

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية

الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان -

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade de DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

En : Génie civil

Spécialité : durabilité des matériaux et durée de vie des ouvrages

Par : CHALABI Hayet épouse BOUHRICHE

Sujet

Etude du Transfert des Chlorures en Milieu Non Saturé

Soutenue publiquement, le 21 décembre 2017, devant le jury composé de :

M BOUKLI HACENE Sidi Mohammed El Amine	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M BEZZAR Abdelillah	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M KHELIDJ Abdelhafid	Professeur	Univ. Nantes	Co- Directeur de thèse
M AÏT-MOKHTAR Karim	Professeur	Univ. La Rochelle	Examineur 1
M GHOMARI Fouad	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur 2

Remerciements

Je remercie...

M. BEZZAR Abdelillah, Directeur de thèse

M. KHELIDJ Abdelhafid, Co-Directeur de thèse

M. BOUKLI HACEME Sidi Mohammed Amine, Président du jury

M. AÏT-MOKHTAR Karim, Examineur

M. GHOMARI Fouad, Examineur

Les membres de Laboratoire d'EOLE – Université de Tlemcen

Ma famille

Résumé

Le transfert des chlorures en milieu poreux est un indicateur majeur de la durabilité des constructions en béton armé. Les chlorures sont responsables de la corrosion des armatures des ouvrages construits dans les milieux marins réduisant ainsi leur durée de vie.

Cette étude décrit l'influence du taux hydrique sur la pénétration des ions chlore dans un matériau cimentaire. Les profils de concentrations des chlorures sont déterminés expérimentalement pour des différents taux de saturation et des échéances variant de 15 jours à 18 mois. Les échantillons après leur préconditionnement qui assure une distribution homogène de la saturation dans le matériau vont subir un transfert des chlorures à partir de leurs parties inférieures mises en contact avec une solution de NaCl d'une concentration de 30g/l.

Les résultats ont montré que le transfert des chlorures dépend fortement du taux de saturation. La diminution de l'humidité de 97% à 76% provoque une augmentation de la teneur en chlorures dans le matériau. La solution analytique de la deuxième loi de Fick, nous a permis de déterminer un coefficient de transport des chlorures qui dépend de l'état de saturation et qui varie exponentiellement avec le temps. Nous avons constaté à la fin que pour un état hydrique de $HR=76\%$, la profondeur de pénétration des chlorures est importante alors que leur fixation sur la matrice cimentaire est plus faible, cela rend la concentration des chlorures libres (les chlorures néfastes pour la construction) plus importante dans la solution interstitielle. La relation entre les chlorures libres et fixés peut être exprimée par l'équation de Langmuir pour le matériau partiellement saturé alors dans le cas du matériau saturé l'équation de Freundlich est la plus adaptée aux résultats expérimentaux.

Mots clés : Durabilité, Béton, Transport, Diffusion, Convection, Non saturation, Humidité relative, Fixation des chlorures, Isotherme d'adsorption de l'humidité.

ملخص

دخول الكلوريد عبر مسامية الخرسانة المسلحة المستعملة في البنيات أو المنشآت يعتبر أحد المؤشرات الرئيسية لديمومة هذه البنيات. إن الكلوريد يسبب تآكل حديد الخرسانة المسلحة للهياكل المبنية في البيئة البحرية مما يسبب تقلص أعمارها.

في هذا البحث قمنا بدراسة تدفق أيونات الكلوريد إلى الخرسانة ذات درجات تشبع مختلفة.. نقل الكلوريد تم في عينة تم تشبيعها بالماء بطريقة متجانسة، تكفل عدم تغير طبيعة المادة. نقل الكلوريد تم كفله بوصل قاعدة العينة بمحلول كلوريد البوتاسيوم ذو التركيز 30 غ/ل. مدة التجربة تراوحت بين 15 الى 540 يوما أظهرت النتائج أن دخول الكلوريد إلى الخرسانة يعتمد اعتمادا كبيرا على تشبع الخرسانة بالماء بحيث أن انخفاض الرطوبة من 97% إلى 76% يسبب تسارع تدفق الكلوريد إلى الخرسانة.

الحل التحليلي لقانون "فيك" الثاني، سمح لنا بتحديد معامل نقل الكلوريد الذي يتأثر بحالة التشبع ويتغير مع مرور الوقت. لقد توصلنا من خلال هذه الدراسة أنه عند درجة التشبع 76% عمق اختراق الكلوريد للخرسانة كبير في حين أن تثبيت الكلوريد على الاسمنت أقل وهذا يجعل تركيز الكلوريدات الحرة - الكلوريدات الضارة للبناء- أكبر في محلول المسامات.

يمكن التعبير عن العلاقة بين الكلوريدات الحرة والثابتة بمعادلة "نجمير" للمواد المشبعة جزئيا بينما في حالة المواد المشبعة بمعادلة "فرونديتس" هي الأكثر مناسبة للنتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الديمومة, الخرسانة, نقل, عدم التشبع, الرطوبة النسبية, تثبيت الكلوريد

Abstract

The transfer of chlorides in porous media is a major indicator of the durability of reinforced concrete structures. Chlorides are responsible for the corrosion of reinforcement in structures built in marine environments, thus reducing their lifetimes.

This study investigated the influence of saturation state on the ingress of chloride ions into a cementitious material. The chloride concentration profiles were determined experimentally for different degrees of saturation. The test period, which extended from 15 to 540 days.

In this experimental work, Subsequent to the preconditioning step that provides a homogeneous distribution of saturation and which does not change the nature of the material, the transfer of chlorides was guaranteed by optimal and continuous contact, at the base of the samples, with a salt solution (sodium chloride NaCl) of concentration 30 g/l.

The results showed that the transfer of chlorides depends on the saturation state. It was found that a decrease in moisture content from 97% to 76% led to higher chloride content in the material. The experimental profiles were adjusted to a particular solution of Fick's law of diffusion to obtain the corresponding transport coefficient. Furthermore, for a hydric state with a relative humidity of 76%, the penetration depth of chloride ions was important while their binding to the cementitious matrix was low. This caused the concentration of free chlorides (harmful chlorides for construction) to be larger in the pore solution, meaning that the material was more vulnerable with regard to corrosion.

