorures dans l'eau de gâchage (CEM I, E/C = 0,5 avec 0, 2 et 6% Cl) (Pour-Ghaz et al., 2009).

Nous avons récupéré les mesures expérimentales de la densité de courant de corrosion i_{corr} en fonction de la température T de chaque référence. Ensuite nous avons normalisé ces mesures de i_{corr} par rapport à leur valeur mesurée à $T_0 = 293$ K. Cela nous a permis d'avoir une évolution normalisée pour quantifier le paramètre k_T (6.3) qui est évalué pour chaque mesure exploitée. La Fig. 6.1 présente l'évolution de k_T obtenue.

La plage de température des données exploitées varie de -5°C à 45°C ; ce qui représente une large gamme de températures annuelles habituellement rencontrées (Ding et al., 2018).



Fig. 6.1 Evolution du paramètre k_T en fonction de la température obtenue sur différents matériaux cimentaires de la littérature (Andrade et al., 1998a; Jäggi et al., 2007; Pour-Ghaz et al., 2009).

L'estimation du paramètre b de l'équation (6.5) est faite à travers une analyse de régression non linéaire par la méthode des moindres carrés en utilisant un algorithme à régions de confiance. Pour les données présentées sur la Fig. 6.1, la minimisation de la fonction $k_T(b)$ (Eq. (6.5)) aboutit à une valeur moyenne de b égale à 4220K (courbe bleu sur la Fig. 6.1). La définition d'un intervalle de confiance de 95%, statistiquement acceptable, permet de définir l'incertitude sur la valeur b :

$$b = 4220 \pm 190 K$$
 Eq. 6.6

Cette incertitude est due, d'une part, aux barres d'erreur expérimentales sur une même mesure de i_{corr} pour une température donnée, et d'autre part, aux différentes compositions de matériau exploitées. En effet, b est un paramètre qui traduit l'énergie d'activation du matériau. Cette dernière dépend de la nature du matériau (ASTM C1074-98, 1998; Soutsos et al., 2013).

6.3.2. Paramètre k_{HR} : effet de l'humidité relative

La Fig. 6.2 montre d'une façon conceptuelle l'effet de l'humidité relative ambiante sur la densité de courant de corrosion i_{corr}. Le schéma conceptuel permet d'établir les constats suivants :

Pour des humidités relatives HR < HR_{crit}, la conductivité électrique du béton σ augmente avec l'augmentation de HR (inversement, la résistivité électrique Q diminue). Pour ces humidités relatives, l'apport en oxygène est abondant et le processus de corrosion est contrôlé par la disponibilité en eau. Pour des humidités relatives inférieures à 40%, (Bertolini et al., 2013) montrent que la conductivité électrique du béton est négligeable. Par conséquent, la résistivité électrique est très élevée $\varrho \sim \infty$. Cela induit une densité de courant de corrosion négligeable $i_{corr} \sim 0$.

- ✓ Pour des humidités relatives HR ~ HR_{crit}, les conditions favorables à la corrosion sont réunies (en termes de disponibilité en eau et en oxygène). Dans ce cas, la densité de courant de corrosion i_{corr} est maximale i_{corr}(HR_{crit}) = i_{corr,max}.
- ✓ Pour des humidités relatives HR > HR_{crit}, la diffusion du dioxygène est ralentie. (Tuutti, 1982) définit un seuil du coefficient de diffusion du dioxygène D_{02,seuil} = 0,3 10⁻⁸ m²/s audessous duquel le processus de corrosion devient sous contrôle cathodique (i.e. réduction du dioxygène à la cathode) (cf. section 3.4.1 du Chapitre 3). Dans ce cas, la densité de courant de corrosion i_{corr} décroit en augmentant l'humidité relative.



Fig. 6.2 Schéma conceptuel montrant l'effet de l'humidité relative ambiante sur la densité de courant de corrosion i_{corr}.

Comme nous l'avons évoqué dans la section 3.4.1 du Chapitre 3, il n'existe pas de consensus dans la littérature sur l'effet de la disponibilité en dioxygène sur i_{corr} dans des conditions saturées (i.e. HR = 100%). Certains travaux évoquent un seuil en humidité relative HR_{crit} au-delà duquel le contrôle devient cathodique (le processus de corrosion est contrôlé par la disponibilité en O_2) (González et al., 1993; Huet et al., 2007; Tuutti, 1982), tandis que d'autres considèrent que la disponibilité en O_2 n'est pas une condition nécessaire à la corrosion (Stefanoni et al., 2018). Ceci sous-entend que la densité de corrosion i_{corr} est maximale pour HR = 100%.

Différents modèles de littérature (DuraCrete, 2000; Huang et al., 2013; Yu et al., 2014) considèrent l'influence de l'humidité relative sur la résistivité électrique du béton pour la prédiction de la densité de courant de corrosion i_{corr} (cf. Eq. 3.49 du Chapitre 3). Cette approche néglige l'influence de l'apport en dioxygène sur la densité de corrosion i_{corr} . En guise d'exemple, la Fig. 6.3 montre l'influence de l'humidité relative sur la résistivité électrique du béton introduite dans le modèle DuraCrete via le paramètre $k_{R,RH}$. La résistivité électrique est minimale pour HR = 100%.

L'utilisation d'un modèle de type DuraCrete (cf. Eq. 3.48 du Chapitre 3) aboutit à des prédictions des densités de courant de corrosion i_{corr} maximales pour HR = 100%. Ce type de modèles surestiment la densité de courant de corrosion i_{corr} pour des conditions saturées.



Fig. 6.3 Influence de l'humidité relative sur : (a) la résistivité électrique, (b) la densité de courant de corrosion i_{corr} d'après le modèle (DuraCrete, 2000).

Pour le modèle élaboré dans ce travail, nous avons exploité des données de la littérature pour prendre en considération l'effet simultané de l'humidité relative et de l'apport en dioxygène sur i_{corr}. Pour ce faire, nous avons introduit un paramètre k_{HR} écrit en fonction de l'humidité relative critique HR_{crit} pour laquelle la densité de courant de corrosion est maximale (Fig. 6.3). k_{HR} est défini comme suivant :

$$k_{HR} = \frac{i_{corr}(HR)}{i_{corr}(HR_{crit})}$$
 Eq. 6.7

Où : HR [%] humidité relative ambiante, considérée égale à l'humidité relative moyenne annuelle pour un environnement donné et HR_{crit} [%] humidité relative critique.

La Fig. 6.4 montre l'évolution du paramètre k_{HR} en fonction de l'humidité relative obtenue à partir de différentes compositions de bétons et de mortiers de la littérature :

- ✓ 4 bétons (CEM I, E/C = 0,7) : béton sain (VB-T), béton avec ajout de 5% de NaCl à l'eau de gâchage (VB-G), béton carbonaté (VB-C) et béton exposé aux cycles de séchage / humidification par une solution salée (VB-I) (Bouteiller et al., 2012);
- ✓ 1 mortier carbonaté (CEM I, E/C = 0.5) (ST-CEMI) (Stefanoni et al., 2018) ;
- ✓ 1 mortier carbonaté (CEM II, E/C = 0,5) (ST-CEMII) (Stefanoni et al., 2018).

Nous avons également exploité les recommandations du comité européen de normalisation correspondantes aux classes d'exposition XS1, XS2 et XS3 – (CEN/TC 250/SC 2/WG 1/TG 10 N 89).

Pour ce faire, nous avons récupéré les mesures expérimentales de la densité de courant de corrosion i_{corr} en fonction de l'humidité relative de chaque référence. Ensuite, nous avons normalisé ces mesures de i_{corr} par rapport à leur valeur maximale à une certaine HR_{crit}. Cela nous a permis d'avoir une évolution normalisée pour quantifier le paramètre k_{HR} (6.7) qui est évalué pour chaque mesure exploitée. La Fig. 6.4 présente l'évolution de k_{HR} obtenue.



Fig. 6.4 Paramètre k_{HR} : Régression non linéaire sur des données expérimentales de la littérature pour l'évaluation de l'influence de l'humidité relative sur la densité de courant de corrosion.

La régression non linéaire (Fig. 6.4) aboutit à une expression k_{HR} en forme de fonction lorentzienne :

$$k_{HR} = \frac{i_{corr}(HR)}{i_{corr}(HR_{crit})} = \frac{1}{\left(\frac{HR - HR_{crit}}{c}\right)^2 + 1}$$
 Eq. 6.8

Où : c [%] est une constante obtenue par régression non-linéaire.

Compte tenu de l'absence de consensus dans la littérature sur l'influence de l'humidité relative ambiante HR sur la densité de courant de corrosion i_{corr}, nous avons défini 2 approches :

- en faisant une régression optimale sur les données exploitées (courbe noire) qui aboutit à une HR_{crit} = 92%. Dans ce cas le paramètre c est égal à 6 ;
- ✓ une approche plus sécuritaire (courbe rouge) avec une $HR_{crit} = 100\%$ et un c égal à 14,28.

L'approche retenue pour les simulations faites dans la section 6.5 est l'approche sécuritaire.

6.3.3. Paramètre k_{Cl} : influence de la quantité de chlorures

Plusieurs travaux de littérature ont investigué l'influence de la quantité de chlorures présente dans la solution porale sur la densité de courant de corrosion (Andrade et al., 1998b; Bamforth, 1994) et sur la résistivité électrique (Saleem et al., 1996) (cf. section 4.1 du Chapitre 3)

Nous introduisons un paramètre k_{Cl} pour prendre en considération l'influence de la quantité de chlorures sur la densité de courant de corrosion i_{corr} . k_{Cl} est défini comme suit :

$$k_{Cl} = \frac{i_{corr}(C_{Cl})}{i_{corr}(C_{Cl,0})}$$
 Eq. 9

Où : C_{CI} [% masse de liant] est la quantité de chlorures libres dans la solution porale du béton, et $C_{CI,0}$ [% masse de liant] quantité de chlorures libres de référence, fixée à 0% de la masse de liant. La Fig. 6.6 montre l'évolution du paramètre k_{CI} en fonction de la quantité de chlorures obtenue à partir de différentes compositions de bétons et de mortiers de la littérature :

- ✓ 2 bétons avec ajouts de chlorures dans l'eau de gâchage (CEM I, E/C =0,6 ; ajout de 1% (AND-1) et 3% (AND-3) de NaCl par rapport à la masse de ciment) (Andrade et al., 1998a) ;
- ✓ 3 mortiers (CEM I ; E/C = 0,5 avec 0, 2 et 6% Cl) (Pour-Ghaz et al., 2009). Les données exploitées sur ces mortiers représentent des conditions d'exposition différentes en termes d'humidité relative (50, 90 et 100%) et de température (0, 30 et 50 °C). Les références de (Pour-Ghaz et al., 2009) sont notées PG-HR-T où HR est l'humidité relative et T la température.

Pour quantifier k_{Cl} , nous avons récupéré les mesures expérimentales de la densité de courant de corrosion i_{corr} en fonction de la concentration des ions chlorure C_{Cl} de chaque référence. Ensuite nous avons normalisé ces mesures de i_{corr} par rapport à leur valeur à une concentration $C_{Cl} = 0\%$ de la masse de liant. Cela nous a permis d'avoir une évolution normalisée pour quantifier le paramètre k_{Cl} (6.9) qui est évalué pour chaque mesure exploitée. La Fig. 6.5 présente l'évolution de k_T obtenue.



Fig. 6.5 Paramètre k_{Cl} : Régression non linéaire sur des données expérimentales de la littérature pour l'évaluation de l'influence de la quantité de chlorures sur la densité de courant de corrosion.

L'analyse de régression (Fig. 6.5) aboutit à une expression linéaire pour le paramètre k_{Cl} :

$$k_{Cl} = \alpha_{Cl}.C_{Cl} + \beta$$
 Eq. 6.10

Où : C_{CI} [% masse de liant] quantité de chlorures libres, α_{CI} et β [-] constantes de régression ($\alpha_{CI} = 2,9 \pm 0.3$ et $\beta = 1$).

6.3.4. Résistivité électrique en conditions saturées ϱ_0

Une valeur de référence ϱ_0 pour la résistivité électrique en conditions saturées est choisie. ϱ_0 est mesurée sur des matériaux bien hydratés en utilisant la méthode Wenner (ASTM G57 - 06). Cette valeur de référence dépend du matériau et peut être mesurée en laboratoire ou estimée à partir de formules empiriques de la littérature. L'équation (6.11) présente un exemple de formule empirique (LIFECON, 2004) qui permet d'estimer la résistivité électrique pour différents types de liant (CEM I, CEM II et CEM III) et différents rapports E/L (entre 0,40 et 0,60) :

$$\rho_0 = \rho_{E/L=0.45} \cdot e^{a_0 \cdot (E/L-0.45)}$$
Eq. 6.11

Où : E/L [-] rapport eau sur liant pour un matériau donné, $\varrho_{E/L=0,45}$ [Ω .m] résistivité électrique d'un matériau ayant un rapport E/L = 0,45 et a₀ [-] exposant de régression qui dépend du type de liant (CEM I: $a_0 = -2,9$; CEM I + CV: $a_0 = -6,4$; CEM III: $a_0 = -2,2$).

Il existe des corrélations empiriques dans la littérature pour passer d'un protocole à l'autre (LIFECON, 2004) si un protocole différent de Wenner est utilisé.

6.3.5. Paramètre V_0

Le paramètre V_0 a été calé en utilisant les mêmes données exploitées précédemment en fixant une résistivité de référence en conditions saturées :

$$i_{corr} = V_0 \frac{k_T \cdot k_{HR} \cdot k_{Cl}}{\rho_0} = V_0 \frac{K}{\rho_0}$$
 Eq. 6.12

Nous allons distinguer 2 valeurs de V_0 selon le cas d'exposition : bétons carbonatés et bétons chlorurés au gâchage.

Cas de bétons carbonatés

Les données exploitées correspondent à 2 bétons carbonatés (CEM I ; E/C = 0,5 avec 250 et 350 kg/m³ de teneur en ciment) – (Andrade et al., 1998a). La Fig. 6.6 montre l'analyse de régression linéaire sur les valeurs expérimentales de i_{corr} et les valeurs prédites par le rapport K/ ϱ_0 afin d'estimer une valeur de V₀. Pour un béton à base de CEM I avec un E/C = 0,5, la résistivité électrique en conditions saturées est ϱ_0 = 196 Ω .m (estimée à partir de l'Eq. (6.11)). Les valeurs de K sont estimées en calculant les valeurs de k_{HR} (Eq. (6.8)) et k_T (Eq. (6.5)). Dans le cas de bétons carbonatés k_{CI} = 1 (C_{CI} = 0% masse de liant). Les valeurs de température T exploitées varient de 273K à 301K. L'humidité relative moyenne pour ces bétons est de 50%.



Fig. 6.6 Estimation du paramètre V₀ dans le cas de bétons carbonatés.

Nous aboutissons à un $V_0 = 662,34 \ \mu A.\Omega m.cm^{-2}$ dans le cas de bétons carbonatés.

Cas de bétons chlorurés au gâchage

La même analyse précédente a été appliquée sur :

 ✓ 2 bétons chlorurés (CEM I ; E/C =0,60 ; ajout de 1% et 2% de NaCl par rapport à la masse de ciment) – (Andrade et al., 1998a).

La Fig. 6.7 montre le calage du paramètre V₀. Pour un béton à base de CEM I avec un E/C = 0,60, la résistivité électrique en conditions saturées est $\varrho_0 = 147 \ \Omega$.m (estimée à partir de l'Eq. (6.11)). Les valeurs de K sont estimées en calculant les valeurs de k_{Cl} (Eq. (6.10)), k_{HR} (Eq. (6.8)) et k_T (Eq. (6.5)). Les valeurs de température T exploitées varient de 268K à 301K. L'humidité relative moyenne pour ces bétons est de 50%. Les concentrations de chlorures libres considérées sont 1% et 2% de la masse de liant.



Fig. 6.7 Estimation du paramètre V₀ dans le cas de bétons chlorurés au gâchage.

Nous aboutissons à un $V_0 = 93,86 \ \mu A.\Omega m.cm^{-2}$ dans le cas de bétons chlorurés au gâchage.

6.4. Temps de propagation de la corrosion t_{prop}

La vitesse de corrosion V_{corr} peut être calculée en fonction de la densité de courant de corrosion i_{corr} (Eq. (6.2)) par une relation déduite de la loi de Faraday (valable en cas de corrosion uniforme) :

$$V_{corr} = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{M_{Fe}}{z_a \rho F} i_{corr}$$
 Eq. 6.14

Où : V_{corr} [m/s] vitesse de corrosion i_{corr} (A/m²) la densité de courant de corrosion, Δs [m] est la perte en diamètre, M_{Fe} [56 g/mol] masse molaire du fer, F [C] constante de Faraday (96500 C), z_a [-] nombre d'électrons échangés à l'anode, Δt [s] la durée (s) et ϱ [g/m³] la masse volumique de l'acier

D'une manière plus simplifiée, par application numérique, nous pouvons écrire :

$$V_{corr}$$
 [µm/an] = 11,61 i_{corr} [µA/cm²] Eq. 6.15

Pour estimer le temps de propagation de la corrosion, une perte de diamètre tolérable, pour une ouverture de fissure donnée, est définie comme un état limite. (Torres-Acosta et al., 2004) ont défini une profondeur critique X_{crit} [µm] de perte en diamètre pour laquelle l'ouverture de fissure est égale à 0,1 mm. (Torres-Acosta et al., 2004) proposent une formule empirique pour estimer cette profondeur en fonction des données géométriques :

$$X_{crit} = X_0 \left(\frac{c}{\phi}\right) \left(\frac{c}{L} + 1\right)^2$$
 Eq. 6.16

Où : c [mm] est l'enrobage, Ø [mm] diamètre de l'armature, L [mm] longueur de la zone anodique (voir Fig. 6.8) et X₀ [µm] constante de régression (X₀ = 11 µm).