The relationship between free and bound chlorides can be expressed by Langmuir's equation for partially saturated material and Freundlich's equation for saturated material.

Keywords : Durability, Concrete, Transport, Diffusion, Convection, Unsaturated, Chloride binding, moisture adsorption isotherms, Relative Humidity.

Table des matières

Remerciements	II
Résumé	III
ملخص.....	IV
Abstract.....	V
Liste des Figures	XIII
Liste des tableaux	XIX
Liste de notations.....	XXI
Introduction générale.....	1
Partie I : Revue Bibliographique	4
CHAPITRE I : Le transfert dans le matériau cimentaire poreux.....	5
I.1 Introduction	5
I.2 Présentation du matériau poreux (le béton).....	5
I.2.1 La composition du béton.....	5
I.2.1.1 Les granulats.....	5
I.2.1.2 La matrice cimentaire	5
I.2.1.2.1 L'hydratation des silicates de calcium.....	6
I.2.1.2.2 L'hydratation des aluminates.....	7
I.2.2 La porosité du béton.....	8
I.2.3 L'eau dans le béton	9
I.2.3.1 L'eau liée chimiquement	9
I.2.3.2 L'eau adsorbée.....	9
I.2.3.3 L'eau interfeuillet.....	10
I.2.3.4 L'eau capillaire	10
I.2.3.5 L'eau libre.....	10
I.3 L'adsorption de la vapeur d'eau	11
I.3.1 Les différents modèles d'adsorption	11
I.3.1.1 Adsorption en une couche mono moléculaire (La théorie de Langmuir).....	12
I.3.1.2 BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) 1938.....	12
I.3.1.3 Le modèle d'ARANOVICH.....	14

I.3.2	Les différentes formes de courbes d'isotherme d'adsorption	15
I.3.3	Détermination d'isotherme de sorption et de désorption	16
I.3.3.1	Le principe	16
I.3.3.2	L'essai d'isotherme de fixation de l'humidité, forme et échelle du matériau utilisé	17
I.3.3.3	Les paramètres influant l'isotherme d'adsorption de l'humidité.....	18
I.3.3.3.1	L'influence de la température	18
I.3.3.3.2	L'influence de l'âge du béton	19
I.3.3.3.3	L'influence de la présence des chlorures	20
I.4	Les paramètres clés dans l'étude du matériau cimentaire	21
I.4.1	L'influence de la température du séchage sur la porosité du béton	21
I.4.2	L'influence de la température sur les humidités relatives données par les solutions salines saturées	22
I.4.3	L'effet des ajouts minéraux (pouzzolane) sur la microstructure du béton.....	23
I.4.4	L'influence de la durée de la cure sur la porosité du béton	24
I.5	La durabilité du béton dans les milieux marins	25
I.5.1	Transfert des chlorures.....	25
I.5.1.1	La corrosion des armatures	25
I.5.2	Les indicateurs de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures.....	27
I.5.2.1	Le coefficient de diffusion des chlorures	27
I.5.2.2	La perméabilité	27
I.6	Conclusion	28
CHAPITRE II : Transfert des Chlorures		29
II.1	Introduction	29
II.2	Diffusion.....	29
II.3	Transfert des chlorures en milieu saturé.....	30
II.3.1	Régime permanent.....	30
II.3.1.1	L'essai de diffusion naturelle	30
II.3.1.2	Essai de migration sous champ électrique (NTBUILD355) (Nordtest-method 1997)	31

II.3.2 Régime non permanent	31
II.3.2.1 Essai de l'immersion NT BUILD 443 (Nordtest-method 1995)	31
II.3.2.2 Essai CTH (CHALMERS TEKNISKA HOGSKOLA) NT BUILD 492 (Nordtest-method 1999)	32
II.4 Transfert des chlorures en milieu non saturé	33
II.4.1 Travaux de (Nielsen and Geiker 2003).....	34
II.4.2 Travaux de (Ben Fraj 2009).....	34
II.4.3 Les travaux de (Climent, de Vera et al. 2002; de Vera, Climent et al. 2007).....	36
II.4.4 Les travaux de (Guimarães, Climent et al. 2011)	37
II.4.5 Travaux de (Daïan and Madjoudj 2001).....	38
II.4.6 Synthèse sur les travaux présentés.....	40
II.5 Le Coefficient de diffusion.....	40
II.6 La fixation des chlorures	40
II.6.1 Chlorures libres.....	41
II.6.2 Chlorures fixés.....	41
II.6.2.1 Adsorption physique	41
II.6.2.2 L'interaction chimique	42
II.6.3 La modélisation de la fixation des chlorures	43
II.6.3.1 Isotherme de Freundlich	43
II.6.3.2 Isotherme de Langmuir	44
II.6.3.3 Relation linéaire.....	44
II.6.4 Les méthodes de détermination des isothermes d'adsorption des chlorures	45
II.6.4.1 La méthode de TANG 1993 (Luping and Nilsson 1993)	45
II.6.4.2 La méthode d'extraction de la solution interstitielle des pores	46
II.6.4.3 La méthode de l'eau soluble	46
II.6.5 Les paramètres influents lors la fixation des ions chlore.....	49
II.6.5.1 L'influence du type du ciment.....	49
II.6.5.2 L'influence du rapport E/C	52