Fig. 6.8 Géométrie conceptuelle d'un élément en béton armé.

Le temps de propagation de la corrosion t_{prop} [an] est défini comme suivant :

$$t_{prop} = \frac{X_{crit}}{V_{corr}}$$
 Eq. 6.17

 $O\hat{u}$: V_{corr} [μ m/an] vitesse de corrosion et X_{crit} [μ m] perte de diamètre critique pour une ouverture de fissure de 0,1 mm.



Récapitulatif du mode opératoire du modèle développé

Fig. 6.9 Mode opératoire du modèle de courant de corrosion i_{corr}.

L'expression explicite du modèle de densité de courant corrosion i_{corr} élaboré dans ce travail s'écrit comme suit :

$$i_{corr} = \frac{V_0}{\rho_0} \frac{(\alpha . C_{Cl} + \beta) . e^{-b(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}}{\left(\frac{HR - HR_{crit}}{c}\right)^2 + 1}$$
Eq. 6.18

Les valeurs des paramètres constants du modèle sont données dans le Tab. 6.1.

Paramètre	Valeur
$V_0 ~(\mu A.\Omega m.cm^{-2})$	Carbonatation : $V_0 = 662,34$ Chlorures : $V_0 = 93,86$
HR _{crit} (%)	100%
Т ₀ (К)	293
b (K)	4220
α _{Cl} (-)	2,9
β (-)	1
c (%)	14,28

Tab. 6.1 Valeurs des paramètres constants du modèle de densité de courant de corrosion i_{corr}.

6.5. Application à différentes classes d'exposition

Le modèle de propagation de corrosion élaborée dans ces travaux est simulé sur les mêmes bétons que nous avons simulé en phase d'initiation de corrosion (cf. section 4.6 du Chapitre 4 et section 5.6 du Chapitre 5). Le modèle de corrosion a été appliqué à 6 classes d'exposition différentes suivant la norme (NF EN 206+A1, 2016) :

- ✓ Corrosion par les chlorures de l'eau de mer : classes d'exposition XS1, XS2 et XS3 (NF EN 206+A1, 2016).
- ✓ Corrosion par carbonatation : classes d'exposition XC2, XC3 et XC4 (NF EN 206+A1, 2016).

Pour les estimations des durées de propagation de corrosion (t_{prop}), Nous avons considéré les enrobages recommandés par la norme pour une classe structurale S6 (durée de vie visée de 100 ans) pour chaque classe d'exposition (voir Tab. 6.2)

Etant donné que X_{crit} dépend de l'enrobage c (Eq. (6.16)), sa valeur dépendra donc de la classe d'exposition simulée.

 X_{crit} dépend également du rapport enrobage et longueur anodique. Nous proposons ici d'adapter ce rapport pour le cas de corrosion uniforme et de corrosion localisée :

- ✓ Corrosion uniforme : c/L ~ 0 (simulé pour les classes d'exposition de carbonatation XC, cf. section 3.3 du Chapitre 3)
- ✓ Corrosion localisée : c/L ~ 1 (simulé pour les classes d'exposition XS, cf. section 3.3 du Chapitre 3)

Le Tab. 6.2 présente les enrobages, les rapports c/L et les pertes de diamètres X_{crit} correspondant pour chaque classe d'exposition simulée dans la suite. Le diamètre des armatures d'acier est considéré constant dans tous les cas simulés et est égal à $\varphi = 20$ mm.

Classes	c (mm)	c/L	X _{crit} (mm)
XS1	45	~ 1 (corrosion localisée) (Busba et al., 2013)	99
XS2	50	~ 1 (corrosion localisée) (Busba et al., 2013)	110
XS3	55	~ 1 (corrosion localisée) (Busba et al., 2013)	121
XC2	35	~ 0 (corrosion uniforme) (Busba et al., 2013)	19,25
XC3	35	~ 0 (corrosion uniforme) (Busba et al., 2013)	19,25
XC4	40	~ 0 (corrosion uniforme) (Busba et al., 2013)	22

Tab. 6.2Enrobages, rapports c/L et pertes de diamètre tolérées X_{crit} correspondants pour les
classes d'exposition XS1, XS2, XS3, XC2, XC3 et XC4.

A l'échelle européen (CEN/TC 250/SC 2/WG 1/TG 10 N 89), la valeur de X_{crit} est souvent considérée indépendante de la géométrie est prise égale à 100µm. Dans nos calculs d'estimation de t_{prop} , nous avons décidé de rajouter cette valeur en guise de comparaison avec les valeurs prédites par le modèle de X_{crit} proposé par (Torres-Acosta et al., 2004). On observe que les valeurs prédites par ce modèle en cas des classes d'exposition XS (corrosion localisée) est proche de 100µm. Néanmoins, les valeurs en cas des classes d'exposition XC sont inférieures (entre 19 et 22mm). A noter que les valeurs de t_{prop} dépendent directement de ce seuil. Les vitesses de corrosion V_{corr} présentent un indicateur plus objectif.

Dans le cas de la corrosion par les chlorures de l'eau de mer, étant donné que le paramètre k_{Cl} (section 6.3.3) est exprimé en chlorures libres, nous choisissons un seuil critique de l'amorçage de corrosion en chlorures libres $C_{crit} = 0,4\%$ de la masse de liant en dépit de l'absence, dans la littérature, de consensus sur la valeur de ce seuil (cf. section 1.2.4 du Chapitre 1).

6.5.1. Classes d'exposition XS1, XS2 et XS3

La vitesse de corrosion dans le cas de classe d'exposition XS2 est déduite de celle mesurée en XS3 comme suit (CEN/TC 250/SC 2/WG 1/TG 10 N 89) :

$$V_{corr}(XS_2) = \frac{V_{corr}(XS_3)}{7}$$
 Eq. 6.19

Ce choix a été fait étant donné que nous n'avions pas assez de données en conditions XS2 pour calibrer le paramètre k_{HR} dans ce cas (cf. Fig. 6.4).

Les conditions d'environnement, simulées, en termes d'humidité relative ambiante et de température sont les suivantes :

- ✓ classe d'exposition XS1 (zone aerée) : HR = 70% et T = 20°C ;
- ✓ classe d'exposition XS2 (zone immergée) : HR = 100% et T = 20°C ;
- ✓ classe d'exposition XS1 (zone de marnage) : HR = 95% et T = 20°C.

Exemple 1 : CEM I - E/C = 0,60 (ϱ_0 = 55 Ω .m mesurée à 90j) – B1 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.3 Estimation des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les vitesses de corrosion (V_{corr}) et les durées de propagation de corrosion (t_{prop}) en cas des classes d'exposition XS3, XS2 et XS1 pour le béton B1 Perfdub.

Classes d'exposition	i _{corr}	V _{corr}	X _{crit}	t_{prop}
Classes d'exposition	$(\mu A/cm^2)$	µm/an	(mm)	(années)
VC2	2 79	38.00	121	3,18
A33	3,20	58,09	100	2,63
VSD	0.47	E 44	110	20,22
A32	0,47	5,44	100	18,38
XS1	0,68	7,9	99	12,53
			100	12,66

Exemple 2 : CEM III/A 42, E/C = 0,50 ($\varrho_0 = 206 \Omega$.m valeur mesurée) – Béton B17 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.4Estimation des densités de courant de corrosion (icorr), les vitesses de corrosion (Vcorr)
et les durées de propagation de corrosion (tprop) en cas des classes d'exposition XS3,
XS2 et XS1 pour le béton B17 Perfdub.

Classes d'exposition	i _{corr} (μA/cm²)	V _{corr} μm/an	X _{crit} (mm)	t _{prop} (années)
VS3	0,88	10,17	121	11,90
A33			100	9,83
XS2	0.15	1,77	110	62,13
	0,15		100	56,48
XS1	0,18	2,09	99	47,37
			100	47,85

Exemple 3 : 90% CEM I 52 + 10% fumées de silice, E/C = 0,40 ($\varrho_0 = 276 \Omega$.m valeur mesurée) – Béton B38 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.4Estimation des densités de courant de corrosion (icorr), les vitesses de corrosion (Vcorr)
et les durées de propagation de corrosion (tprop) en cas des classes d'exposition XS3,
XS2 et XS1 pour le béton B38 Perfdub.

Classes d'exposition	i _{corr} (μA/cm²)	V _{corr} (µm/an)	X _{crit} (mm)	t _{prop} (années)
VC2	0,65	7,58	121	15,96
A53			100	13,19
XS2 0.00	1.00	110	101,01	
A32	0,09	1,09	100	91,83
VC1	0.14	1 50	99	62,70
A01	0,14	1,36	100	63,33

Dans le cas d'une exposition en conditions immergées (XS2), les valeurs de i_{corr} pour les 3 bétons sont comprises entre 0,09 à 0,47 μ A/cm². D'après les recommandations (RILEM TC-154-EMC, 2004) (voir Tab. 6.5), de telles valeurs présentent un risque de corrosion faible. Cela permet d'atteindre des durées de propagation de corrosion élevées. En l'occurrence pour le béton B1 (considéré comme béton ordinaire), une durée t_{prop} qui dépassent 18 ans de propagation de corrosion est observée. Ces durées sont d'autant plus élevées que les bétons présentent des résistivités électriques élevées. C'est le cas des bétons B17 et B38 qui peuvent présenter des durées de propagation (t_{prop}) qui dépassent 50 ans.

Dans le cas de la classe d'exposition (XS1), les valeurs de i_{corr} pour les bétons B17 et B38 (qui sont considérés comme des bétons à haute performance) sont comprises entre 0,14 et 0,18 μ A/cm². Ces valeurs présentent un risque de corrosion faible. Pour le béton B1 (considéré comme béton ordinaire), la valeur de i_{corr} est supérieure à celle des bétons B17 et B38 et est égale à 0,68 μ A/cm². Cette valeur présente un risque de corrosion modéré. En l'occurrence pour le béton B1, des valeurs de (t_{prop}) supérieures à 12 ans sont obtenues.

En conditions de marnage (XS3), la valeur de i_{corr} correspondant au béton B1 est 3,28 μ A/cm² (> 1 μ A/cm²). D'après le Tab. 6.5, cette valeur présente un risque de corrosion très élevé. Les valeurs de i_{corr} pour les bétons B17 et B38 sont comprises entre 0,65 et 0,88 μ A/cm². Ces valeurs présentent un risque de corrosion modéré voir élevé. Les conditions d'exposition en zone de marnage défavorisent les bétons en termes de durée de propagation de corrosion tolérée. En l'occurrence des valeurs entre 2,63 et 3,18 sont obtenues pour les bétons B17 et B30 (haute résistivité électrique faible). Néanmoins, des durées entre 9 et 16 ans sont obtenues pour les bétons B17 et B30 (haute résistivité électrique).

Les résultats montrent que les conditions les plus agressives correspondent à des conditions de marnage (XS3), suivies des conditions atmosphériques (XS1) puis des conditions immergées (XS2).

i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	Risque de corrosion
< 0,1	< 0,001	Négligeable
0,1-0,5	0,001 - 0,005	Faible
0,5 - 1	0,005 - 0,010	Modéré
> 1	> 0,010	Elevé

Tab. 6.5Risque de corrosion dans le béton armé selon les valeurs de la densité de courant de
corrosion i_{corr} et la vitesse de corrosion V_{corr} (RILEM TC-154-EMC, 2004).

6.5.2. Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4

En cas de carbonatation, le paramètre ka n'intervient pas. L'expression explicite du modèle est :

$$i_{corr} = \frac{V_0}{\rho_0} \frac{e^{-b(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}}{\left(\frac{HR - HR_{crit}}{c}\right)^2 + 1}$$
 Eq. 6.20

Les constantes du modèle sont définies dans le Tab. 6.1.

Les conditions d'environnement, simulées, en termes d'humidité relative ambiante et de température sont les suivantes :

- ✓ classe d'exposition XC2 (humide rarement sec) : HR = 90% et T = 20°C ;
- ✓ classe d'exposition XC3 (humidité modérée à l'abri) : HR = 70% et T = 20°C ;
- ✓ classe d'exposition XC4 (alternance d'humidification séchage) : HR = 65% et T = 20°C.

Exemple 1 : 70% CEM I 52 + 30% cendres volantes - E/C = 0,53 ($\rho_0 = 367 \Omega$ m mesurée à 365j) - Béton B18 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.6 Estimation des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les vitesses de corrosion (V_{corr}) et les durées de propagation de corrosion (t_{prop}) en cas des classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 pour le béton B18 Perfdub.

Classes d'exposition	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V _{corr} (µm/an)	X _{crit} (mm)	t _{prop} (années)
VCA	0.22	2.07	22	5,69
AC4	0,33	3,87	100	25,85
XC3	0,26	2,99	19,25	6,44
			100	33,46
XC2	1,21	14,04	19,25	1,37
			100	7,12

Exemple 2 : 40% CEM I 52 + 60% laitiers - E/C = 0,58 ($\rho_0 = 214,67 \ \Omega m$ mesurée à 365j) - Béton B5 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.7Estimation des densités de courant de corrosion (icorr), les vitesses de corrosion (Vcorr)
et les durées de propagation de corrosion (tprop) en cas des classes d'exposition XC4,
XC3 et XC2 pour le béton B5 Perfdub.

Classes d'exposition	i _{corr} (μA/cm²)	V _{corr} μm/an	X _{crit} (mm)	t _{prop} (années)
VCA	0,57	6,61	22	3,33
AC4			100	15,12
VC2	0.44	5 11	19,25	3,77
ACS	0,44	5,11	100	19,57
VC2	2.07	24.01	19,25	0,80
AC2	2,07	24,01	100	4,17

Exemple 3 : CEM III/A 52, E/C = 0,40 ($\varrho_0 = 461 \ \Omega.m$ valeur mesurée à 365j) – Béton B31 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

Tab. 6.8 Estimation des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les vitesses de corrosion (V_{corr}) et les durées de propagation de corrosion (t_{prop}) en cas des classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 pour le béton B31 Perfdub.

Classes d'exposition	i _{corr} (μA/cm²)	V _{corr} μm/an	X _{crit} (µm)	t _{prop} (années)
VC4	0,27	3,08	22	7,14
AC4			100	32,47
VC2	0.21	2 20	19,25	8,09
ACJ	0,21	2,30	100	42,03
XC2	0,96	11,18	19,25	1,72
			100	8,94

Pour les 3 exemples simulés, les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} correspondant à un environnement avec humidité modérée (XC3) et un environnement avec des alternances d'humidification séchage (XC4) sont comprises entre 0,21 et 0,57 μ A/cm² (les valeurs les plus élevées sont obtenues en XC4) D'après le Tab. 6.5, des telles valeurs présentent des conditions faibles de corrosion. Suivant le X_{crit}, les valeurs de t_{prop} correspondantes à la classe d'exposition XC4 varient entre 3 et 7 ans pour un X_{crit} de 22µm qui est relativement défavorisant par rapport un X_{crit} de 100µm qui permettrait d'atteindre des t_{prop} de 15 jusqu'à 33 ans. Des valeurs de t_{prop} légèrement plus élevées sont obtenues pour la classe d'exposition XC3.

Dans le cas d'un environnement humide rarement sec (XC2), les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} obtenues pour les 3 bétons varient entre 0,96 et 2,07 μ A/cm². Cela présente des

conditions actives de corrosion. De durées de propagation de corrosion (t_{prop}) inférieures à 9 ans sont obtenues sur les 3 bétons. Ces durées sont d'autant plus faibles que le X_{crit} est faible.

Nous remarquons donc que la densité de courant de corrosion i_{corr} prédite pour la classe d'exposition XC2 est plus élevée que pour les classes d'exposition XC4 et XC3. Ceci est expliqué par une forte disponibilité en eau et en dioxygène assurée dans ce cas par une humidité relative ambiante de 90% (cf. section 6.3.2).

L'Eurocode 2 (NF EN 1992 1-1) classifie le degré de sévérité des classes d'exposition XC (risque de corrosion dû à la carbonatation) comme suit : XC1 < XC2 < XC3 < XC4. Cette classification est néanmoins remise en question (von Greve-Dierfeld et al., 2016). En effet, les classes d'exposition présentent un comportement différent entre la phase de transfert du CO₂ (t_{ini}) et la phase de propagation de la corrosion (t_{prop}). Pour des humidités relatives élevées (avoisinant 90%), la cinétique de carbonatation du béton est freinée par la diffusion du CO₂ dans la phase liquide du réseau poral (cf. section 2.3.2 du Chapitre 2). Cela aboutit à des durées d'initiation de la corrosion relativement élevées par rapport à des humidités relatives plus faibles (cf. section 5 du Chapitre 5). Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment dans le Chapitre 3 et sur la section 3.2 de ce chapitre, des humidités relatives qui avoisinent 90% (le cas de la classe d'exposition XC2 simulé) présentent des conditions propices à la corrosion en termes de disponibilité en eau et en dioxygène (Tuutti, 1982).

6.6. Estimation de la durée d'utilisation des ouvrages : la somme de t_{ini} et t_{prop}

Dans cette partie, nous définissons une durée d'utilisation des ouvrages comme la somme de la durée d'initiation et de durée de propagation de corrosion. Les normes actuelles définissent la durée d'utilisation comme étant la durée due à l'initiation de corrosion (t_{ini}), définie dans les chapitres 4 (risque de corrosion par les chlorures) et 5 (risque de corrosion par la carbonatation). Le but de cette partie est donc d'intégrer, à la définition de la durée d'utilisation des ouvrages, la phase de propagation de la corrosion qui sera tolérée pour une ouverture de fissure de 0,1mm (cf. section 6.4).

Nous définissions cette durée comme suit :

$$t_g = t_{ini} + t_{prop} Eq. 6.21$$

Nous appelons t_g [années] la durée globale d'utilisation des ouvrages.

Nous allons simuler les mêmes bétons que nous avons déjà simulés dans les parties carbonatation et transfert des ions chlorures :

- \checkmark durée d'initiation de corrosion due aux chlorures (t_{ini}) (cf. section 4.6 du Chapitre 4)
- ✓ durée d'initiation de corrosion due à la carbonatation (t_{ini}) (cf. section 5.6 du Chapitre 5);

- ✓ durée de propagation de corrosion due aux chlorures (t_{prop}) (cf. section 6.5.1);
- ✓ durée de propagation de corrosion due à la carbonatation (t_{prop}) (cf. section 6.5.2).

Dans ce qui suit, nous considérons le cas de la classe structurale S6 (durabilité visée de 100 ans).

6.6.1. Classes d'exposition XC2, XC3 et XC4

Nous rassemblons ici, les résultats de calculs que nous avons fait en phase initiation et phase de propagation de corrosion en cas de risque de corrosion par la carbonatation pour les classes d'exposition XC4, XC3 et XC2.

Exemple 1 : 70% CEM I 52 + 30% cendres volantes - E/C = 0,53 ($\rho_0 = 367 \Omega m$ mesurée à 365j) - Béton B18 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

La Fig. 6.10 présente, la perte de diamètre en fonction de la durée d'exposition globale pour les 3 classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 dans le cas du béton B18.





Sur le Tab. 6.9 nous nous fixons les mêmes seuils critiques X_{crit} utilisés dans la section 6.5 :

 ✓ seuil critique X_{crit} estimé pour chaque classe d'exposition par la formule (6.6) proposée par (Torres-Acosta et al., 2004). Nous allons noter ce seuil X_{crit1};
- ✓ seuil critique X_{crit} de 100µm : valeur souvent utilisée dans les benchmarks européens (CEN/TC 250/SC 2/WG 1/TG 10 N 89). Ce seuil sera noté X_{crit}2.
- **Tab. 6.9**Estimation de la durée globale d'utilisation des ouvrages pour le béton B18 Perfdub
pour les classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 en fonction de X_{crit} tolérée.

Classes d'exposition	t _{ini} (années)	t _{prop} (at	nnées)	$Tg = t_{ini} + t_{prop}(années)$		
		X _{crit1}	X _{crit2}	X _{crit1}	X _{crit2}	
XC4	146,6	5,7	25,9	152,3	172,4	
XC3	42,6	6,4	33,5	49,1	76,1	
XC2	210,2	1,4	7,1	211,6	217,3	

Exemple 2 : CEM III/A 52, E/C = 0,40 ($\varrho_0 = 461 \ \Omega.m$ valeur mesurée à 365j) – Béton B31 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

La Fig. 6.11 présente, la perte de diamètre en fonction de la durée d'exposition globale pour les 3 classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 dans le cas du béton B31.



Fig. 6.11 Estimation de la perte de diamètre sur la durée globale d'utilisation des ouvrages pour le béton B31 Perfdub pour les classes d'exposition XC4, XC3 et XC2.

Classes	t _{ini} (années)	t _{prop} (at	nnées)	t _{ini} +t _{prop} (années)		
d'exposition		X _{crit1}	X _{crit2}	X _{crit1}	X _{crit2}	
XC4	168,5	7,1	32,5	175,6	201,0	
XC3	49,0	8,1	42,0	57,1	91,0	
XC2	241,6	1,7	8,9	243,4	250,6	

Tab. 6.10Estimation de la durée globale d'utilisation des ouvrages pour le béton B31 Perfdub
pour les classes d'exposition XC4, XC3 et XC2 en fonction de X_{crit} tolérée.

Comme nous l'avons évoqué dans la section 5.6 du Chapitre 5, les bétons simulés en conditions XC3 n'arrivaient pas à atteindre la durée d'utilisation des ouvrages recommandée par la norme (NF EN 1992 1-1; NF EN 206+A1, 2016). On remarque une tendance inverse pour la phase de propagation de la corrosion avec des durées de propagation tolérées relativement plus élevées que celles des classes d'exposition XC2 et XC4. Ceci permet d'étendre la durée globale d'utilisation des ouvrages pour cette classe d'exposition (pénalisée par la phase initiation) avec des marges de propagation de corrosion non négligeables. Pour le béton B31, avec un X_{crit2} , une marge t_{prop} allant jusqu'à 42 ans s'ajouterait à t_{ini} , qui initialement était d'environs 50 ans. Le même constat est fait pour le béton B17 pour lequel une marge de propagation, avec un X_{crit2} , de 33 ans s'ajouterait à t_{ini} , qui initialement était d'environs 43 ans. Ce qui étend la durée globale d'utilisation des ouvrages, pour le béton B31 par exemple, à 91 ans. Cela devient relativement proche des 100 ans recommandés par la norme (par rapport à une durée de 49 ans sans marge de propagation de corrosion. Pour le béton B31, une durée de propagation de corrosion t_{prop} de 8 ans s'ajouterait à la durée d'initiation de corrosion de 49 ans.

Les durées prédites pour les classes d'exposition XC3 et XC4 étaient déjà conformes à la norme. Des durées de propagation de corrosion inférieures à celles trouvées pour la classe XC3 sont notées. Comme nous l'avons précédemment vu dans la section 6.5.2, la classe d'exposition XC2 serait la moins défavorable en termes de propagation de corrosion.

6.6.2. Classes d'exposition XS3 et XS2

Nous rassemblons ici, les résultats de calculs que nous avons fait en phase initiation et phase de propagation de corrosion en cas de risque de corrosion par les chlorures pour les classes d'exposition XS3 et XS2.

Exemple : CEM III/A 42, E/C = 0,50 ($\rho_0 = 206 \Omega$.m valeur mesurée) – Béton B17 Perfdub (Mai-Nhu et al., 2019; Turcry et al., 2019).

La Fig. 6.12 présente, la perte de diamètre en fonction de la durée d'exposition globale pour les 2 classes d'exposition XS3 et XS2 dans le cas du béton B17. Etant donné que pour le modèle de corrosion, nous avons simulé une concentration d'amorçage de corrosion en chlorures libres (contrainte du modèle) de 0,4% de la masse de liant. Nous utiliserons les durées d'initiation de corrosion (t_{ini}) obtenues avec le C_{crit2} (cf. section 4.6 du Chapitre 4).



- **Fig. 6.12** Estimation de la perte de diamètre sur la durée globale d'utilisation des ouvrages pour le béton B17 Perfdub pour les classes d'exposition XS3 et XS2.
- **Tab. 6.11**Estimation de la durée globale d'utilisation des ouvrages pour le béton B17 Perfdub
pour les classes d'exposition XS3 et XS2 en fonction de X_{crit} tolérée.

Classes	t _{ini} (années)	t _{prop} (at	nnées)	$t_g = t_{ini} + t_{prop}(ann\acute{e}s)$		
d'exposition		X_{crit1}	X_{crit2}	X _{crit1}	X _{crit2}	
XS3	87,0 11,9		9,8	98,9	96,8	
XS2 80,0		62,1	56,5	142,1	136,5	

Les durées d'initiation de corrosion de ce béton dans les classes d'exposition XS2 et XS3 étaient relativement proches (cf. section 4.6 du Chapitre 4), avec un t_{ini} légérement supérieur noté pour la classe d'exposition XS3 de 87 ans par rapport à 80 ans pour la classe XS2. Nous observons que cette tendance s'inverse pour la phase de propagation de corrosion (cf. section 6.5.1). Les vitesses de corrosion faibles notées pour la classe d'exposition XS2 permettent d'avoir une phase de propagation de corrosion plus large par rapport à celle de XS3. Ceci a une influence directe sur la durée globale d'utilisation des ouvrages t_g qui devient plus élevée pour la classe d'exposition XS2. En l'occurrence, pour le X_{crit1}, t_g est de 142 ans pour la classe d'exposition XS3 (soit une marge de 56 ans de propagation de corrosion) et de 98,9 ans pour la classe d'exposition XS3 (soit une marge d'environs 10 ans de propagation de corrosion).

On note que les durées atteintes pour ce béton pour les 2 classes d'exposition sont proches ou supérieures à 100 ans (la durabilité visée des enrobages simulés).

6.7. Modélisation numérique de la corrosion galvanique

Le modèle de corrosion développé dans la section 6.3 n'intègre pas l'influence du rapport C/A et l'influence de la distance d'éloignement de l'anode et la cathode qui peuvent avoir une influence sur la cinétique de corrosion. Ces données sont difficilement mesurables à l'échelle des ouvrages et ne sont pas inclues dans les modèles de prédiction. Pour ces raisons, nous présetons dans cette section une modélisation numérique par éléments finis d'un système de corrosion galvanique 2D pour étudier l'influence des paramètres géométriques sur le courant de corrosion galvanique. L'étude a été menée sur COMSOL Multyphysics[®].

Nous étudions également dans cette section, l'influence des conditions approchant la saturation sur les densités de courant de corrosion vu le non-consensus dans littérature sur cet aspect. En effet, les équations de Buttler-Volmer font intervenir la densité de courant cathodique limite i_{lim} qui dépend du coefficient de diffusion d'oxygène. Ce dernier dépend de l'humidité relative. L'idée est venue de cette manière pour associer l'influence de l'humidité relative sur la densité de courant de corrosion.

6.7.1. Description des modèles utilisés

L'équilibre du système galvanique est assuré par la loi d'Ohm (Eq. (6.22)) et par la conservation de la charge électrique entre la zone anodique et la zone cathodique (Eq. (6.23)), comme suivant :

$$i = \frac{1}{\rho} \nabla . E$$
 Eq. 6.22

$$\nabla . i = 0 Eq. 6.23$$

Où : i $[A/m^2]$ vecteur de densité de courant, E [V] vecteur de champ électrique et ϱ $[\Omega.m]$ résistivité électrique du béton.

Conditions aux limites

Les conditions limites à l'interface acier béton à l'anode et la cathode sont représentées par les équations de Butler-Volmer.

 \checkmark A l'anode (site actif) : oxydation du fer pour former des ions ferreux

$$i = i_a = i_{corr} \left[exp\left(\frac{E - E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{corr,a}}{\beta_{c,a}}\right) \right]$$
 Eq. 6.24

✓ A la cathode (site passif) : réduction de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyles

$$i = i_c = i_{corr} \left[exp\left(\frac{E - E_{corr,p}}{\beta_{a,p}}\right) - exp\left(-\frac{E - E_{corr,p}}{\beta_{p,a}}\right) \right]$$
 Eq. 6.25

Si l'apport en oxygène est limité :

$$i = i'_c = \frac{i_c}{1 + \left\|\frac{i_c}{i_{lim}}\right\|}$$
 Eq. 6.26

 $O\hat{u}$: i_{lim} [A/m²] la densité du courant cathodique limite (cf. section 3.5.3 du Chapitre 3).

6.7.2. Paramètres d'entrée

(a)

Les paramètres électrochimiques utilisés dans l'étude proviennent des travaux de (Kranc et al., 2001). Le Tab. 6.12 explicite ces paramètres.

Tab. 6.12	Paramètres	électrochimiques	utilisés	la	modélisation	numérique	de	la	corrosion
	galvanique :	(a) site actif et (b)	site passi	if (Kranc et al., 2	001).			

i _{corr,a}	Densité de courant d'échange du site actif	(A/m^2)	1,48.10-6
E _{corr,a}	Potentiel de corrosion du site actif	(V/ref)	-0,66
β _{a,a}	Constante de Tafel anodique	(mV/dec)	60
(b)	·	·	·
i _{corr,p}	Densité de courant d'échange du site passif	(A/m^2)	43,71.10-6
E _{corr,p}	Potentiel de corrosion du site passif	(V/ref)	-0,06
β _{c,p}	Constante de Tafel cathodique	(mV/dec)	-160

Dans la littérature, une certaine variabilité peut être observée concernant les valeurs des paramètres électrochimiques qui doivent être fixés pour les simulations. Néanmoins, les paramètres électrochimiques utilisés dans ce travail reflètent les ordres de grandeur globaux qui peuvent être trouvés ou déduits des données de la littérature (Kranc et al., 2001; Gulikers et al., 2006; Pour-Ghaz et al., 2009b; Laurens et al., 2016). On peut noter que dans notre étude, les modifications des paramètres de simulation ne modifient que l'aspect quantitatif des résultats numériques, et non les conclusions qualitatives présentées ci-après.

6.7.3. Géométrie

Le système modélisé est illustré par la Fig. 6.13 où sont représentées 2 électrodes : une armature anode (en rouge) et une armature cathode (en bleu). Les 2 électrodes sont électriquement interconnectées et noyées dans un électrolyte qui est le béton. La propriété de l'électrolyte considérée dans la modélisation est la résistivité électrique q.

Une géométrie de 10 x 12 cm est choisie à titre d'exemple. Les 2 armatures sont modélisées par 2 droites espacées d'une distance d. L'enrobage est pris égal à 1 cm (c = 1 cm). La résistivité du béton considérée dans l'étude est $\varrho = 1000 \ \Omega$.m qui correspond à une résistivité d'un béton à haute performance. Ces valeurs sont choisies d'une façon arbitraire pour l'étude.



Fig. 6.13 Système de corrosion galvanique 2D modélisé.

6.7.4. Sorties de la simulation

Les données de sorties du modèle sont les lignes de courant correspondant à la densité vectorielle de courant dans l'électrolyte i $[A/m^2]$ et la distribution surfacique du potentiel de l'électrolyte E [V] à l'équilibre du système galvanique.

Dans la suite ? nous nous intéressons à la densité de courant au niveau de l'anode qui correspond à la densité du courant de corrosion galvanique $i_G [A/m^2]$.

Nous estimons cette dernière par la moyenne des valeurs de i le long de la longueur anodique L_a suivant la direction x. Nous définissons i_G comme suit :

$$i_G = \int_a^b i \, dx$$
 Eq. 6.27

 $O\hat{u}$: $a = (L_x - L_a)/2$ et $b = (L_x + L_a)/2$ avec L_x : la longueur de l'échantillon ($L_x = 10$ cm).

6.7.5. Influence de la distance entre l'anode et la cathode

Nous avons réalisé une analyse paramétrique de l'influence de la distance entre l'armature active et l'armature passive sur la densité de courant de corrosion galvanique. Pour cela, nous avons défini 14 distances différentes : d = {0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 100 ; 250 ; 500 ; 750 ; 1000 cm}. Ces distances présentent une gamme large de la possibilité d'éloignement de l'anode de la cathode en conditions in-situ. Dans cette étude, nous avons fixé un ratio surface cathode anode d'une valeur C/A = 5. La résistivité du béton considérée dans l'étude est $\varrho = 1000 \Omega$.m. La densité du courant limite cathodique $i_{lim} = 0,1 \text{ A/m}^2$. Ces paramètres ont été fixés d'une façon arbitraire pour l'étude.

La Fig. 6.14 schématise conceptuellement la modélisation du système simulé.



Fig. 6.14 Schéma conceptuel utilisé dans l'analyse paramétrique de l'influence de la distance d qui sépare l'anode de la cathode sur la densité de courant galvanique.

La Fig. 6.15 montre les résultats obtenus pour d = 1 cm, 10 cm et 25 cm. Les données de sortie sont des densités de courant dans l'électrolyte et des potentiels de l'électrolyte. Les résultats montrent que l'augmentation de la distance d entre l'anode et la cathode induit la diminution du courant dans l'électrolyte.



Fig. 6.15 Exemple de résultats de l'influence de l'espacement entre l'anode et la cathode : les lignes de courant correspondent à la densité vectorielle de courant dans l'électrolyte [A/m²] et la cartographie surfacique au potentiel de l'électrolyte [V].

Pour tracer la courbe de l'influence de la distance d sur la densité de courant galvanique i_G , nous avons déterminé les valeurs moyennes des densités de courant i_G (Eq. (6.27)) dans la zone anodique pour chaque d.

La Fig. 6.16 montre l'évolution de la densité du courant de corrosion galvanique en fonction de la distance d'espacement entre la cathode et l'anode. Nous observons une chute de valeur de 2 ordres de grandeur pour i_G en passant d'une distance d = 1 cm à d = 100 cm.