II.6.5.3	L'influence de la Température	52
II.6.5.4	L'influence des sulfates	53
II.6.5.5	L'influence du cation associé au chlore	53
II.6.5.6	L'influence de l'âge du béton	53
II.6.5.7	L'influence de l'état de saturation	54
II.7	Les paramètres influents lors de la pénétration des ions chlorures	54
II.7.1	L'influence du ciment.....	54
II.7.2	L'influence de la température sur le transfert des chlorures.....	58
II.7.3	L'influence de la carbonatation	59
II.7.4	Les bétons exposés aux cycles de séchage / mouillage	59
II.8	La relation entre le temps et le taux de pénétration des chlorures.....	61
II.9	Détermination du front de pénétration des chlorures par la méthode colorimétrique	62
II.9.1	La procédure de Maultzsh	62
II.9.2	La procédure de Colleparidi	62
II.9.3	L'utilisation de AgNO ₃	63
II.10	Conclusion	63
Partie II : Programme Expérimental et Résultats		66
CHAPITRE III : Programme expérimental		67
III.1	Introduction	67
III.2	Les matériaux utilisés	67
III.2.1	Ciment	67
III.2.2	Granulats	68
III.3	La composition du béton et sa maturation.....	70
III.3.1	La confection du béton	70
III.3.2	La cure des bétons	71
III.4	Le programme expérimental.....	71
III.5	Porosité accessible à l'eau	72
III.6	Caractéristiques mécaniques de béton	73

III.7 Transfert des chlorures (La première partie)	73
III.7.1 Préparation des échantillons	74
III.7.2 Préconditionnement des échantillons	74
III.7.3 Protocole de l'essai du transfert	75
III.7.4 Détermination de la teneur en chlorures	76
III.7.4.1 Grignotage.....	76
III.7.4.2 Filtration.....	77
III.7.4.2.1 Filtration des chlorures totaux.....	78
III.7.4.2.2 Filtration des chlorures libres	80
III.7.4.3 Titration des chlorures et détermination de la teneur en chlorures	81
III.8 Transfert des chlorures (Deuxième partie)	82
III.8.1 Préconditionnement.....	82
III.8.1.1 Détermination des paramètres de saturation (étape 01).....	82
III.8.1.2 Saturation des échantillons et la stabilisation de masse par les solutions salines saturées (étape 02).	82
III.8.2 Essai de transfert	85
III.8.3 Détermination de la teneur en chlorures	85
III.8.3.1 Grignotage.....	85
III.8.3.2 La titration des solutions	86
III.8.4 La concentration initiale des chlorures dans le béton.....	86
III.9 Détermination du front de propagation des ions chlorures.....	87
III.10 Isotherme d'adsorption d'humidité.....	88
III.10.1 Principe.....	88
III.10.2 La définition de l'état sec du matériau	89
III.10.3 Préparation des échantillons.....	90
III.11 Isotherme de fixation des chlorures	91
III.11.1 Méthode des équilibres.....	91
III.11.1.1 Principe	91

III.11.1.2	Préparation du matériau	92
III.11.1.3	Préparation des solutions	92
III.11.1.4	La mise en place.....	92
III.11.1.5	Le dosage des chlorures fixés	93
III.11.2	Méthode des profils.....	93
III.12	Conclusion	94
CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux, interprétations et analyses		96
IV.1	Introduction	96
IV.2	Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau	96
IV.3	Transfert des chlorures	96
IV.3.1	Première partie	97
IV.4	Deuxième partie.....	101
IV.4.1	Les profils de concentration des chlorures totaux.....	101
IV.4.2	Concentration maximale des chlorures	106
IV.4.3	La cinétique de la pénétration des chlorures	106
IV.4.4	Interprétation des résultats obtenus dans cette deuxième partie	110
IV.5	L'adsorption d'humidité	112
IV.5.1	Solutions salines saturées.....	112
IV.5.2	La cinétique d'adsorption de l'humidité	115
IV.6	La fixation des chlorures	119
IV.7	Détermination du coefficient de diffusion.....	122
IV.7.1	La relation entre le temps et le coefficient de transport	125
IV.7.2	La relation entre le coefficient de transport et l'humidité relative.....	126
IV.8	La détermination de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau	127
IV.8.1	La détermination de la perméabilité relative du béton.....	131
IV.8.2	La relation entre le transfert des chlorures et l'état hydrique du matériau.....	133
IV.9	Isotherme de fixation des chlorures	134

IV.9.1 La méthode d'équilibre	134
IV.9.2 La méthode des profils	135
IV.9.2.1 Degré de saturation	135
IV.9.2.2 Humidité relative	137
IV.10 Front de pénétration des ions chlore	140
IV.11 Conclusion	141
Conclusion générale et perspectives	143
Références	146

Liste des Figures

Figure I-1: Morphologie des CSH et CH (Regourd and Hornain 1975) cité dans(Vichot, Ollivier et al. 2008)	6
Figure I-2: Image au microscope à balayage de l'Ettringite et Monosulfoaluminates (Mehta 2005).....	7
Figure I-3: Schématisation de la porosité du béton (Vichot, Ollivier et al. 2008).....	8
Figure I-4: Modèle de texturation des gel C-S-H (Sierra 1974)	10
Figure I-5: Schématisation des C-S-H dans les différentes conditions d'humidité (Muller, Scrivener et al. 2013)	11
Figure I-6: Les isothermes d'adsorption en prenant en compte le nombre de couches (Brunauer, Emmett et al. 1938).....	14
Figure I-7: Comparaison entre le modèle de BET (ligne continue) et de L'équation d'Aranovich (ligne discontinue) (Aranovich 1991).....	15
Figure I-8: Les types de Van Der Waals d'isothermes d'adsorption (Brunauer, Deming et al. 1940).....	16
Figure I-9 Essai d'adsorption (a): (Poyet 2009), (b): (Moreira, António et al. 2014)	17
Figure I-10: Dispositif de mesure des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau (Ben Fraj, Bonnet et al. 2012)	18
Figure I-11: Influence de la température de l'essai sur les isothermes de sorption (Daian 1988)	19
Figure I-12: L'influence de l'âge du béton sur les isothermes d'adsorption (Espinosa and Franke 2006)	20
Figure I-13:L'influence de la présence des chlorures sur les isothermes d'un mortier (Bonnet and Perrin 1999).....	21
Figure I-14:Distribution des tailles de pore pour un béton E/C 0.43 par la technique MIP (mercury injection porosity) (Gallé 2001).....	22
Figure I-15: L'influence de la température sur la variation des humidités données par les solutions salines saturées. Cité dans (Laghcha 2006)	23
Figure I-16: La distribution des tailles des pores pour des pâtes de ciment avec différents pourcentages de pouzzolane. (Mehta 1981).....	24
Figure I-17: L'influence de la durée de cure sur la porosité du béton (Luo, Cai et al. 2003)..	24
Figure I-18: Processus de la corrosion (Lapointe 2009)	26