Pour des distances d > 100cm, la densité du courant galvanique continue à diminuer en éloignant la cathode de l'anode.



Fig. 6.16 Influence de l'espacement entre l'anode et la cathode sur le courant de corrosion galvanique.

6.7.6. Influence du courant cathodique limite

L'influence de la densité du courant limite cathodique i_{lim} sur le courant galvanique i_G est étudiée en faisant varier le paramètre i_{lim} sur un large intervalle $i_{lim} = \{10^2; 10, 1; 0, 1; 0, 01; 0.1; 10^{-2}; 10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}; 10^{-6}\}$ [A/m]. Ces valeurs présentent une large gamme de disponibilité en oxygène. L'étude est menée sur le système de corrosion galvanique de la Fig. 6.14. Nous avons fixé le ratio surfacique entre la cathode et l'anode à C/A = 5, la distance entre l'anode et la cathode à d = 10 cm et la résistivité électrique du béton $\varrho = 1000 \Omega$.m.

La densité du courant limite cathodique est liée au coefficient de diffusion effectif du dioxygène par la relation suivante :

$$i_{lim} = n_e F \frac{D_{O_2} \cdot [O_2]}{c}$$
 Eq. 6.28

 $Où : n_e$ [-] nombre d'électrons échangés par la réaction cathodique, F [C/mol] constante de Faraday, c [m] épaisseur de l'enrobage, [O₂] [mol/m³] concentration du dioxygène au niveau des armatures, D_{O2} [m²/s] coefficient de diffusion effectif du dioxygène. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tab. 3.

L'intervalle de variation de i_{lim} choisi couvre des coefficients de diffusion de dioxygène allant de 10^{-7} à 10^{-15} m²/s. La variation de ce dernier est liée à l'état hydrique du matériau. On peut exprimer le D₀₂ en fonction de l'humidité relative par la relation empirique proposée par (Papadakis et al., 1991), comme suit :

$$D_{O_2} = 1,92 \times 10^{-6} \cdot \varphi^{1,8} \left(1 - \frac{HR}{100}\right)^{2,2}$$
 Eq. 6.29

Où : φ [-] est la porosité de la pâte cimentaire, HR [%] l'humidité relative ambiante.

n _e	Nombre d'e échangés par la réaction cathodique	(-)	4
F	Constante de Faraday	(C/mol)	96485
С	Epaisseur d'enrobage	(m)	0,05
[O ₂]	Concentration de dioxygène au niveau des armatures	(mol/m^3)	8,67
φ	Porosité de la pâte cimentaire	(%)	45

Tab. 6.13 Données utilisées pour estimer le courant cathodique limite ilim.

Cette partie de l'étude vise à investiguer l'existence d'un seuil en coefficient de diffusion du dioxygène pouvant affecter son apport nécessaire au processus de corrosion. En effet, comme évoqué dans la section 4.1 du Chapitre 3, (Tuutti, 1982) a observé expérimentalement un seuil en

coefficient de diffusion du dioxygène ($D_{O2} = 3.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) au-dessous duquel l'apport en dioxygène devient limité et par conséquent le processus de corrosion devient sous contrôle cathodique.

La Fig. 6.17 montre que la densité du courant galvanique i_G diminue à partir d'humidités relatives très élevées avoisinant 94%. Ce résultat est en cohérence avec la littérature (Ahlström et al., 2016; Tuutti, 1982) qui évoque des humidités relatives critique HR_{crit} qui varient de 91% à 97% (cf. section 3.4.1 du Chapitre 3).



Fig. 6.17 Influence de l'humidité relative sur le courant d'échange galvanique entre le site actif (anode) et le site passif (cathode).

Le passage de la Fig. 6.17 à la Fig. 6.18 est assuré par l'équation (6.29) qui lie le coefficient de diffusion du dioxygène à l'humidité relative. La Fig. 6.18 montre que la densité de courant galvanique commence à diminuer à partir de $D_{O2} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette chute de courant s'explique par l'apport en dioxygène qui devient insuffisant. Le courant galvanique devient négligeable pour des coefficients de diffusion inférieurs à $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (i.e. $i_G < 10^{-3} \text{ A/m}^2$). Le seuil $D_{O2,\text{seuil}}$ trouvé numériquement en accord avec le seuil évoqué par (Tuutti, 1982).



Fig. 6.18 Influence du coefficient de diffusion effectif du dioxygène sur le courant d'échange galvanique entre le site actif (anode) et le site passif (cathode).

6.7.7. Influence du rapport cathode/anode

Dans la littérature, il y a peu de données expérimentales sur l'influence du rapport cathode / anode sur la densité de courant galvanique (Arya et al., 1995). La plupart des approches utilisées pour l'investigation de ce paramètre sont numériques (Xu et al., 2018; Yu et al., 2014). En effet, le rapport C/A est difficilement quantifiable sur ouvrages. Des travaux récents visent à séparer physiquement la zone anodique de la zone cathodique en vue de mesurer le courant galvanique pour différents rapports C/A (Chalhoub et al., 2019).

Par la suite, nous allons étudier l'influence du ratio surfacique de la cathode et l'anode C/A sur la densité du courant galvanique i_G. Pour ce faire, nous avons modélisé 12 géométries différentes avec des rapports C/A variant de 1 à 2000. Nous avons mené l'étude sur le système de la Fig. 6.14. Dans ce cas, nous avons fixé la distance entre l'anode et la cathode à d = 10 cm, la résistivité électrique $q = 1000 \ \Omega$.m. La densité du courant limite cathodique $i_{lim} = 0,1 \ A/m^2$.

La Fig. 6.19 montre les résultats obtenus pour différents C/A : 1, 4, 10 et 100. Les résultats montrent que l'augmentation du rapport C/A induit l'augmentation du courant dans l'électrolyte.



Fig. 6.19 Exemple de résultats de l'influence du rapport C/A sur la densité de courant et le potentiel dans l'electrolyte.

La Fig. 6.20 présente l'évolution de la densité du courant galvanique i_G en fonction du rapport C/A. Nous observons que la densité du courant i_G augmente brusquement dans l'intervalle C/A = [1, 500] où i_G augmente de 2 ordres de grandeur.



Fig. 6.20 Influence du rapport surfacique cathode anode sur la densité de courant galvanique iG.

Sur la Fig. 6.21, nous avons confronté ces résultats numériques aux résultats expérimentaux obtenus par (Arya et al., 1995) sur 2 bétons (CEM I, E/C = 0,45 et E/C = 0,65). Pour ce faire, nous avons défini un paramètre normalisé $k_{C/A}$ qui représente la variation normalisée de la densité du courant galvanique i_G par rapport à une valeur référence fixée pour un rapport C/A = 100 (choisi arbitrairement pour l'étude). $k_{C/A}$ est défini comme suivant :

$$k_{C/A} = \frac{i_G(C/A)}{i_G(C/A = 100)}$$
 Eq. 6.30

Les résultats expérimentaux de (Arya et al., 1995) couvrent un intervalle C/A = [1, 190]. La confrontation de ces résultats avec les résultats numériques obtenus sur ce même intervalle semble cohérente.



Fig. 6.21 Confrontation des résultats numériques de l'influence du ratio C/A sur i_G normalisé aux données expérimentales d'(Arya et al., 1995).

Les données d'(Arya et al., 1995) correspondant au CEM I, E/C = 0,65 sont notées par Exp_Arya-A et celles correspondant au CEM I, E/C = 0,45 sont notées par Exp_Arya-B.

6.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle destiné aux ingénieurs pour prédire la densité de courant de corrosion. Ce modèle est basé sur l'approche d'(Alonso et al., 1988) supposant que la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistivité électrique du béton. Le modèle développé est applicable dans une approche performantielle et inclut l'effet des propriétés du béton et des conditions environnementales (température et humidité relative) sur la densité de courant de corrosion.

Ensuite, une démarche pour le calcul du temps de propagation (t_{prop}) de la corrosion a été présentée. Elle consiste à définir un état limite de perte en diamètre liée à une apparition de fissure de 0,1 mm.

Nous avons présenté des simulations sur différents exemples où 6 classes d'exposition ont été simulées.

 Cas de la corrosion due aux chlorures : les résultats montrent qu'en conditions de marnage (XS3), les valeurs de i_{corr} sont les plus élevées et présentent des conditions actives de corrosion (i_{corr} supérieur à 1 μA/cm²) dans le cas d'un béton ordinaire et des conditions modérées voir élevées pour des bétons à hautes performances. Le risque de corrosion en XS2 et XS1 peut selon la qualité du matériau être faible ou élevé.

✓ Cas de la corrosion due à la carbonatation : les résultats montrent que les classes d'exposition XC2 et XC4 peuvent présenter un état actif de corrosion par rapport à la classe d'exposition XC3. Ceci est expliqué par la disponibilité en eau et en oxygène qui sont plus abondants dans le cas des classes XC2 et XC4.

Nous avons ensuite modélisé un système de corrosion galvanique pour étudier l'influence des paramètres géométriques sur le courant de corrosion galvanique. Nous avons montré que la distance entre l'anode et la cathode est déterminante : le courant galvanique i_G chute de 2 ordres de grandeur en passant d'une distance d = 1 cm à d = 100 cm entre l'anode et la cathode. La densité de courant galvanique i_G continue de diminuer pour des distances d > 100 cm. Nous avons aussi montré que le ratio cathode/anode est un paramètre important. Nous avons observé que le courant i_G augmente brusquement dans l'intervalle C/A = [1 ; 500] où i_G augmente de 2 ordres de grandeur.

Enfin, nous avons montré que la densité de courant galvanique est fortement influencée par l'humidité relative : le processus de corrosion devient sous contrôle cathodique pour des humidités relatives très élevées avoisinant 94%. Nous avons aussi défini un seuil en coefficient de diffusion de dioxygène $D_{O2} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ au-dessous duquel la corrosion est sous contrôle cathodique.

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour but le développement de modèles, destinés aux ingénieurs, pour la prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé soumis à la pénétration des ions chlorure ou à la carbonatation. La durée d'utilisation d'un ouvrage a été définie comme la somme de la durée d'initiation de la corrosion (phase de transfert des agents agressifs) et de la durée de propagation de la corrosion associée à un état-limite tolérable en termes d'ouverture de fissure. Les modèles développés sont applicables dans une démarche d'approche performantielle. Les données d'entrée sont ainsi des indicateurs de durabilité et des résultats d'essais de vieillissement accéléré.

Nous dressons les conclusions générales suivies des perspectives distinctivement pour chaque partie de la thèse : le transfert des chlorures, la carbonatation et la corrosion dans le béton armé.

Le transfert des chlorures dans les bétons

Nous avons fait le choix de bâtir notre modèle à partir du modèle *fib*. C'est l'un des plus largement utilisés par la communauté « ingénieur » internationale. Pour cela, nous avons d'abord procédé à des analyses de sensibilité qui ont montré une importante sensibilité du modèle à l'ageing factor (paramètre pour l'effet de la diminution de D_{app} dans le temps), à la concentration maximale en chlorures (pic observé dans les profils en chlorures) et à la profondeur correspondante. Le modèle *fib* ne propose pas de relation pour estimer ces paramètres en fonction des caractéristiques du matériau et de l'environnement d'exposition. Cela rend l'utilisation du modèle lacunaire et soumise à la subjectivité de l'ingénieur.

L'analyse de profils en chlorures totaux obtenus sur des corps d'épreuve en béton du projet « BHP 2000 », exposés pendant plus de 10 ans en zone de marnage ou aux sels de déverglaçage, a permis de mettre en évidence l'évolution de la concentration maximale $C_{S,\Delta x}$ et de la profondeur Δx dans le temps, ainsi que leur dépendance de la composition du matériau et des conditions d'exposition.

La profondeur Δx a tendance à augmenter avec la durée d'exposition. Des valeurs maximales, qui dépassent 20mm, ont été observées sur les bétons ordinaires (formulations de bétons courantes avec une résistance à la compression f_{c,28} inférieure à 60 MPa). Des valeurs négligeables, inférieures à 2,5mm, ont été observées sur les bétons à hautes performances. Un seuil de porosité accessible à l'eau ($\varphi_s = 11,5\%$), en dessous duquel cette profondeur peut être négligée, a été proposé.

Nous avons proposé une loi empirique pour estimer la profondeur Δx , en fonction de l'indicateur de durabilité qu'est la porosité accessible à l'eau, pour deux environnements : la zone de marnage (XS3) et la zone exposée aux sels de déverglaçage (XD3). Cette loi a ensuite été confrontée à des données de la littérature, autres que celles du projet « BHP 2000 ». Les résultats obtenus ont montré une bonne prédiction du modèle.

Contrairement à la tendance remarquée pour la profondeur Δx , la concentration maximale en chlorures $C_{s,\Delta x}$ observée pour les bétons à hautes performances est plus élevée que celle observée pour les bétons ordinaires (en zone de marnage).

Nous avons étudié l'enrichissement en chlorures pour les bétons BHP-2000 par rapport à la concentration des chlorures dans l'eau de mer ($C_{sat,0}$). Les résultats montrent un enrichissement

élevé pour les bétons à haute performance en comparaison avec les bétons ordinaires. Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif de la composition du béton sur la concentration $C_{s,\Delta x}$. Nous avons montré la corrélation entre un coefficient d'enrichissement (E) et la porosité à l'eau du matériau. Selon les données précédentes, le coefficient E a tendance à augmenter quand la porosité accessible à l'eau diminue. Une relation empirique entre E et la porosité a été proposée à partir des résultats du projet « BHP 2000 », validée ensuite sur d'autres données de la littérature.

Nous avons proposé une méthodologie pour l'estimation de $C_{s,\Delta x}$ en fonction de la concentration en chlorures de l'eau de mer $C_{sat,0}$ et du coefficient d'enrichissement E.

Nous avons également modifié le modèle *fib* en introduisant un coefficient de diffusion moyenné (D_m) à la place du coefficient de diffusion apparent (D_{app}) . Nous avons montré que l'utilisation de D_m permet des calculs plus sécuritaires par rapport à D_{app} . Par ailleurs, son utilisation a permis de réduire la sensibilité du modèle à l'ageing factor, qui n'est plus le paramètre le plus prépondérant. Cela permet de palier les incertitudes relevées pour l'estimation de ce paramètre. Nous avons également plafonné le coefficient de diffusion instantané D_{app} à partir de 10 ans pour l'estimation de (D_m) , cette approche est sécuritaire.

Nous avons ensuite confronté le modèle développé au modèle *fib* sur des données *in situ* à 10 et 19 ans d'exposition. Le modèle développé se rapproche mieux des données expérimentales et permet d'assurer une bonne prédiction.

Nous dressons les perspectives suivantes pour le modèle de transfert des ions chlorure :

- ✓ Dans le modèle actuel, nous supposons que la concentration C_{s,∆x} et la profondeur ∆x sont constants après une durée d'exposition de 10 ans pour le C_{s,∆x} et 19 ans pour ∆x. Ce choix a été fait par une analyse de l'évolution de ces 2 paramètres dans le temps sur 9 formulations de bétons BHP-2000. Dans le cadre de cette thèse, et en collaboration avec le GeM (Achour, 2018), nous avons étudié l'évolution de ces 2 paramètres par des modèles physico-chimiques. Les résultats obtenus sur un nombre de béton restreints confirmaient une possibilité de stabilisation. Il serait intéressant d'étudier l'évolution de cette concentration maximale et sa profondeur d'apparition dans le temps. Une investigation expérimentale pourrait ainsi expliquer les mécanismes physico-chimiques (double couche électrique, dégradation chimique du béton de surface, etc.) derrière le fort enrichississement en chlorures sur des bétons exposés en conditions de marnage et en conditions d'immersion.
- ✓ Les lois proposées pour l'estimation du coefficient d'enrichissement en conditions de marnage (XS3) et conditions d'immersion (XS2) devraient être confrontées à d'autres bases de données pour confirmer davantage la corrélation du coefficient d'enrichissement avec la porosité à l'eau trouvée dans cette thèse.
- ✓ Une investigation de l'enrichissement en chlorures dans le cas des classes d'exposition XD permettrait d'adapter le modèle à des prédictions de profils en cas de risque de corrosion par les sels déverglaçage.

La carbonatation des bétons

L'exploitation de la base de données du Projet National PERFDUB a permis d'estimer les vitesses de carbonatation de 41 bétons pour trois modes de carbonatation : une carbonatation à concentration en CO₂ atmosphérique et deux carbonatations accélérées selon des protocoles du projet national. Le traitement de ces résultats a confirmé qu'il n'existe pas de corrélation entre les vitesses de carbonatation et le rapport Eau/Liant. D'autres paramètres, comme la nature du liant ou le type de granulats, peuvent avoir une influence conséquente sur la carbonatation des bétons.

Nous avons développé un modèle pour la prédiction de la profondeur de carbonatation à un temps donné dans le cadre d'une approche performantielle. Le modèle permet d'intégrer les facteurs « environnement », « matériau » et « exécution » pouvant influencer l'avancement du front de carbonatation :

- ✓ La donnée « matériau » est une vitesse de carbonatation obtenue par un essai de carbonatation accélérée. Des relations empiriques pour l'estimation de la vitesse de carbonatation atmosphérique à partir de cette donnée d'entrée ont été établies pour différents types de cure à partir de la base de données du projet PERFDUB.
- ✓ L'effet des cycles d'humidification/séchage est pris en considération dans le modèle par un temps effectif de carbonatation (t_{eff}) exprimé en fonction du nombre de jours par an où les précipitations dépassent 2,5mm. La relation de calcul de ce temps effectif a été mise au point à partir d'une base de données de la littérature portant sur une cinquantaine de bétons.
- ✓ L'effet de la cure est introduit en fonction de la maturité du matériau, définie comme le rapport entre la résistance à une échéance donnée et la résistance à 28 jours. Cette nouvelle approche est plus représentative de l'avancement de l'hydratation du matériau qu'un raisonnement en termes de durée de cure, comme cela se fait dans le modèle *fib* par exemple.
- ✓ L'effet de l'humidité relative est pris en considération pour un large intervalle d'humidités relatives ambiantes, allant de 30 à 100%. Le front de carbonatation est considéré maximal pour une humidité relative de 50%.
- ✓ La concentration ambiante de CO₂ est prise en considération pour un large intervalle de concentrations pouvant s'adapter à des environnements intérieurs ou extérieurs.

Le modèle a été confronté à des données de carbonatation naturelle obtenues pour des classes d'exposition XC3 (bétons à l'abri avec une humidité modérée) et XC4 (bétons exposés en conditions *in situ* avec une alternance de cycles d'humidification/séchage). Le modèle donne des résultats corrects sur une large gamme de bétons, à 6 et à 10 ans.

Le modèle a été utilisé pour calculer les durées d'initiation de corrosion correspondantes à 6 bétons Perfdub dont la classe visée dans le projet est la classe XC4 (en vue d'atteindre une durée d'utilisation de projet de 50 ans et 100 ans suivant les enrobages recommandés par l'Eurocode). Les résultats montrent que pour les classes d'exposition XC2 et XC4 les durées d'initiation de corrosion (t_{ini}) prédites pour chaque classe structurale sont relativement supérieures à celles recommandées par la norme. Néanmoins, les durées (t_{ini}) prédites en cas de la classe d'exposition XC3 n'atteignent pas les durées recommandées par la norme. Les enrobages préconisés pour cette classe d'exposition XC3 seraient insuffisants.

Nous dressons les perspectives suivantes pour le modèle de carbonatation :

- ✓ Dans cette thèse, nous avons confronté le modèle à 7 bétons, avec des formulations à base de CEM I, CEM II et CEM III avec ou sans additions en cendres volantes et laitiers, exposés à 6 et 10 en conditions XC3 et XC4. Il serait intéressant de confronter plus largement le modèle sur des bétons qui sont exposés à des durées qui dépassent 10 ans. Les corps d'épreuve du PN PERFDUB pourront être utilisés à cette fin.
- ✓ La construction du modèle actuel, notamment pour le passage entre la carbonatation accélérée et naturelle, est faite sur des données Perfdub de carbonatation naturelle à 1 an d'exposition. Il sera intéressant de confronter ces lois aux mesures de carbonatation naturelle à 2 ans qui n'étaient pas disponibles au cours de cette thèse. Le modèle est construit de façon à assurer une facilité d'adaptation de ces paramètres d'entrée au cas où une réactualisation avec de nouvelles données est faite.

La corrosion dans le béton armé

Nous avons développé un modèle simplifié pour prédire la densité de courant de corrosion (i_{corr}) dans le cas de corrosion due aux chlorures et à la carbonatation. Ce modèle suppose que la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistivité électrique du béton, qui est la seule donnée « matériau ». Le modèle inclut aussi l'effet des conditions environnementales (température et humidité relative) sur la densité de courant de corrosion :

- ✓ La densité de courant de corrosion est d'autant plus importante que la température est élevée. Dans le modèle, une fonction (k_T), de même forme que la loi d'Arrhenius, est introduite pour tenir compte de cette influence de la température. Elle a été calée sur une plage de températures de -5 à 45°C à partir de données de la littérature.
- ✓ La densité de courant de corrosion est maximale pour une humidité relative « critique » (HR_{crit}). Dans ce cas, les conditions les plus favorables à la corrosion sont réunies (en termes de disponibilité en eau et en oxygène). Compte tenu de l'absence de consensus dans la littérature sur l'influence de l'humidité relative ambiante sur la corrosion, nous avons proposé deux modèles pour la fonction k_{HR} traduisant cet effet : un modèle sécuritaire avec HR_{crit} = 100% et un modèle avec HR_{crit} = 92% obtenue par régression sur des données de la littérature.
- ✓ La densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la quantité de chlorures libres présents dans la solution interstitielle. Nous avons introduit un paramètre k_{Cl} qui prend en considération un large intervalle de concentrations en chlorures libres, allant de 0 à 6% de la masse de liant ;
- ✓ Deux valeurs pour les paramètres V₀ ont été introduites pour différencier les cinétiques de corrosion dans le cas du risque de corrosion dues à la carbonatation et aux chlorures.

Nous avons explicité une démarche pour le calcul du temps de propagation de la corrosion (t_{prop}) , en définissant un état limite de perte en diamètre de l'armature lié à une apparition de fissure de

0,1mm. Cette perte de diamètre (X_{crit}) est déterminée en fonction des données géométriques (enrobage, diamètre de la barre d'acier et longueur anodique).

Les résultats des simulations réalisées pour les classes d'exposition XS (cas de la corrosion due aux ions chlorure) et XC (cas de la corrosion due à la carbonatation) ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Cas de la corrosion due aux chlorures : les valeurs de i_{corr} en conditions de marnage (XS3) sont les plus élevées. Elles présentent des conditions actives de corrosion (i_{corr} supérieure à 1µA/cm²) dans le cas d'un béton ordinaire et des conditions modérées, voire élevées, pour des bétons à hautes performances. Le risque de corrosion en XS2 et XS1 peut être faible ou modéré suivant la résistivité électrique du matériau. Les conditions les plus agressives, en termes de vitesse de corrosion, correspondent à des conditions de marnage (XS3), suivies des conditions atmosphériques (XS1) puis des conditions immergées (XS2).
- ✓ Cas de la corrosion due à la carbonatation : les résultats ont montré que les classes d'exposition XC2 (humide, rarement sec) et XC4 (alternance d'humidification/séchage) peuvent présenter un état actif de corrosion par rapport à la classe d'exposition XC3 (humidité modérée). Cela s'explique par les disponibilités en eau et en oxygène qui sont plus grandes dans le cas des classes XC2 et XC4. Le modèle permet bien de retrouver que le classement des vitesses de corrosion est le suivant : XC2 > XC4 > XC3.

Le modèle développé n'intègre pas l'influence du rapport C/A et l'influence de la distance d'éloignement de l'anode et la cathode qui peuvent avoir une influence sur la cinétique de corrosion. Ces données sont difficilement mesurables à l'échelle des ouvrages et ne sont pas inclues dans les modèles de prédiction. Pour ces raisons, nous avons simulé, à l'aide d'un code aux éléments finis existant, un système de corrosion galvanique pour étudier l'influence des paramètres géométriques sur le courant de corrosion galvanique. Nous avons montré que la distance entre l'anode et la cathode est déterminante : le courant galvanique i_G chute de deux ordres de grandeur, en passant d'une distance d = 1cm à d = 100cm entre l'anode et la cathode. Nous avons aussi montré que le courant de corrosion galvanique i_G augmente avec l'augmentation du ratio surfacique cathode/anode. Nous avons observé que, dans l'intervalle C/A = [1 ; 500], i_G peut augmenter de deux ordres de grandeur.

Le non-consensus dans littérature sur l'influence des conditions approchant la saturation sur les densités de courant de corrosion nous a mené à étudier numériquement cette influence. En effet, les équations de Buttler-Volmer font intervenir la densité de courant cathodique limite i_{lim} qui dépend du coefficient de diffusion d'oxygène. Ce dernier dépend de l'humidité relative. L'idée est venue de cette manière pour associer l'influence de l'humidité relative sur la densité de courant de corrosion. Les résultats de simulation faite sur un système de corrosion galvanique ont montré que le processus de corrosion devient sous contrôle cathodique pour des humidités relatives très élevées avoisinant les 94%. Ainsi, nous avons défini un seuil en coefficient de diffusion de dioxygène D_{O2} = 10^{-9} m²/s au-dessous duquel la corrosion est sous contrôle cathodique.

Nous dressons les perspectives suivantes pour l'étude de la corrosion :

- ✓ Il serait intéressant d'investiguer expérimentalement l'influence de l'humidité relative et la disponibilité en oxygène sur la densité de courant de corrosion i_{corr} en présence d'humidités relatives élevées. Cela permettrait d'avoir plus de précisions sur le paramètre k_{HR}.
- ✓ L'influence de la disponibilité en oxygène sur la densité de courant de corrosion pourrait bien se corréler au coefficient de diffusion de dioxygène ou la perméabilité au gaz qui sont considérés comme des indicateurs de durabilité. Il serait intéressant d'étudier cette possibilité.
- ✓ Le paramètre V₀ a été calé sur peu de données. Il faudrait avoir plus de données pour pouvoir vérifier ce calage.

Dans le cas du risque de corrosion par carbonatation, l'estimation de la durée globale d'utilisation des ouvrages ($t_g = t_{ini} + t_{prop}$) pour les bétons exposés en conditions XC3 (bétons défavorisés pour la phase d'initiation de corrosion (t_{ini})) permet d'étendre la durée globale d'utilisation des ouvrages pour cette classe d'exposition avec des marges de durées de propagation de corrosion (t_{prop}) non négligeables pouvant atteindre 40 à 50 ans. Ceci permet aux bétons exposés en classe d'exposition XC3 de compenser les durées d'initiation de corrosion qui sont relativement faibles par rapport à celles obtenues, en cas de même composition, pour les classes d'exposition XC4 et XC2. Pour les bétons du PN PERFDUB que nous avons simulés, les durées (t_{ini}) prédites pour les classes d'exposition XC3 et XC4 étaient déjà conformes à la norme. Les durées (t_{prop}) obtenues pour ces classes, même si elles sont inférieures à celles obtenues en XC3, permettent d'augmenter davantage la durabilité de ces bétons.

Dans le cas du risque de corrosion par les chlorures, les vitesses de corrosion faibles notées pour la classe d'exposition XS2 permettent d'avoir une phase de propagation de corrosion de durée plus grande par rapport à celle de la classe d'exposition XS3. Cela a une influence directe sur la durée globale d'utilisation des ouvrages t_g d'autant plus que par la phase d'initiation de corrosion, il est difficile de trancher sur une classification de sévérité entre les classes d'exposition XS2 et XS3. Néanmoins, pour la phase de propagation de corrosion, la classe d'exposition XS2 est avantagée.

Références

AASHTO T259-02 Standard Method of Test for Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration. Washington, DC, USA: American Association of State and Highway Transportation Officials, 2002.

Achour, M. (2018). Modélisation du couplage carbonatation – chlorures et étude multiéchelle de l'influence des granulats sur la diffusivité dans les bétons. Thèse de doctorat.

ACI Committee 209 (1997). Prediction of Creep, Shrinkage and Temperature Effects in Concrete Structure.

AFPC-AFREM (1997). Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM «Durabilité des Bétons» (Toulouse, France).

Ahlström, J. (2014). Corrosion of steel in concrete at various moisture and chloride levels.

Ahlström, J., Tidblad, J., Sederholm, B., and Wadsö, L. (2016). Influence of chloride and moisture content on steel rebar corrosion in concrete: Rebar corrosion. Mater. Corros. *67*, 1049–1058.

Ahmad, S. (2003). Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review. Cem. Concr. Compos. 25, 459–471.

Ahmad, S., and Bhattacharjee, B. (2000). Empirical modelling of indicators of chloride-induced rebar corrosion. Empir. Model. Indic. Chloride-Induc. Rebar Corros.

Aït-Mokhtar, A., Poupard, O., and Dumargue, P. (2006). Relationship between the transfer properties of the coating and impedance spectroscopy in reinforced cement-based materials. J. Mater. Sci. 41, 6006–6014.

Alonso, C., Andrade, C., and González, J.A. (1988). Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. Cem. Concr. Res. 18, 687–698.

Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M., and Castro, P. (2000). Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. Cem. Concr. Res. *30*, 1047–1055.

Amiri, O. (1998). Modélisation de l'électrodiffusion des ions chlorures dans les mortiers de ciment: intégration des phénomènes d'adsorption électrocapillaire. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Amiri, O., Aït-Mokhtar, A., and Seigneurin, A. (1997). A complement to the discussion of A. Xu**CCR 24 (2) 375–379 (1994). and S. Chandra* about the paper "Calculation of chloride coefficient diffusion in concrete from ionic migration measurements" by C. Andrade****CCR 23 (3) 724–742 (1993). Cem. Concr. Res. *27*, 951–957.

Amiri, O., Aît-Mokhtar, A., and Dumargue, P. (1999). Modélisation de la diffusion des ions chlorures dans le béton, application à l'estimation de la durée de vie des ouvrages. Ann. Bâtim. Trav. Publics 1, 15–22.

Amiri, O., Aît-Mokhtar, A., and Dumargue, P. (2000). Optimisation de l'essai d'électrodiffusion d'ions chlorures dans le béton. Rev. Fr. Génie Civ. 4, 161–173.

Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., Dumargue, P., and Touchard, G. (2001a). Electrochemical modelling of chlorides migration in cement based materials. Part II: Experimental study—calculation of chlorides flux. Electrochimica Acta *46*, 3589–3597.

Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., Dumargue, P., and Touchard, G. (2001b). Electrochemical modelling of chloride migration in cement-based materials: Part I: Theoretical basis at microscopic scale. Electrochimica Acta 46, 1267–1275.

Amiri, O., Friedmann, H., and Aït-Mokhtar, A. (2006). Modelling of chloride-binding isotherm by multi-species approach in cement mortars submitted to migration test. Mag. Concr. Res. 58, 93–99.

Andrade, C. (1993). Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. Cem. Concr. Res. 23, 724–742.

Andrade, C., Alonso, C., and Gonzalez, J.A. (1986). SOME LABORATORY EXPERIMENTS ON THE INHIBITOR EFFECT OF SODIUM NITRITE ON REINFORCEMENT CORROSION. Cem. Concr. Aggreg. *8*, 110–116.

Andrade, C., Diez, J.M., and Alonso, C. (1997). Mathematical Modeling of a Concrete Surface "Skin Effect" on Diffusion in Chloride Contaminated Media. Adv. Cem. Based Mater. *6*, 39–44.

Andrade, C., Alonso, C., and Sarría, J. (1998). Influencia de la humedad relativa y la temperatura en las velocidades de corrosión de estructuras de hormigón. Mater. Constr. 48, 5–17.

Andrade, C., Climent, M.A., and de Vera, G. (2015). Procedure for calculating the chloride diffusion coefficient and surface concentration from a profile having a maximum beyond the concrete surface. Mater. Struct. 48, 863–869.

Andrianandraina, Ventura, A., Senga Kiessé, T., Cazacliu, B., Idir, R., and van der Werf, H.M.G. (2015). Sensitivity Analysis of Environmental Process Modeling in a Life Cycle Context: A Case Study of Hemp Crop Production. J. Ind. Ecol. *19*, 978–993.

Angst, U., Elsener, B., Larsen, C.K., and Vennesland, Ø. (2009). Critical chloride content in reinforced concrete — A review. Cem. Concr. Res. 39, 1122–1138.

Angst, U.M., Geiker, M.R., Michel, A., Gehlen, C., Wong, H., Isgor, O.B., Elsener, B., Hansson, C.M., Francois, R., and Hornbostel, K. (2017). The steel–concrete interface. Mater. Struct. *50*, 143.

Aperador, W., de Gutiérrez, R.M., and Bastidas, D.M. (2009). Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete. Corros. Sci. 51, 2027–2033.

Arya, C., and Vassie, P.R.W. (1995). Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides. Cem. Concr. Res. *25*, 989–998.

Arya, C., Buenfeld, N.R., and Newman, J.B. (1990). Factors influencing chloride-binding in concrete. Cem. Concr. Res. 20, 291–300.

ASTM C1074-98 (1998). Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method.

ASTM G57 - 06 Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method (ASTM International).

Auroy, M. (2014). Impact of carbonation on water transport properties of cementitious materials. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

Bakker, R.F.M. (1993). Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions.

Balabanić, G., Bićanić, N., and Đureković, A. (1996). The influence of w/c ratio, concrete cover thickness and degree of water saturation on the corrosion rate of reinforcing steel in concrete. Cem. Concr. Res. 26, 761–769.

Balázs, G., Csizmadia, J., and Kovács, K. (1997). Chloride ion binding ability of calcium-aluminate,ferrite and-silicate phases. Period. Polytech. Civ. Eng. 41, 147–168.

Bamforth, P.B. (1994). Specification and design of concrete for the protection of reinforcement in chloride contaminated environments. UK Corros. Eurocorr 94 Bournem. Vol III Pp 249-258.

Bamforth, P.B., Price, W.F., and Emerson, M. (1997). International Review of Chloride Ingress Into Structural Concrete.