Figure I-19: Apparition des fissures dans le béton suite à la cumulation de la rouille autour de l'armature (Glass and Buenfeld 2000)	26
Figure I-20: Relation entre le degré de saturation et la perméabilité relative du gaz et du liquide (Baroghel-Bouny 2007)	28
Figure II-1: Expérience réalisée par Thomas Graham (Graham 1850).....	29
Figure II-2: Schématisation de l'essai de diffusion naturelle.....	30
Figure II-3: Principe de l'essai de migration des ions chlorures sous champ électrique	31
Figure II-4 : Principe d'essai de l'immersion	32
Figure II-5 : Essai de CTH (Nordtest-method 1999)	33
Figure II-6 : Schéma du dispositif utilisé pour simuler les cycles séchage/mouillage (Ben Fraj 2009).....	35
Figure II-7: les profils de concentration des chlorures du béton exposé aux cycles séchage/mouillage (Ben Fraj 2009).....	36
Figure II-8: Chambre de combustion (Climent-Llorca, Viqueira-Pérez et al. 1998).....	37
Figure II-9 : La cellule de diffusion (Guimarães, Climent et al. 2011).....	38
Figure II-10 : Protocole expérimental (Daïan and Madjoudj 2001).....	39
Figure II-11: Interaction entre des ions à la surface des C-S-H par le modèle de double couche de Stern. Cité dans la thèse (TRAN 2016)	41
Figure II-12 : Photo illustrant la formation des sels de Friedel (Luo, Cai et al. 2003)	43
Figure II-13 : La relation entre les chlorures totaux et libres pour un béton OPC (Mohammed and Hamada 2003)	45
Figure II-14 : L'influence de la teneur en C ₃ A sur la capacité de fixation des chlorures (Kim, Kim et al. 2016).....	51
Figure II-15 : L'influence de la température sur les isothermes de fixation des chlorures dans un mortier de CEMI avec une concentration de 190g/l (Nguyen 2006)	53
Figure II-16 : Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et liés A : HR>95% (1 an), B : HR 86% (3 ans), C : HR 75% (3 ans) D : HR 54% (3 ans).....	54
Figure II-17 : L'influence de la teneur en aluminat sur le coefficient de diffusion du béton (Frey, Balogh et al. 1994).....	56
Figure II-18 : Les profils de concentrations des chlorures en fonction des additions et de la teneur en ciment (Buenfeld and Okundi 1998)	57
Figure II-19 : Influence de la température sur la pénétration des ions chlorures (Al-Khaja 1997).....	58

Figure II-20 : L'influence de la carbonatation sur la pénétration des chlorures (Ye, Jin et al. 2016)(I : condition normale, II : exposé à la carbonatation, le chiffre indique le nombre des cycles).....	59
Figure II-21 : Profils de teneur en chlorures pour des pâtes de ciment pour E/C 0.5,.....	60
Figure II-22 : Profil type de concentration des chlorures pour un matériau cimentaire non saturé (Chang, Mu et al. 2017).....	60
Figure II-23 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Ben Fraj 2009) ...	61
Figure II-24 : Influence du temps et de l'état hydrique sur la concentration des chlorures libres (Ababneh, Benboudjema et al. 2003).....	62
Figure II-25 : Le front de propagation des chlorures obtenu par colorimétrie (Fabien 2012) .	63
Figure III-1: Malaxeur du béton.....	70
Figure III-2 : Schéma des différents essais	72
Figure III-3: Dispositif de saturation.....	73
Figure III-4 : (a): rectifieuse; (b) machine universelle	73
Figure III-5: (a) la scie utilisée ; (b) les disques portant la résine	74
Figure III-6 : Méthode de préconditionnement des échantillons	75
Figure III-7 : Essai de transfert des chlorures	76
Figure III-8 : La grignoteuse	77
Figure III-9 : Etape 1 et 2 de filtration	78
Figure III-10: Etape 3 de filtration	78
Figure III-11: Etape 4 de filtration	79
Figure III-12: Etape 5 de filtration	79
Figure III-13: Etape 6 et 7 de filtration	79
Figure III-14: Etape 3 de filtration des chlorures libres	80
Figure III-15 : Dispositif de titration.....	81
Figure III-16 : Préconditionnement des échantillons dans la deuxième partie du transfert des chlorures	84
Figure III-17: Le broyage du béton	85
Figure III-18: Dispositif de fendage.....	88
Figure III-19: Zone contaminée par les chlorures relevée par l'utilisation de $AgNO_3$ (Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007)	88
Figure III-20 : Dessiccateur pour l'adsorption de l'humidité.....	89
Figure III-21 : Les différentes échelles des échantillons utilisés pour l'essai d'adsorption de l'humidité.	90

Figure III-22: Les différents échantillons utilisés pour l'adsorption de l'humidité	91
Figure III-23: La méthode d'équilibre	93
Figure IV-1: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 30% et une durée d'exposition de 15 jours.....	98
Figure IV-2: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 45% et une durée d'exposition de 15 jours.....	98
Figure IV-3: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 70% et une durée d'exposition de 15 jours.....	99
Figure IV-4: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 90% et une durée d'exposition de 15 jours.....	99
Figure IV-5: Histogramme de concentrations des chlorures totaux pour les différents degrés de saturation	100
Figure IV-6: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 15 jours.....	102
Figure IV-7: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 40 jours.....	103
Figure IV-8: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 90 jours.....	103
Figure IV-9: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 6 mois.....	104
Figure IV-10: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 12 mois.....	105
Figure IV-11: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 18 mois.....	105
Figure IV-12: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (97%HR)	108
Figure IV-13: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (76%HR)	108
Figure IV-14: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (55%HR)	109
Figure IV-15: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (33%HR)	109
Figure IV-16: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du sulfate de potassium	113