Baroghel-Bouny, V. (2018). PERFDUB Action 2A-1 : Auscultation d'ouvrages anciens de moins de 20 ans déjà expertisés (expertise partielle ou complète).

Baroghel-Bouny, V., Ammouche, A., Hornain, H., and Gawsewitch, J. (2000). The ageing of concrete in natural environments an experiment for the 21st century: II - Microstructural analysis of concrete samples with strengths of between 25 and 120 MPa [Vieillissement des bétons en milieu naturel une expérimentation pour le XXIe siècle: II - Caractéirisation microstructurale sur éprouvettes de bétons de résistance 25 à 120 MPa]. Bull. Lab. Ponts Chaussees 71–86.

Baroghel-Bouny, V., Arnaud, S., Henry, D., Carcasses, M., and Quenard, D. (2002). Aging of concretes under field exposure: A project for the 21st century III: Durability properties of concretes measured on laboratory specimens [Vieillissement des bétons en milieu naturel: Une expérimentation pour le xxie siècle iii-propriés de durabilité des bétons mesurées sur éprouvettes conservées en laboratoire]. Bull. Lab. Ponts Chaussees 13-59+115+117.

Baroghel-Bouny, V., Dierkens, M., Wang, X., Soive, A., Saillio, M., Thiery, M., and Thauvin, B. (2013). Ageing and durability of concrete in lab and in field conditions: investigation of chloride penetration. J. Sustain. Cem.-Based Mater. *2*, 67–110.

Bary, B., and Sellier, A. (2004). Coupled moisture—carbon dioxide–calcium transfer model for carbonation of concrete. Cem. Concr. Res. 34, 1859–1872.

Ben Fraj, A., BONNET, S., and Khelidj, A. (2010). Effect of drying- wetting cycles on chloride ingress into concrete. In XXVIIIe Rencontres Universitaires de Génie Civil - AUGC 2010, (La Bourboule, France), p.

Bertolini, L., Elsener, B., Pedeferri, P., Redaelli, E., and Polder, R. (2013). Corrosion of steel in concrete : Prevention, Diagnosis, Repair.

Bier, Th.A. (1986). Influence of Type of Cement and Curing on Carbonation Progress and Pore Structure of Hydrated Cement Pastes. MRS Proc. 85, 123.

Bordy, A. (2016). Influence of the thermo-hygral conservation conditions on the hydration of recycled fine-based materials. Université de Cergy Pontoise.

Borges, P.H., Costa, J.O., Milestone, N.B., Lynsdale, C.J., and Streatfield, R.E. (2010). Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. Cem. Concr. Res. *40*, 284–292.

Boualleg, S., Bencheikh, M., Belagraa, L., Daoudi, A., and Chikouche, M.A. (2017). The Combined Effect of the Initial Cure and the Type of Cement on the Natural Carbonation, the Portlandite Content, and Nonevaporable Water in Blended Cement. Adv. Mater. Sci. Eng. 2017, 17.

Boumaaza, M., Huet, B., Pham, G., Turcry, P., Aït-Mokhtar, A., and Gehlen, C. (2018). A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure, and relative humidity. Mater. Struct. *51*.

Bourbatache, K., Millet, O., and Aît-Mokhtar, A. (2012a). Ionic transfer in charged porous media. Periodic homogenization and parametric study on 2D microstructures. Int. J. Heat Mass Transf. *55*, 5979–5991.

Bourbatache, K., Millet, O., Aît-Mokhtar, A., and Amiri, O. (2012b). Modeling the chlorides transport in cementitious materials by periodic homogenization. Transp. Porous Media 94, 437–459.

Bouteiller, V., Cherrier, J.-F., L'Hostis, V., Rebolledo, N., Andrade, C., and Marie-Victoire, E. (2012). Influence of humidity and temperature on the corrosion of reinforced concrete prisms. Eur. J. Environ. Civ. Eng. *16*, 471–480.

Buerchler, D., Elsener, B., and Boehni, H. (1995). Electrical Resistivity and Dielectric Properties of Hardened Cement Paste and Mortar. MRS Proc. 411.

Busba, E., and Sagüés, A.A. (2013). Critical Localized Corrosion Penetration of Steel Reinforcement for Concrete Cover Cracking. p.

Byfors, K. (1985). Carbonation of concrete with silica fume and fly ash. Nord. Concr. Res. 26–35.

Cai, G.-H., Liu, S.-Y., and Zheng, X. (2019). Influence of drying-wetting cycles on engineering properties of carbonated silt admixed with reactive MgO. Constr. Build. Mater. 204, 84–93.

Cao, Y., Gehlen, C., Angst, U., Wang, L., Wang, Z., and Yao, Y. (2019). Critical chloride content in reinforced concrete — An updated review considering Chinese experience. Cem. Concr. Res. *117*, 58–68.

Caré, S. (2008). Effect of temperature on porosity and on chloride diffusion in cement pastes. Constr. Build. Mater. 22, 1560–1573.

Caré, S., Baroghel-Bouny, V., De Larrard, F., CHARONNAT, Y., and LINDER, R. (2000). Effet des additions minerales sur les proprietes d'usage des betons-Plan d'experience et analyse statistique. ETUDES Rech. Lab. PONTS CHAUSSEES-Ser. OUVRAGES ART.

Castellote, M., Andrade, C., and Alonso, C. (2002). Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values. Corros. Sci. *44*, 2409–2424.

CEB (1989). Durable concrete structures: CEB design guide (CEB).

Cerema (2017). La protection cathodique des aciers dans le béton « atmosphérique » : Bibliographie relative à la modélisation.

Chalhoub, C., François, R., and Carcasses, M. (2019). Determination of chloride threshold initiating corrosion: A new set-up taking the localized aspect of corrosion into account. Cem. Concr. Res. *124*, 105825.

Chang, H., Mu, S., Xie, D., and Wang, P. (2017). Influence of pore structure and moisture distribution on chloride "maximum phenomenon" in surface layer of specimens exposed to cyclic drying-wetting condition. Constr. Build. Mater. *131*, 16–30.

Chaussadent, T. (1999). Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé.

Chen, W. (2011). Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables. Ecole centrale de Lille.

Chi, J.M., Huang, R., and Yang, C.C. (2002). Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method. J. Mar. Sci. Technol. *10*, 14–20.

Chindaprasirt, P., Chotithanorm, C., Cao, H.T., and Sirivivatnanon, V. (2007). Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. Constr. Build. Mater. *21*, 356–361.

Collepardi, M., and Turriziani, R. (1970). The kinetics of chloride ions penetration in concrete. Il Cem. 67, 157–164.

Crank, J. (1979). The mathematics of diffusion (Oxford university press).

Csizmadia, J., Balázs, G., and Tamás, F.D. (2001). Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. Cem. Concr. Res. *31*, 577–588.

Cui, H., Tang, W., Liu, W., Dong, Z., and Xing, F. (2015). Experimental study on effects of CO2 concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. Constr. Build. Mater. *93*, 522–527.

Daimon, M., Akiba, T., and Kondo, R. (1971). Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. J. Am. Ceram. Soc. *54*, 423–428.

Das Gupta, S., and Sugiyama (2017). Study on Corrosion of RC Slab with Partial Replacement of Cement as Fly Ash Using Nondestructive Testing Method.

Day, K.W. (2013). Concrete Mix Design. (CRC Press).

De Fré, R., Bruynseraede, P., and Kretzschmar, J.G. (1994). Air pollution measurements in traffic tunnels. Environ. Health Perspect. *102*, 31–37.

De Larrard, F., and Baroghel-Bouny, V. (2000). The ageing of concrete in natural environments: an experiment for the 21st century I - General considerations and initial mechanical properties of

concrete [Vieillissement des bétons en milieu naturel : Une expérimentation pour le XXle siècle]. Bull. Lab. Ponts Chaussees 51-65.

Deby, F. (2008). Approche probabiliste de la durée des bétons en environnement marin. Thèse de doctorat.

Delmi, M.M.Y. (2004). Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et les bétons. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Delmi, M.M.Y., A1, A., and Amiri, O. (2006). Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement-based materials. Constr. Build. Mater. 20, 504–514.

Dhir, R.K., El-Mohr, M.A.K., and Dyer, T.D. (1996). Chloride binding in GGBS concrete. Cem. Concr. Res. 26, 1767–1773.

Di Pace, G., and Torrent, R. (2018). A model for corrosion propagation time and real application example. p.

Dierkens, M., Godart, B., Mai-Nhu, J., Farissi, A.E., Rougeau, P., Linger, L., and Cussigh, F. (2019). French national project "Perfdub" on performance-based approach: Interest of old structures analysis for the definition of durability indicators criteria. In Proceedings of the Fib Symposium 2019: Concrete - Innovations in Materials, Design and Structures, pp. 2036–2043.

Ding, J., Cuo, L., Zhang, Y., and Zhu, F. (2018). Monthly and annual temperature extremes and their changes on the Tibetan Plateau and its surroundings during 1963–2015. Sci. Rep. 8, 11860.

Drouet, E. (2010). Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires: prise en compte des transferts hydriques. Thèse de doctorat.

Drouet, E., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., and Bourbon, X. (2019). Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature. Cem. Concr. Res. 115, 445–459.

DuraCrete (2000). Modelling of degradation: DuraCrete, probabilistic performance based durability design of concrete structures ([Gouda] : [CUR]).

Dutzer, V., Dridi, W., Poyet, S., Le Bescop, P., and Bourbon, X. (2019). The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. 123.

Easterbrook, D., Geng, J., Li, L.-Y., and Liu, Q.-F. (2015). Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloride-contaminated concrete. Mag. Concr. Res. 1–11.

Ehlen, M.A., Thomas, M.D., and Bentz, E.C. (2009). Life-365 service life prediction model version 2.0. Concr. Int. *31*, 41–46.

Elsener, B. (2002). Macrocell corrosion of steel in concrete – implications for corrosion monitoring. Cem. Concr. Compos. 24, 65–72.

Enevoldsen, J.N., Hansson, C.M., and Hope, B.B. (1994). The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete and mortar. Cem. Concr. Res. 24, 1373–1382.

EuroLightCon (1999). Chloride penetration into concrete with lightweight aggregates.

Fasicule N°65 (2017). Cahier des clauses techniques générales applicables aux marchés publics de travaux de génie civil : Exécution des ouvrages de génie civil en béton.

Fattuhi, N.I. (1988). Concrete carbonation as influenced by curing regime. Cem. Concr. Res. 18, 426–430.

fib Model-Code (2010). fib Model Code for Concrete Structures 2010 (Wiley).

FprCEN/TS 12390-12 (2010). Essai pour béton durci - Détermination de la résistance potentielle à la carbonatation du béton - Méthode de carbonatation accélérée.

Francois, R., Laurens, S., and Deby, F. (2018). Corrosion and its consequences for reinforced concrete structures.

Frederiksen, J.M., Sørensen, H., Andersen, A., and Klinghoffer, O. (1997). HETEK, The effect of the w/c ratio on chloride transport into concrete. Immersion, migration and resistivity tests.

Frederiksen, J.M., Mejlbro, L., and Poulsen, E. (2000). The HETEK model of chloride ingress into concrete made simpler by approximations. In Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. RILEM Publ.

Frey, R., Balogh, T., and Balázs, G.L. (1994). Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes. Cem. Concr. Res. 24, 863–873.

Friedmann, H. (2003). Modélisation multi-espèces de l'électrodiffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment : intégration de la double couche électrique. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Friedmann, H., Amiri, O., Aït-Mokhtar, A., and Dumargue, P. (2004). A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. Cem. Concr. Res. 34, 1967–1973.

Friedmann, H., Amiri, O., and Aït-Mokhtar, A. (2008a). Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials. Cem. Concr. Res. *38*, 1394–1400.

Friedmann, H., Amiri, O., and Aït-Mokhtar, A. (2008b). Shortcomings of geometrical approach in multi-species modelling of chloride migration in cement-based materials. Mag. Concr. Res. 60, 119–124.

Friedmann, H., Amiri, O., and Aït-Mokhtar, A. (2012). Modelling of EDL effect on chloride migration in cement-based materials. Mag. Concr. Res. *64*, 909–917.

Fu, X., Wang, Z., Tao, W., Yang, C., Hou, W., Dong, Y., and Wu, X. (2002). Studies on blended cement with a large amount of fly ash. Cem. Concr. Res. *32*, 1153–1159.

Gao, Y., Zheng, Y., Zhang, J., Wang, J., Zhou, X., and Zhang, Y. (2019). Randomness of critical chloride concentration of reinforcement corrosion in reinforced concrete flexural members in a tidal environment. Ocean Eng. *172*, 330–341.

Gehlen, C. (2000). Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken: Zuverlssigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. PhD Thesis. Beuth.

Gehlen, C., Bartholemew, M., Edvardsen, C., Ferreira, M., Von Greve-Dierfeld, S., Gulikers, J., Helland, S., Markeset, G., McKenna, P., Papworth, F., et al. (2015). fib bulletin 76: Benchmarking of Deemed-to-Satisfy Provisions in Standards.

Gendron, F. (2019). Carbonatation des matériaux cimentaires Étude de la diffusion du CO₂. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Ghantous, R.M. (2016). Identification of initiation and propagation phases of steel corrosion in cracked and carbonated concrete. Thèse de doctorat. INSA de Toulouse.

Glass, G.K., and Buenfeld, N.R. (1995). On the current density required to protect steel in atmospherically exposed concrete structures. Corros. Sci. 37, 1643–1646.

Goñi, S., and Guerrero, A. (2003). Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. Cem. Concr. Res. 33, 21–26.

González, J.A., López, W., and Rodríguez, P. (1993). Effects of Moisture Availability on Corrosion Kinetics of Steel Embedded in Concrete. CORROSION *49*, 1004–1010.

GranDuBé (2007). Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons.

von Greve-Dierfeld, S., and Gehlen, C. (2016a). Performance-based durability design, carbonation part 2 – Classification of concrete. Struct. Concr. *17*, 523–532.

von Greve-Dierfeld, S., and Gehlen, C. (2016). Performance based durability design, carbonation part 1–Benchmarking of European present design rules. Struct. Concr. *17*, 309–328.

von Greve-Dierfeld, S., and Gehlen, C. (2016b). Performance-based durability design, carbonation, part 3: PSF approach and a proposal for the revision of deemed-to-satisfy rules. Struct. Concr. *17*, 718–728.

Groves, G.W., Brough, A., Richardson, I.G., and Dobson, C.M. (1991). Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation. J. Am. Ceram. Soc. 74, 2891–2896.

Gulikers, J., and Raupach, M. (2006). Numerical models for the propagation period of reinforcement corrosion - Comparison of a case study calculated by different researchers. Mater. Corros. *57*, 618–627.

Güneyisi, E., Özturan, T., and Gesog'lu, M. (2007). Effect of initial curing on chloride ingress and corrosion resistance characteristics of concretes made with plain and blended cements. Build. Environ. 42, 2676–2685.

Hamami, A.A., Turcry, P., and Aït-Mokhtar, A. (2012). Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars. Cem. Concr. Res. 42, 490–498.

Hansson, C.M., Poursaee, A., and Laurent, A. (2006). Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes. Cem. Concr. Res. *36*, 2098–2102.

Hausmann, D.A. (1967). Steel corrosion in concrete--How does it occur? Mater. Prot.

Helland, S. (1991). Quality Inspection of Shore Approach High-Strength Concrete. Spec. Publ. 126, 609-626.

Ho, D.W.S., and Lewis, R.K. (1983). Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture. Spec. Publ. 79, 333–346.

Homma, T., and Saltelli, A. (1996). Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. Reliab. Eng. Syst. Saf. 52, 1–17.

Hong, K., and Hooton, R.D. (1999). Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. Cem. Concr. Res. 29, 1379–1386.

Hornain, H., Marchand, J., Duhot, V., and Moranville-Regourd, M. (1995). Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement pastes and mortars. Cem. Concr. Res. 25, 1667–1678.

Houst, Y.F. (1993). Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. Thèse de doctorat. EPFL.

Houst, Y.F., and Wittmann, F.H. (1994). Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste. Cem. Concr. Res. 24, 1165–1176.

Hu, X., Shi, C., Yuan, Q., Zhang, J., and De Schutter, G. (2018). Influences of chloride immersion on zeta potential and chloride concentration index of cement-based materials. Cem. Concr. Res. *106*, 49–56.

Huang, Z.H., Yu, B., Yang, L.F., and Wu, M. (2013). Influences of Concrete Resistivity on Corrosion Rate of Steel Bar in Concrete. Appl. Mech. Mater. 438–439, 349–352.

Huet, B., L'hostis, V., Santarini, G., Feron, D., and Idrissi, H. (2007). Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree. Corros. Sci. 49, 1918–1932.

Hunkeler, F. (1994). Grundlagen der Korrosion und der Potentialmessung bei Stahlbetonbauwerken. EVEDASB Ber. VSS 510.

Hussain, R.R. (2011). Electrochemical experimental measurement of macrocell corrosion half-cell potential replicating the re-corrosion of actual refurbished works in RC structures. Int J Electrochem Sci *6*, 199–205.

Hyvert, N., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., and Francisco, P. (2010). Dependency of C–S–H carbonation rate on CO2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. Cem. Concr. Res. 40, 1582–1589.

Jäggi, S., Böhni, H., and Elsener, B. (2007). Macrocell corrosion of steel in concrete – experiments and numerical modelling. In Corrosion of Reinforcement in Concrete, (Elsevier), pp. 75–88.

Jones, M.R., Dhir, R.K., and Gill, J.P. (1995). Concrete surface treatment: Effect of exposure temperature on chloride diffusion resistance. Cem. Concr. Res. 25, 197–208.

Kiessé, T.S., Ventura, A., Werf, H.M.G. van der, Cazacliu, B., Idir, R., and Andrianandraina (2017). Introducing economic actors and their possibilities for action in LCA using sensitivity analysis: Application to hemp-based insulation products for building applications. J. Clean. Prod. *142*, 3905–3916.

Kranc, S.C., and Sagüés, A.A. (2001). Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete. Corros. Sci. 43, 1355–1372.

Krishnakumar, K., Kathirvel, P., and Sangoju, B. (2014). Evaluation of Chloride Penetration in OPC Concrete by Silver Nitrate Solution Spray Method. Int. J. ChemTech Res. *6*, 974–4290.

Krus, M., Hansen, K.K., and Künzel, H.M. (1997). Porosity and liquid absorption of cement paste. Mater. Struct. *30*, 394–398.

Larrard, T. de, Bary, B., Adam, E., and Kloss, F. (2013). Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples. Comput. Mater. Sci. 72, 1–14.

Laurens, S., Hénocq, P., Rouleau, N., Deby, F., Samson, E., Marchand, J., and Bissonnette, B. (2016). Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete — numerical and experimental investigations. Cem. Concr. Res. *79*, 272–290.

Lay, S. (2003). Service Life Design of Reinforced Concrete Structures Exposed to De-Icing Salts - A Case Study. In Life-Cycle Performance of Deteriorating Structures, (Lausanne, Switzerland: American Society of Civil Engineers), pp. 102–112.

LIFE-365 (2008). Life-365 Service Life Prediction Model.

LIFECON (2004). DELIVERABLE D 3.2: Service Life Models "Instructions on methodology and application of models for the prediction of the residual service life for classified environmental loads and types of structures in Europe."

Lindvall, A. (2003). Environmental actions on concrete exposed in marine and road environments and its response-Consequences for the initiation of chloride induced reinforcement corrosion. PhD Thesis. Chalmers University of Technology.

Linger, L., Cussigh, F., Ammouche, A., Rafaï, N., and carde, christophe (2012). Overview of a two decades durability follow-up for two major bridges: Vasco de Gama (Portugal) and Rion-Antirion (Greece). p.

Liu, Y. (1996). Modeling the time-to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures. Virginia Tech.

Loche, J.-M. (2001). Etude du transfert d'ions chlorures à travers des mortiers de ciment par diffusion-migration : suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique. PhD Thesis.

Loo, Y.H., Chin, M.S., Tam, C.T., and Ong, K.C.G. (1994). A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete. Mag. Concr. Res. 46, 191–200.

López, W., González, J.A., and Andrade, C. (1993). Influence of temperature on the service life of rebars. Cem. Concr. Res. 23, 1130–1140.

Luna, F.J., Fernández, Á., and Alonso, M.C. (2018). The influence of curing and aging on chloride transport through ternary blended cement concrete. Mater. Constr. *68*, 171.

Luping, T. (2003). Chloride Ingress in Concrete Exposed to Marine Environment – Field data up to 10 years exposure.

Luping, T. (2008). Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete. Cem. Concr. Res. *38*, 1092–1097.

Luping, T., and Gulikers, J. (2007). On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete. Cem. Concr. Res. 37, 589–595.

Luping, T., and Nilsson, L.-O. (1992). Chloride diffusivity in high strength concrete at different ages. Nord. Concr. Res. Publ. NO 11.

Luping, T., and Nilsson, L.-O. (1993a). Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. Cem. Concr. Res. 23, 247–253.

Luping, T., and Nilsson, L.-O. (1993b). Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electric field. Mater. J. *89*, 49–53.

Luping, T., Boubitsas, D., and Utgenannt, P. (2014). Chloride Ingress in Concrete Exposed to Marine Environment - Field data up to 20 years' exposure.

Ma, J.T., Shui, Z.H., Chen, W., and Chen, X.X. (2012). Carbonation Behavior of Concrete in Cyclic Wetting-Drying Environment. In Trends in Building Materials Research, (Trans Tech Publications Ltd), pp. 126–130.

Maage, M., Nilsson, L., and Ollivier, J. (1997). Practical non-steady state chloride transport as a part of a model for predicting the initiation period. In RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, (St-Rémy-lès-Chevreuse, France: RILEM Publications SARL), pp. 398–406.

Mai-Nhu, J., Machault, M., Semenadisse, J., Ammouche, A., and Thauvin, B. (2019a). PN PERFDUB: Résultats des essais de migration des ions chlorures.

Mai-Nhu, J., Rougeau, P., Collin, O., Rozière, E., Cussigh, F., Thauvin, B., Turcry, P., Dierkens, M., and Rogat, D. (2019b). French national project "Perfdub" on performance-based approach: Mapping of durability indicators results on extended concrete compositions. In Proceedings of the Fib Symposium 2019: Concrete - Innovations in Materials, Design and Structures, pp. 2014–2021.

Marchal, V., Dellink, R., Van Vuuren, D., Clapp, C., Chateau, J., Magné, B., and Van Vliet, J. (2011). The OECD environmental outlook to 2050 : key findings on climate change. Organ. Econ. Coop. Dev. *8*, 397–413.

Markeset, G., and Skjølsvold, O. (2010). Time dependent chloride diffusion coefficient - Field studies of concrete exposed to marine environment in Norway. Proc. 2nd Int. Symp. Serv. Life Des. Infrastruct.

Martın-Pérez, B. (1999). Service life modelling of RC higway structures exposed to chlorides.

Mehta, P.K. (1981). Studies on blended Portland cements containing Santorin earth. Cem. Concr. Res. 11, 507–518.

Metalssi, O.O., Aït-Mokhtar, A., Turcry, P., and Ruot, B. (2012). Consequences of carbonation on microstructure and drying shrinkage of a mortar with cellulose ether. Constr. Build. Mater. *34*, 218–225.

Millington, R.J. (1959). Gas diffusion in porous media. Science 130, 100-102.

Miragliotta, R. (2000). Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués: prise en compte des effets de paroi. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Monastersky, R. (2013). Global carbon dioxide levels near worrisome milestone. Nature 497, 13–14.

Moradllo, M.K., Sadati, S., and Shekarchi, M. (2018). Quantifying maximum phenomenon in chloride ion profiles and its influence on service-life prediction of concrete structures exposed to seawater tidal zone – A field oriented study. Constr. Build. Mater. *180*, 109–116.

Morandeau, A. (2013). Atmospheric carbonation of low portlandite content cementitious materials. PhD Thesis. Université Paris-Est.

Morandeau, A., Thiéry, M., and Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. Cem. Concr. Res. *56*, 153–170.

Moro, F., and Torrent, R. (2016). TESTING fib PREDICTION OF DURABILITY-RELATED PROPERTIES. Fib Symp. 2016 Cape Town South Afr. 21-23 Nov 2016.

Morris, M.D. (1991). Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. Technometrics 33, 161–174.

Mounanga, P. (2003). Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge: hydratation, retraits, propriétés thermophysiques. Thèse de doctorat. Université de Nantes.

Nagataki, S., Otsuki, N., Wee, T.-H., and Nakashita, K. (1993). Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars. Mater. J. *90*, 323–332.

Namoulniara, D.K. (2015). Etude expérimentale de la diffusion du CO2 et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Neville, A.M. (1995). Properties of concrete (Longman London).

NF EN 206+A1 (2016). Béton - Spécification, performance, production et conformité.

NF EN 1992 1-1 Eurocode 2 : Calcul des structures en béton.

Ngala, V.T., and Page, C.L. (1997). Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. Cem. Concr. Res. 27, 995–1007.

Nguyen, T.S. (2006). Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires.

NT BUILD 443 Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration. Espoo, Finland: Nordtest, 1995.

NT BUILD 492 Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments.

Nyame, B.K., and Illston, J.M. (1980). Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste. In 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, p.

Ogino, T., Suzuki, T., and Sawada, K. (1987). The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. Geochim. Cosmochim. Acta *51*, 2757–2767.

Ollivier, J.P., and Vichot, A. (2008). La durabilité des bétons: bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement (Presses de l'École nationale des ponts et chaussées).

Omikrine Metalssi, O. (2007). Étude des couplages hydratation-échanges hydriques-carbonatation dans les mortiers modifiés polymères. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Omikrine Metalssi, O., Aït-Mokhtar, A., and Turcry, P. (2020). A proposed modelling of coupling carbonation-porosity-moisture transfer in concrete based on mass balance equilibrium. Constr. Build. Mater. *230*.

Page, C.L., Short, N.R., and Tarras, A.E. (1981). Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. 11, 395–406.

Papadakis, V.G. (1991). Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. ACI Mater. J. 88.

Papadakis, V.G. (2000). Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. Cem. Concr. Res. *30*, 291–299.

Papadakis, V.G., Fardis, M.N., and Vayenas, C.G. (1992). Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. Mater. Struct. *25*, 293–304.

Parrot, L. (1994). Design for avoiding damage due to carbonation-induced corrosion, in V. Malhotra (ed.) Proceedings, Third International Conference on Durability of Concrete. Proc. Third Int. Conf. Durab. Concr. Nice Spec. Publ. SP-145 Am. Concr. Inst. Pp 283–98.

Parrott, L.J. (1987). A review of carbonation in reinforced concrete.

Parrott, L.J. (1994). A study of carbonation-induced corrosion. Mag. Concr. Res. 46, 23-28.

Parrott, L.J. (1996). Some effects of cement and curing upon carbonation and reinforcement corrosion in concrete. Mater. Struct. 29, 164.

Parrott, L.J., and Killoh, D.C. (1989). Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete. Cem. Concr. Res. 19, 649–656.

PERFDUB (2018a). Pont Rion-Antirion Synthèse des données de durabilité.

PERFDUB (2018b). Pont Vasco de Gama Synthèse des données de durabilité.

Perfdub GT1A (2017a). EN accelerated carbonation test - Test Method Version 2.

Perfdub GT1A (2017b). NF accelerated carbonation test - Test Method Version 2.

Petre-Lazar, I. (2000). Évaluation du comportement en service des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers: outil d'aide à la décision. Thèse de doctorat.

Pettersson, K. (1992). Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. CBI Rep. 2 92.

Pihlajavaara, S.E. (1968). Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. Matér. Constr. 1, 521–527.

Poulsen, E. (1993). On a Model of Chloride Ingress into Concrete Having Time-Dependent.

Poupard, O., Aït-Mokhtar, A., and Dumargue, P. (2004). Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy. Cem. Concr. Res. *34*, 991–1000.

Pour-Ghaz, M., Isgor, O.B., and Ghods, P. (2009a). The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 1: Simulated polarization resistance tests and model development. Corros. Sci. *51*, 415–425.

Pour-Ghaz, M., Burkan Isgor, O., and Ghods, P. (2009b). The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 2: Model verification and parametric study. Corros. Sci. 51, 426–433.

Powers, T.C. (1958). Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. J. Am. Ceram. Soc. 41, 1–6.

Rafai, N., Letolle, R., Blanc, P., Person, A., and Gegout, P. (1991). Isotope geochemistry (13C, 18O) of carbonation processes in concretes. Cem. Concr. Res. 21, 368–377.

Rahman, A.A., and Glasser, F.P. (1989). Comparative studies of the carbonation of hydrated cements. Adv. Cem. Res. 2, 49–54.

Ramachandran, V.S., Seeley, R.C., and Polomark, G.M. (1984). Free and combined chloride in hydrating cement and cement components. Matér. Constr. 17, 285–289.

Ramachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J., and Delgado, A.H. (2002). Handbook of thermal analysis of construction materials (William Andrew).

Rasheeduzzafar, S.E.H., and S.S. Al-Saadoun (1993). Effect of Tricalcium Aluminate Content of Cement on Chloride Binding Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete. ACI Mater. J. 89.

Raupach, M. (1996). Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete—theoretical background and practical consequences. Constr. Build. Mater. 10, 329–338.

Redlich, O., and Peterson, D.L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. J. Phys. Chem. 63, 1024–1024.

Regnault, O. (2008). Etude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO2 supercritique. Mesure de la cinétique carbonatation de la portlandite. PhD Thesis.

Ribeiro, D.V., Labrincha, J.A., and Morelli, M.R. (2011). Chloride diffusivity in red mud-ordinary portland cement concrete determined by migration tests. Mater. Res. 14, 227–234.

RILEM TC-154-EMC (2004). Recommendations of RILEM TC-154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion" Test methods for on-site corrosion rate measurement

of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. Mater. Struct. *37*, 623–643.

Rozière, E., Loukili, A., and Cussigh, F. (2009). A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation. Constr. Build. Mater. 23, 190–199.

Saetta, A.V., Scotta, R.V., and Vitaliani, R.V. (1993). Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. Mater. J. 90, 441–451.

Saleem, M., Shameem, M., Hussain, S.E., and Maslehuddin, M. (1996). Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. Constr. Build. Mater. *10*, 209–214.

Samson, E., and Marchand, J. (1999). Numerical solution of the extended Nernst–Planck model. J. Colloid Interface Sci. *215*, 1–8.

Schiegg, Y., Audergon, L., Böhni, H., and Elsener, B. (2007). On-line monitoring of corrosion in reinforced concrete structures. In Corrosion of Reinforcement in Concrete, (Elsevier), pp. 133–145.

Schiessl, P., and Raupach, M. (1994). Influence of temperature on the corrosion rate of steel in concrete containing chlorides. Reinf. Concr. Mater. Hot Clim. Vol. 2, United Arab Emirates University, 537–549.

Schießl, P., Bamforth, P., Baroghel-Bouny, V., Corley, G., Faber, M., Gehlen, C., Helland, S., Ishida, T., Helene, P., Markeset, G., et al. (2006). fib bulletin 34: Model Code for Service Life Design.

Schindler, A.K., and Folliard, K.J. (2005). Heat of hydration models for cementitious materials. ACI Mater. J. 102, 24.

Scott, A., and Alexander, M.G. (2007). The influence of binder type, cracking and cover on corrosion rates of steel in chloride-contaminated concrete. Mag. Concr. Res. 59, 495–505.

Shakouri, M., and Trejo, D. (2018). A study of the factors affecting the surface chloride maximum phenomenon in submerged concrete samples. Cem. Concr. Compos. 94, 181–190.

Slegers, P.A., and Rouxhet, P.G. (1976). Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. Cem. Concr. Res. 6, 381–388.

Sleiman, H. (2008). Etude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés : validation expérimentale sur bétons en situation de marnage. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Sleiman, H., Amiri, O., and Aït-Mokhtar, A. (2009). Chloride transport in unsaturated cementbased materials: Modeling and simulation in case of a tidal zone. Eur. J. Environ. Civ. Eng. 13, 489–499.

Sleiman, H., Ait-Mokhtar, A., Amiri, O., and Loche, J.-M. (2012). Chloride transport through unsaturated concrete: Chloride profile simulations and experimental validation. Mag. Concr. Res. *64*, 351–359.
Sobol, I.M. (1993). Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models. Math. Model. Comput. Exp. 1, 407–414.

Soive, A., Tran, V.Q., and Baroghel-Bouny, V. (2018). Requirements and possible simplifications for multi-ionic transport models – Case of concrete subjected to wetting-drying cycles in marine environment. Constr. Build. Mater. *164*, 799–808.

Song, Z., Jiang, L., Chu, H., Xiong, C., Liu, R., and You, L. (2014). Modeling of chloride diffusion in concrete immersed in CaCl2 and NaCl solutions with account of multi-phase reactions and ionic interactions. Constr. Build. Mater. *66*, 1–9.

Soutsos, M., Turuallo, G., Owens, K., Kwasny, J., Barnett, S., and Basheer, P.A.M. (2013). Maturity testing of lightweight self-compacting and vibrated concretes. Constr. Build. Mater. 47, 118–125.

Spiesz, P., and Brouwers, H.J.H. (2013). The apparent and effective chloride migration coefficients obtained in migration tests. Cem. Concr. Res. 48, 116–127.

Stefanoni, M., Angst, U.M., and Elsener, B. (2018). Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media. Sci. Rep. 8.

Streicher, P.E., and Alexander, M.G. (1995). A chloride conduction test for concrete. Cem. Concr. Res. 25, 1284–1294.

Sumranwanich, T., and Tangtermsirikul, S. (2004). A model for predicting time-dependent chloride binding capacity of cement-fly ash cementitious system. Mater. Struct. Constr. *37*, 387–396.

Sun, C., Yuan, L., Zhai, X., Qu, F., Li, Y., and Hou, B. (2018). Numerical and experimental study of moisture and chloride transport in unsaturated concrete. Constr. Build. Mater. *189*, 1067–1075.

Suryavanshi, A.K., and Narayan Swamy, R. (1996). Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. Cem. Concr. Res. 26, 729–741.

Ta, V.-L., Bonnet, S., Kiesse, T.S., and Ventura, A. (2016). A new meta-model to calculate carbonation front depth within concrete structures. Constr. Build. Mater. *129*, 172–181.