Figure IV-17: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du chlorure de sodium	113
Figure IV-18: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du nitrate de magnésium hydraté	114
Figure IV-19: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du chlorure de magnésium hydraté	115
Figure IV-20: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton de dimension 11Øx05 cm	116
Figure IV-21: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 150g	117
Figure IV-22: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 107g	118
Figure IV-23 : La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 7g	118
Figure IV-24: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 97% A: 3 mois et B: 18 mois	120
Figure IV-25: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 76% A: 3 mois et B: 18 mois.....	120
Figure IV-26: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 55% A: 3 mois et B: 18 mois.....	121
Figure IV-27: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 33% A: 3 mois et B: 18 mois.....	121
Figure IV-28: Relation entre le temps et le coefficient de transport	125
Figure IV-29: La relation entre le coefficient de transport et l'humidité relative du matériau	127
Figure IV-30: Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau	128
Figure IV-31: Courbes de pression capillaire et degrés de saturation en fonction de l'humidité relative.....	132
Figure IV-32: La perméabilité relative au liquide et au gaz en fonction de l'humidité relative	133
Figure IV-33: Schématisation de la relation entre l'état hydrique et le transfert des chlorures	134
Figure IV-34: Modélisation des isothermes de fixation des chlorures (méthode d'équilibre).....	135
Figure IV-35: Isothermes de fixation des chlorures.....	136

Figure IV-36: Isotherme de fixation des chlorures pour une durée de 3 mois.....	137
Figure IV-37: Isothermes de fixation des chlorures pour une durée de 12 mois	138
Figure IV-38: Isothermes de fixation des chlorures pour une durée de 18 mois	138
Figure IV-39: Front de pénétration des chlorures pour des courtes durées.....	140
Figure IV-40: Photo du cœur du béton partiellement saturé soumis aux chlorures.....	141
Figure IV-41: Photo du béton partiellement saturé soumis aux chlorures à long terme	141

Liste des tableaux

Tableau I-1: Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment (Taylor 1997) cité dans (Vichot, Ollivier et al. 2008).....	6
Tableau I-2: l'influence de la méthode de séchage sur la porosité d'une pâte de ciment en CEM I (Gallé 2001).....	22
Tableau II-1: Le coefficient de diffusion apparent en fonction des conditions d'exposition (Nielsen and Geiker 2003)	34
Tableau II-2: les travaux de recherches relatifs à la détermination des isothermes d'interaction des chlorures sur des matériaux non remaniés	48
Tableau II-3: les travaux de recherche relatifs à la détermination des isothermes d'interaction des chlorures sur le broyat du matériau.....	49
Tableau II-4 : L'influence du type de ciment sur la fixation des chlorures (Arya, Buenfeld et al. 1990).....	50
Tableau II-5: Effet du rapport E/C sur la fixation des chlorures pour une pâte de ciment immergée dans une solution de NaCl (20g/l) durant 28 jours (Arya, Buenfeld et al. 1990) ...	52
Tableau II-6: Coefficient de diffusion du béton ($D_a \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}^2$)(Thomas and Bamforth 1999)	56
Tableau II-7 : Influence de la température sur le coefficient de diffusion (Page, Short et al. 1981).....	58
Tableau III-1 : Composition chimique du ciment	68
Tableau III-2: La composition minéralogique du ciment.....	68
Tableau III-3 : Les masses volumiques des granulats utilisés	69
Tableau III-4 : Essais sur les graviers	69
Tableau III-5 : Essais sur le sable 0/4.....	69
Tableau III-6 : La composition du béton.....	70
Tableau III-7 : Pas des prélèvements de grignotage	77
Tableau III-8: Les solutions salines saturées et les humidités relatives théoriques correspondantes	83
Tableau III-9: Les milieux de NaCl utilisés	92
Tableau IV-1: Caractéristiques mécaniques du béton utilisé	96
Tableau IV-2: Les concentrations maximales (au pic) et les profondeurs correspondantes ..	106
Tableau IV-3: Le rapport entre la concentration des chlorures à 15 jours et la concentration des chlorures à un temps.	107

Tableau IV-4: les résultats de l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1....	110
Tableau IV-5 : Les résultats de l'ajustement des profils de concentration des chlorures libres par l'équation (IV-3).....	124
Tableau IV-6: Les résultats de l'ajustement de la variation du coefficient du transport en fonction du temps	126
Tableau IV-7: Les paramètres de l'ajustement des courbes de l'isotherme et la surface spécifique	130
Tableau IV-8: les valeurs de n : nombre de couches et E: épaisseur de la couche adsorbée .	131
Tableau IV-9: Résultats de l'ajustement des isothermes de fixation des chlorures en fonction des degrés de saturation.....	136
Tableau IV-10: Les paramètres d'ajustement des points expérimentaux par la relation de Langmuir et Freundlich	139

Liste de notations

A : la surface occupée par une molécule d'eau ;

a : constante ;

a_1 : constante ;

b : constante ;

b_1 : constante ;

C : la teneur en chlorures ;

c : constante d'adsorption ;

C_{AgNO_3} : la concentration de $AgNO_3$;

C_B : la concentration des chlorures fixés ;

C_{bm} : la teneur en chlorures fixés sur la monocouche d'adsorption saturée ;

C_F : la concentration des chlorures libres ;

C_i : la concentration des chlorures initiales ;

C_s : la concentration des chlorures à la surface ;

C' : constante d'ARANVONICH ;

D : le coefficient de diffusion ;

d : constante ;

D_a : le coefficient de diffusion apparent ;

D_e : le coefficient de diffusion effectif ;

DS : le degré de saturation ;

E/C : le rapport eau / ciment ;

E : l'épaisseur de la couche adsorbée ;

E_1 : la chaleur d'adsorption dans la première couche ;

E_L : la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat ;

HR : l'humidité relative ;

J_i : le flux de l'espèce i ;

k : constante ;

-
- K : constante ;
- K_{rgaz} : la perméabilité relative au gaz ;
- K_{rliq} : la perméabilité relative au liquide ;
- M_d : la masse de l'échantillon à l'état sec ;
- M_h : la masse de l'échantillon à l'état humide ;
- M_{hyd} : la masse par pesée hydrostatique ;
- M_{PR} : la masse de la poudre prélevés ;
- M_s : la masse de l'échantillon à l'état saturé ;
- M_w : la masse volumique de l'eau ;
- M : la masse molaire de l'eau ;
- n : Nombre des couches moléculaire adsorbé ;
- N_A : le nombre d'Avogadro ;
- S : la surface spécifique ;
- P : pression ;
- p : la porosité ;
- P_0 : pression saturée ;
- P_c : la pression capillaire ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température ;
- t : temps ;
- v : volume ;
- V_{AgNO_3} : le volume de $AgNO_3$;
- V_{fi} : le volume de la fiole
- V_{PR} : le volume prélevé de la solution filtrée ;
- v_m : volume de gaz adsorbé sur la couche monomoléculaire ;
- W : la teneur en eau ;
- W_m : la teneur en eau adsorbée sur la couche monomoléculaire.

Introduction générale

La durabilité des structures en béton armé est conditionnée par le transport des espèces chimiques agressives dans le réseau poreux et le rôle de ces espèces vis-à-vis de la corrosion des armatures. Les dégradations liées à la pénétration des agents agressifs prennent un temps considérable pour se manifester, alors que la durée de vie d'un ouvrage en béton est liée à la capacité du béton à empêcher la pénétration des agents agressifs dans son réseau poreux. Les dégradations prématurées provoquées par la corrosion des armatures susciter un intérêt croissant pour limiter les problèmes associés à ce type de dégradation et de développer des bétons plus durables.

L'Algérie comprend une façade maritime d'environ 1280 km contenant environ 45 ports en service. La construction en béton exposée au site maritime peut être sujette à plusieurs agressions chimiques dues à la présence des ions chlore dans l'eau de mer ou dans les embruns salins. La présence des chlorures peut provoquer la corrosion des armatures si le béton et son enrobage ne sont pas adaptés à cet environnement agressif.

Plusieurs travaux à travers le monde ont permis de prédire le processus de pénétration des ions chlorure dans le milieu poreux saturé. Dans ce milieu, le transfert est géré par un seul mécanisme qui est la diffusion sous gradient de concentration des chlorures. Souvent, les ouvrages construits dans les environnements marins subissent des fluctuations de leurs taux de saturation. Les matériaux constituant l'ouvrage présentent deux phases: l'une gazeuse et l'autre liquide, la pénétration des chlorures dans ce cas est régie par une combinaison de plusieurs mécanismes. Les recherches ciblant le milieu non saturé, ont montré une forte dépendance entre le degré de saturation et le transfert des chlorures, certaines recherches ont montré que l'augmentation du degré de saturation provoque une augmentation de pénétration des chlorures, alors que d'autres ont montré l'inverse. Ces divergences dans les résultats peuvent s'expliquer par la méthode du préconditionnement (degré de saturation souhaité) type d'essais (protocole expérimental) et condition d'exposition (concentration chlorure, température,...) qui varient d'une étude à une autre.

La pénétration des chlorures est le résultat du transport des chlorures et leur fixation par la matrice cimentaire. La fixation des chlorures dépend de plusieurs paramètres : la composition, la microstructure du matériau cimentaire, la température, la durée de la cure et la concentration de la solution de l'exposition. En plus de ces paramètres le degré de saturation du matériau influe; rares sont les études qui l'ont traité, nous citons (de Vera, Climent et al. 2007) ; dans ce travail, les auteurs ont montré que pour des humidités inférieures à 75%, l'effet de la fixation sur le coefficient de diffusion est non significatif, en revanche pour des humidités supérieures à 75%, l'écart entre le coefficient de diffusion avec et sans fixation des chlorures est important.

Dans le milieu non saturé, le transport des ions et le transfert hydrique interagissent, le flux de l'eau accélère largement la propagation des ions puisque le transport advectif gouverné par le gradient de pression du liquide est beaucoup plus rapide que le transport diffusif dû au gradient de la concentration. Néanmoins le transfert des chlorures nécessite aussi un degré de saturation supérieur à un certain seuil pour assurer des chemins continus, ce seuil correspond au passage d'un réseau non conducteur à un réseau macroscopiquement conducteur. Un transfert des chlorures pour les degrés de saturation faible a été signalé dans la littérature, il a été attribué au transfert par l'humidité.

Cependant, malgré les études menées sur le sujet depuis plusieurs années, le transfert des chlorures en milieu non saturé n'est pas à ce jour totalement compris du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu et les facteurs influents.

Les deux objectifs majeurs de notre étude tendent de répondre à la problématique du transfert des ions chlorure en présence de deux phases : liquide et vapeur d'eau occupant le réseau poreux et qui sont :

- ✓ Le premier est de simuler expérimentalement au laboratoire le transfert des chlorures en milieu non saturé et de voir l'influence de l'état de saturation sur ce transfert, sachant que ce paramètre reste sujet à controverse,
- ✓ Le deuxième est d'étudier l'influence de l'état de saturation sur la fixation des chlorures puisque dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de travaux ciblant ce sujet malgré son importance,

Nous avons aussi dans ce travail traité les points suivants :

- ✓ L'influence du temps sur la pénétration des chlorures en milieu non saturé,
- ✓ L'influence de la saturation sur le choix du modèle d'interaction entre la matrice cimentaire et les chlorures,
- ✓ L'adsorption de la vapeur d'eau dans le matériau cimentaire de différentes échelles.

Pour atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés, notre mémoire sera constitué en quatre chapitres regroupés dans deux grandes parties. La première partie est consacrée à la revue bibliographique, elle est constituée de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré au matériau cimentaire poreux (béton) et ces différents composants. Notre milieu d'étude est un milieu non saturé, à cet effet, nous avons effectué une revue de la littérature sur l'état de l'eau et l'adsorption de l'humidité dans le matériau béton en citant les différentes théories ainsi que les travaux relatifs à ce sujet. Aussi, la

durabilité du matériau cimentaire vis-à-vis de la corrosion des armatures a été citée, sachant que cette pathologie est le résultat de la pénétration des ions chlore. Nous avons aussi évoqué l'influence de certains paramètres tels que la température de séchage et la durée de la cure sur le matériau poreux, afin de choisir les meilleures conditions dans le programme expérimental.