Tahlaiti, M. (2010). Etude de la pénétration des chlorures et de l'amorçage de la corrosion en zone saturée et en zone de marnage. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Takewaka, K., and Mastumoto, S. (1988). Quality and cover thickness of concrete based on the estimation of chloride penetration in marine environments. Spec. Publ. *109*, 381–400.

Tang, L. (1996). Chloride transport in concrete-measurement and prediction.

Tang, L., and Nilsson, L.O. (1997). Accelerated tests for chloride diffusivity and their application in prediction of chloride penetration. Mech. Chem. Degrad. Cem.-Based Syst. 387–396.

Tempkin, M.J., and Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physicochim URSS *12*, 217–222.

Theissing, E.M., Hest-Wardenier, P. v, and Wind, G. de (1978). The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. *8*, 683–691.

Thiery, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thèse de doctorat.

Thiery, M., Faure, P., Morandeau, A., Platret, G., Bouteloup, J.-F., Dangla, P., and Baroghel-Bouny, V. (2011). Effect of carbonation on the microstructure and moisture properties of cement-based materials. In XII DBMC (12th International Conference on Building Materials and Components, pp. 1–8.

Thomas, M.D., and Bamforth, P.B. (1999). Modelling chloride diffusion in concrete: effect of fly ash and slag. Cem. Concr. Res. 29, 487–495.

Torres-Acosta, A., and Sagues, A. (2004). Concrete cracking by localized steel corrosion - Geometric effects. ACI Mater. J. 101, 501–507.

Trabanelli, G., Monticelli, C., Grassi, V., and Frignani, A. (2005). Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete. Cem. Concr. Res. *35*, 1804–1813.

Truc, O. (2000). Prediction of chloride penetration into saturates concrete-multi-species approach. Toulouse, INSA.

Turcry, P., Oksri-Nelfia, L., Younsi, A., and Aït-Mokhtar, A. (2014). Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning. Cem. Concr. Res. 57, 70–78.

Turcry, P., Aït-Mokhtar, A., Namoulniara, K., and Gendron, F. (2017). Investigation expérimentale de l'influence de l'état hydrique sur la cinétique de carbonatation accélérée de pâtes de ciment. In Congrès Français de Mécanique, (AFM, Association Française de Mécanique), p.

Turcry, P., Mai-Nhu, J., Rozière, E., Thauvin, B., and Cussigh, F. (2019). French project "Perfdub" on performance-based approach: From round-robin tests to new test procedures for durability indicators and accelerated carbonation. In Proceedings of the Fib Symposium 2019: Concrete - Innovations in Materials, Design and Structures, pp. 505–512.

Tuutti, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. Thèse de doctorat.

Van-Loc, T.A., Kiesse, T.S., Bonnet, S., and Ventura, A. (2018). Application of sensitivity analysis in the life cycle design for the durability of reinforced concrete structures in the case of XC4 exposure class. Cem. Concr. Compos. *87*, 53–62.

Verbeck, G. (1958). Carbonation of Hydrated Portland Cement. In Cement and Concrete, (West Conshohocken, PA: ASTM International), pp. 17–36.

Viallis-Terrisse, H. (2000). Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.

Villain, G., and Thiery, M. (2005). Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. Proc. 10 DBMC Conf. Durab. Build. Mater. Compon. 1–8.

Villain, G., Thiery, M., and Platret, G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. Cem. Concr. Res. *37*, 1182–1192.

Vu, K.A.T., and Stewart, M.G. (2000). Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models. Struct. Saf. 22, 313–333.

Vu, Q.H., Pham, G., Chonier, A., Brouard, E., Rathnarajan, S., Pillai, R., Gettu, R., Santhanam, M., Aguayo, F., Folliard, K.J., et al. (2019). Impact of different climates on the resistance of concrete to natural carbonation. Constr. Build. Mater. *216*, 450–467.

Wang, X. (2012). Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés. Paris Est.

Wang, Y., Wu, L., Wang, Y., Li, Q., and Xiao, Z. (2018). Prediction model of long-term chloride diffusion into plain concrete considering the effect of the heterogeneity of materials exposed to marine tidal zone. Constr. Build. Mater. *159*, 297–315.

Winslow, D., and Liu, D. (1990). The pore structure of paste in concrete. Cem. Concr. Res. 20, 227-235.

WMO Bulletin 14 (2018). The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017. Greenhouse Gas Bulletin No. 14.

XP P18-458 (2008). Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté.

Xu, F., Xiao, Y., Wang, S., Li, W., Liu, W., and Du, D. (2018). Numerical model for corrosion rate of steel reinforcement in cracked reinforced concrete structure. Constr. Build. Mater. *180*, 55–67.

Xu, H., Chen, Z.Q., Li, S.B., Huang, W., and Ma, D. (2010). Carbonation Test Study on Low Calcium Fly Ash Concrete. In Mechanical Engineering and Green Manufacturing, (Trans Tech Publications Ltd), pp. 327–331.

Yalçyn, H., and Ergun, M. (1996). The prediction of corrosion rates of reinforcing steels in concrete. Cem. Concr. Res. 26, 1593–1599.

Young, J.F., Berger, R.L., and Breese, J. (1974). Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO2. J. Am. Ceram. Soc. 57, 394–397.

Younsi, A. (2011). Carbonation of concretes with high substitution of cement by mineral additions. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

Younsi, A., Turcry, P., Rozière, E., Aït-Mokhtar, A., and Loukili, A. (2011). Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content. Cem. Concr. Compos. *33*, 993–1000.

Youping, L., and Richard E. Weyers (1998). Modeling the Time-to-Corrosion Cracking in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures. Mater. J. 95.

Yu, B., Yang, L., Wu, M., and Li, B. (2014). Practical model for predicting corrosion rate of steel reinforcement in concrete structures. Constr. Build. Mater. *54*, 385–401.

Zibara, H. (2001). Binding of External Chlorides by Cement Pastes [microform] (Thesis (Ph.D.)– University of Toronto).

Annexe A : Analyse de sensibilité par la méthode de Sobol pour le modèle *fib* de carbonatation

La démarche de l'analyse de sensibilité par la méthode de Sobol ainsi que les paramètres d'interprétions qu'elle fait intervenir sont détaillés dans la section 4.2.2 du Chapitre 4.

Paramètre	Unité	Distribution		
R ⁻¹ _{ACC,0}	$(mm^2/an)/(kg/m^3)$	Uniforme (min= 0 , max = 25000)		
Cs	kg/m ³	Uniforme (min= $6 \ 10^{-4}$; max = $6 \ 10^{-3}$)		
RH _{real}	0⁄0	Uniforme (min = 50 ; max = 100)		
t _c	j	Uniforme (min = 0 ; max = 7)		
p _{sr}	-	Uniforme (min = 0 ; max = 1)		
ToW	_	Uniforme (min = 0 ; max = 1)		

Tab. A.1 Plage de variation des paramètres simulés dans l'analyse de sensibilité

Les paramètres les plus prépondérants du modèle *fib* sont classifiés par l'ordre suivant : ToW, psr, t_c, $R^{-1}_{ACC,0}$, ΔCs suivi de RH_{real} .



Fig. A.1 Résultats de l'analyse de sensibilité sur le modèle *fib* de carbonatation.

Annexe B : Confrontation du modèle de pénétration des ions chlorure à des données de littérature



Exemple 1 : Béton M75FS (95% CEM I + 5% FS, E/L = 0,36) : Porosité 10%, $\Delta x = 2,32$ mm et C_{s, Δx} = 3,73%

Fig. B.1 Profils en chlorures totaux prédits pour le béton M75FS (BHP-2000).

Exemple 2 : Béton M75 (CEM I + 5% FS, E/L = 0,36) : Porosité 11,4%, $\Delta x = 4,31$ mm et C_{s, $\Delta x = 2,71\%$}



Fig. B.1 Profils en chlorures totaux prédits pour le béton M75 (BHP-2000)

Annexe C : Estimation de la quantité de CaO des bétons Perfdub

Béton	CaO [kg/m ³]	φ [%]	$(\phi^{3}/CaO)^{1/2}$
B7	280,98	16,83	4,12
B9	161,36	16,37	5,21
B10	185,36	18,30	5,75
B19	218,61	12,80	3,10
B20	217,98	18,57	5,42
B24	215,46	13,30	3,30
B36	174,54	19,57	6,55
B37	174,54	12,83	3,48
B1	181,44	16,93	5,17
B2	150,20	17,40	5,92
B3	185,36	13,27	3,55
B5	151,40	18,63	6,54
B6	163,94	16,07	5,03
B39	197,75	15,73	4,44
B39b	197,75	15,73	4,44
B40	165,02	16,63	5,28
B4	159,88	16,70	5,40
B33	186,48	13,97	3,82
B11	139,03	14,63	4,75
B15	234,58	13,63	3,29
B16	220,50	13,70	3,41
B18	141,98	14,07	4,43
B22	236,33	13,43	3,20
B25	226,80	13,80	3,40
B35	180,21	14,30	4,03
B38	231,64	10,27	2,16
B26	250,13	12,90	2,93
B23	220,50	15,30	4,03
B8	150,20	19,77	7,17
B28	235,22	8,50	1,62
B29	196,07	9,57	2,11
B17	176,40	14,97	4,36
B31	216,98	12,07	2,85
B32	212,60	12,20	2,92
B34	211,47	13,43	3,39

Tab. C.1Propriétés supplémentaires des bétons Perfdub.

Annexe D : Compositions des bétons LafargeHolcim exploitées pour l'étude de l'influence de la précipitation sur l'évolution de la carbonatation

Tab. D.1 Compositions des bétons LafargeHolcim (Vu et al., 2019) exploitées pour la construction du modèle de carbonatation. Liants : L pour filler calcaire, V pour cendres volantes, S pour laitier de haut fourneau et P pour pouzzolanes.

Béton	E/L	CEM I	$L (kg/m^3)$	S (kg/m ³)	$V (kg/m^3)$	$P(kg/m^3)$
LCR2	0,65	280,0	-	-	-	-
LCR3	0,55	280,0	_	-	-	-
LCR4	0,55	340,0	-	-	-	-
LCR5	0,50	310,0	-	-	-	-
LCR6	0,50	280,0	_	-	-	-
LCR7	0,45	340,0	-	-	-	-
LCR8	0,45	400,0	-	-	-	-
LCR9	0,65	204,2	75,8	-	-	-
LCR10	0,60	274,5	35,5	-	-	-
LCR11	0,55	248,0	32,0	-	-	-
LCR12	0,55	301,0	39,0	-	-	-
LCR13	0,50	274,5	35,5	-	-	-
LCR14	0,50	327,5	42,5	-	-	-
LCR15	0,45	301,0	39,0	-	-	-
LCR16	0,45	354,2	45,8	-	-	-
LCR17	0,65	196,0	-	84,0	-	-
LCR19	0,60	263,5	-	46,5	-	-
LCR20	0,55	238,0	-	42,0	-	-
LCR21	0,55	289,0	-	51,0	-	-
LCR22	0,50	263,5	-	46,5	-	-
LCR23	0,50	217,0	-	93,0	-	-
LCR24	0,50	155,0	-	155,0	-	-
LCR25	0,50	314,5	-	55,5	-	-
LCR26	0,45	289,0	-	51,0	-	-
LCR27	0,45	280,0	-	120,0	-	-
LCR28	0,50	186,0	-	62,0	62,0	-
LCR18	0,60	175,0	-	-	75,0	-
LCR29	0,65	196,0	-	-	84,0	-
LCR30	0,60	263,5	-	-	46,5	-
LCR31	0,55	238,0	-	-	42,0	-
LCR32	0,55	289,0	-	-	51,0	-
LCR33	0,50	263,5	-	-	46,5	-
LCR34	0,50	217,0	-	-	93,0	-
LCR35	0,50	155,0	-	-	155,0	-
LCR36	0,50	314,5	-	-	55,5	-
LCR37	0,45	289,0	-	-	51,0	-
LCR38	0,45	280,0	-	-	120,0	-
LCR39	0,50	186,0	-	62,0	-	62,0
LCR40	0,50	186,0	-	-	62,0	62,0
LCR41	0,60	263,5	-	-	-	46,5
LCR42	0,55	289,0	-	-	-	51,0
LCR43	0,50	263,5	-	-	-	46,5
LCR44	0,50	217,0	-	-	-	93,0
LCR45	0,50	321,9	-	-	-	48,1

Annexe E : Compositions des « Ecobétons » exploités pour la validation du modèle de carbonatation en conditions XC3 et XC4

	Réf I	Réf II	Réf III
Ciment CEM I 52,5 N	303	0	0
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	321	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	361
Gravillon 10/14	875	875	859
Gravillon 6,3/10	211	211	207
Sable 0/4	855	855	839
Cendres volantes	0	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	0
Eau efficace	182	175	175
Superplastifiant	1,36	1,00	1,00
Entraîneur d'air	0	0	0
A/(A+C) [-]	0	0	0
E/C [-]	0,60	0,54	0,48
E/(A+C) [-]	0,60	0,54	0,48
$L_{eq} [kg/m^3]$	303	321	361
E/L_{eq} [-]	0,60	0,54	0,48
Volume de pâte [l/m ³]	280	286	299
Affaissement [mm]	160	170	220

Tab. E.1	Compositions des « Ecobétons » (Younsi, 2011) exploités pour la validation du modèle
	de carbonatation.

	CV 30	CV 50	L 30	L 75
Ciment CEM I 52,5 N	241	193	219	103
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	0	0	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	0	0
Cendres volantes	103	188	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	94	310
Gravillon 10/14	844	876	868	836
Gravillon 6,3/10	204	213	209	201
Sable 0/4	824	792	848	816
Eau efficace	182	153	182	170
Superplastifiant	1,75	6,00	0,26	1,89
Entraîneur d'air	0	0,57	0	0
A/(A+C) [-]	0,30	0,50	0,30	0,75
E/C [-]	0,75	0,79	0,83	1,65
E/(A+C) [-]	0,53	0,40	0,58	0,41
$L_{eq} [kg/m^3]$	302,8	241,5	303,6	223,0
E/L_{eq} [-]	0,60	0,63	0,59	0,76
Volume de pâte [l/m ³]	306	300	284	310
Affaissement [mm]	170	240	165	160

A = Addition; C = Ciment; E = Eau efficace; $L_{eq} = Liant$ éq.

Annexe F : Enrichissement en chorures dans le cas de la classe d'exposition XS2 (résultats préliminaires)

Tab. F.1 Détermination du coefficient d'enrichissement en fonction de la porosité à l'eau pour une classe d'exposition XS2. Résultats préliminaires obtenus sur une base de données de bétons exposés pendant 20 ans en conditions immergées (Luping, 2003; Luping et al., 2014).



Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure

<u>Résumé</u>

La corrosion des armatures en acier est la plus grande cause de défaillance des ouvrages en béton armé. Ce phénomène électrochimique est déclenché par la présence d'ions chlorure en quantité suffisante au niveau de l'armature ou la carbonatation du béton d'enrobage (action du CO2). L'objectif de cette thèse est de développer des modèles utilisables par l'ingénieur dans une démarche d'approche performantielle pour la prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé soumis à l'attaque par les ions chlorure ou la carbonatation, suite à l'amorçage et au développement de la corrosion en leur sein. Il s'agit du développement de trois modèles : un modèle de transfert des ions chlorure, un modèle de carbonatation et un modèle de corrosion qui permettent d'estimer la durée d'initiation et la durée de propagation de corrosion. Ces modèles prennent en considération les facteurs liés au matériau (i.e. indicateurs de durabilité), à la mise en œuvre, à l'environnement et à la géométrie. La démarche adoptée pour le développement de ces modèles repose sur l'exploitation de plusieurs bases de données, sur des ouvrages vieillissants et des corps d'épreuve de bétons, issues de la littérature (BHP-2000, Perfdub, etc.). Ces exploitations ont permis d'améliorer la capacité prédictive de modèles existants (transfert des ions chlorure) et de développer de nouveaux modèles (carbonatation et corrosion).

Mots-clés: durabilité, béton armé, approche performantielle, corrosion, carbonatation, transfert des ions chlorure, modèle, durée de service, vieillissement des ouvrages

Service life prediction of reinforced concrete structures using a performancebased approach in the case of carbonation or chloride ion induced corrosion

Abstract

Steel reinforcement corrosion is the major cause of failure in reinforced concrete structures. This electrochemical process is induced by chloride ions presence in sufficient quantity at the reinforcement or by concrete carbonation (CO2 action). This thesis aims to develop engineering performance-based models for the service life prediction of reinforced concrete structures subjected to chloride-induced or carbonation-induced corrosion initiation and propagation. It consists in developing three models: a chloride ions ingress model, a carbonation model and a corrosion model that allows to estimate the corrosion initiation time and propagation time. These models consider factors related to the material (i.e. durability indicators), processing, environment and geometry. The approach used to develop these models is based on using several literature databases of ageing structures and concrete testing specimens (BHP-2000, Perfdub, etc.). The use of these data allowed to improve the predictive capacity of existing models (chloride ingress model) and to develop new models (carbonation and corrosion models).

Keywords: durability, reinforced concrete, performance-based approach, corrosion, carbonation, chloride ions ingress, model, service life, aging of concrete structures