Le deuxième chapitre est dédié au transfert des chlorures dans les matériaux cimentaires, nous avons présenté la diffusion des chlorures en milieu saturé, les essais aboutissant à la mesure du coefficient de diffusion et les différents paramètres influençant ce phénomène. Ensuite, nous avons présenté les différents travaux relatifs au transfert en milieu non saturé ainsi que les différents résultats et les principales conclusions obtenus. La fixation des chlorures reste un paramètre important dans leurs transferts, nous avons présenté par la suite les essais de détermination des modèles de l'isotherme de fixation des chlorures et les différents travaux recensés dans la littérature tout en citant l'influence de certains paramètres sur la fixation des chlorures. Ce chapitre est clôturé par la méthode de détermination du front de pénétration des chlorures par la méthode calorimétrique.

La deuxième partie est constituée de deux chapitres, elle présente le travail réalisé dans cette thèse :

Le troisième chapitre présente le programme expérimental réalisé. En premier lieu, nous avons présenté le matériau béton utilisé, ses composants et ses caractéristiques, nous avons décrit la méthodologie adaptée pour confectionner les éprouvettes, le préconditionnement ainsi la méthode de saturation. Dans une deuxième partie, l'essai du transfert et la méthode adaptée pour la détermination du dosage des ions chlore sont exposés. Dans une troisième section, nous avons procédé à la méthode de détermination des isothermes d'adsorption de l'humidité. Dans une quatrième section, nous avons présenté l'essai de détermination des isothermes de fixation des chlorures en utilisant deux méthodes. Nous avons clôturé ce chapitre par l'essai de détermination du front de propagation des chlorures par l'utilisation de l'indicateur coloré AgNO_3 .

Le chapitre quatre présente les résultats obtenus expérimentalement. Le transfert des chlorures est caractérisé dans ce chapitre par des profils de concentration des chlorures pour des différents états hydriques et pour des différents temps d'exposition, nous avons traité l'influence de l'état de saturation et du temps d'exposition aux chlorures sur la pénétration des chlorures. Les points expérimentaux sont ajustés pour la détermination du coefficient de diffusion. Les courbes présentant les isothermes d'adsorption d'humidité et de fixation des chlorures sont aussi présentées dans ce chapitre.

Les conclusions de ces travaux sont présentées à la fin du mémoire.

Partie I : Revue Bibliographique

Cette partie répond au premier objectif de ce travail, à savoir faire l'état de connaissance sur le matériau utilisé ainsi que les mécanismes de transfert de masse dans ce matériau. Elle sert à exposer les mécanismes de la pénétration des ions chlore dans le béton, ainsi que les différents paramètres influençant ce phénomène. Cette partie bibliographique est constituée de deux chapitres, le premier décrit le matériau cimentaire poreux, avec notamment les aspects théoriques concernant les isothermes de sorption de la vapeur d'eau. Dans le deuxième chapitre, une étude descriptive sur le transfert des chlorures ainsi que les différents paramètres qui l'influence est effectuée.

CHAPITRE I : Le transfert dans le matériau cimentaire poreux

I.1 Introduction

Le béton est le matériau le plus utilisé à travers le monde, il présente une bonne résistance aux différentes actions telles que les sollicitations mécaniques, les conditions naturelles et l'eau. Selon le site web *Planetoscope1*, le béton est le matériau le plus manufacturé dans le monde avec un taux de production de 6 milliards de m³ de béton par an, soit 190 m³ coulés chaque seconde. Souvent, ces bétons sont exposés à des conditions environnementales très sévères, ils doivent ainsi assurer la durabilité des structures qu'elles constituent.

Dans ce chapitre, nous présenterons une brève revue sur le matériau béton, sa composition, sa structure poreuse, les propriétés du transfert d'humidité en milieu poreux et des agents agressifs et enfin sa durabilité vis-à-vis de ces agents.

I.2 Présentation du matériau poreux (le béton)

I.2.1 La composition du béton

Le béton est un milieu poreux, il présente une superposition du squelette (ciment et granulats) et du fluide qui occupe l'espace poreux. C'est un mélange de ciment, sable, gravillons, eau et éventuellement des ajouts. Il est formulé selon l'usage auquel il est destiné.

I.2.1.1 Les granulats

Ils présentent le squelette inerte du béton ; ils sont associés par le liant. Les granulats doivent satisfaire certaines exigences pour que le squelette soit plus compact et plus durable. Les granulats généralement sont extraits de la roche, ils sont également traités mécaniquement pour obtenir une forme, une granulométrie et des propriétés données. Dans les bétons courants, les granulats utilisés sont le sable et deux à trois classes de gravillons.

I.2.1.2 La matrice cimentaire

Dans le béton, la pâte du ciment constitue la matrice qui relie les grains de sable et des gravillons. Cette pâte résulte de l'hydratation du liant utilisé en l'occurrence. Le ciment portland anhydre est essentiellement composé de clinker dont les quatre constituants majeurs sont présentés dans le *Tableau I-1*.

¹ <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1374-production-mondiale-de-beton.html>

Tableau I-1: Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment (Taylor 1997) cité dans (Vichot, Ollivier et al. 2008)

Les constituants	Proportion %	Formule	Désignation
Silicate tricalcique (alite)	60 à 65	Ca ₃ , SiO ₅	C ₃ S
Silicate bicalcique (bélite)	10 à 20	Ca ₂ , SiO ₄	C ₂ S
Aluminate tricalcique	8 à 12	Ca ₃ , Al ₂ O ₆	C ₃ A
Aluminoferrite tétracalcique	8 à 10	Ca ₄ , Al ₂ O ₁₀ , Fe ₂	C ₄ AF

Lorsque l'eau est ajoutée aux constituants anhydres du ciment C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF, une réaction d'hydratation aura lieu au cours de laquelle se forment des produits hydratés poreux et solides, qui sont comme suit :

I.2.1.2.1 L'hydratation des silicates de calcium

En premier contact de l'eau avec le ciment ; le silicate tricalcique et bicalcique (C₃S, C₂S) vont être dissous dans l'eau. Une réaction de précipitation permet de former les silicates de calcium hydratés (CSH) et la portlandite (CH) (*Figure I-1*):

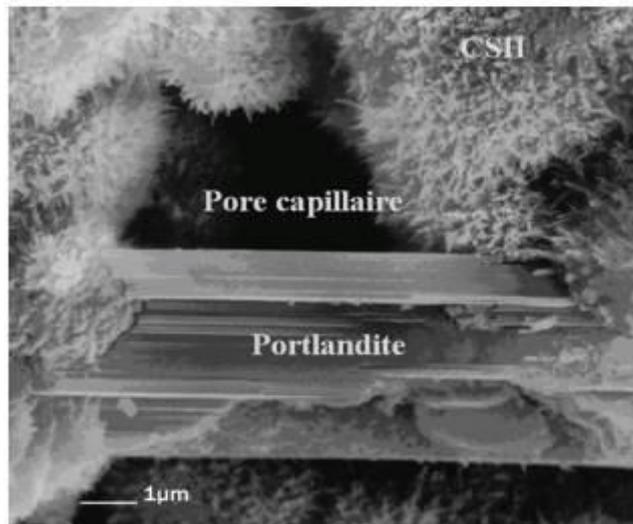


Figure I-1: Morphologie des CSH et CH (Regourd and Hornain 1975) cité dans (Vichot, Ollivier et al. 2008)

✓ C-S-H (Silicates de calcium hydratés)

Ils constituent la phase liante de la pâte de ciment avec une proportion de 50-70%, ils sont des composés amorphes présentant une structure en feuillet formée de cristaux très petits et mal cristallisés. Les C-S-H participent à la résistance mécanique du ciment et aux autres propriétés, ils offrent une surface spécifique importante (100 à 700 m²/g) (*Mehta 2005*). Les pores de gels de C-S-H sont extrêmement fins.

✓ **CH (Portlandite- hydroxyde de calcium) $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Sa proportion est de 25 à 27% de la matrice. Elle est formée de cristaux en plaquettes hexagonales. Elle participe peu à la résistance de la pâte de ciment hydratée. Elle présente une solubilité de l'ordre de 22mmol/l (à une température de 25°C) qui assure un pH élevé de la solution interstitielle du béton de l'ordre de 12.6, ce qui confère au béton un aspect de la durabilité.

I.2.1.2.2 L'hydratation des aluminates

Au gâchage, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement, ils forment les ions Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} et OH^- . Ces ions forment par la suite :

✓ **L'ettringite (trisulfo-aluminate de calcium hydraté) *Figure I-2***

C'est une espèce minérale de formule $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, elle est issue de la réaction entre les aluminates de calcium et le gypse. Il est un cristal riche en eau avec une morphologie typique en prismes hexagonaux ou en aiguilles (*Moore and Taylor 1970*). L'ettringite est un paramètre clé dans la durabilité du matériau cimentaire, il est responsable des pathologies liées aux attaques sulfatiques.

✓ **Les monosulfo-aluminates *Figure I-2***

Elles se forment suite à la réaction entre C_3A et l'ettringite déjà formée auparavant sous forme des plaquettes hexagonales distribuées sur les CSH(*Guénot-Delahaie 1996*).

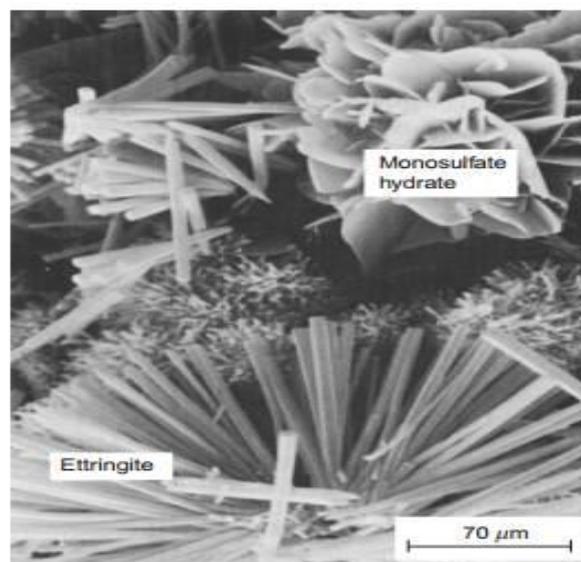


Figure I-2: Image au microscope à balayage de l'Ettringite et Monosulfoaluminates (Mehta 2005)

✓ Les aluminates tricalciques cubiques hydratés

Ce sont des plaquettes hexagonales ou des cristaux cubiques qui se forment en cours de la réaction de C_3A en absence de gypse. Ils sont des composés très réactifs (*Gonzalez 2006*).

I.2.2 La porosité du béton

Au cours de l'hydratation du ciment, des hydrates se forment dans les espaces situés entre les grains de ciment anhydres initiaux. Ce mode de remplissage original des vides crée un réseau poreux très complexe (*Baroghel-Bouny 1994*). La durabilité du béton est fortement liée à sa porosité, un béton qui présente une faible porosité est un béton qui offre des caractéristiques mécaniques plus importantes. En plus, la perméabilité et la diffusion qui sont deux processus de transport de la matière dans le réseau poreux dépendent de la porosité du béton et de sa connectivité, qui dit un béton moins poreux dit un béton qui résiste à la pénétration des agents agressifs.

Les pores dans la pâte de ciment durcie ont une géométrie très complexe et des dimensions variables, dans ce sens, nous pouvons distinguer deux grandes catégories de pores :

✓ Pores capillaires : sont des macropores de taille $D > 10^{-2} \mu\text{m}$, constitués par des vides entre les hydrates et les anhydres, ils sont liés au rapport E/C.

✓ Pores de gel : sont des micropores de taille $D < 10^{-2} \mu\text{m}$, ils sont constitués par des vides dans les gels hydratés de C-S-H et les autres hydrates. Ils sont de nature très fine.

Cette porosité peut se distinguer par trois types de pores selon la connectivité (*Vichot, Ollivier et al. 2008*) *Figure I-3*:

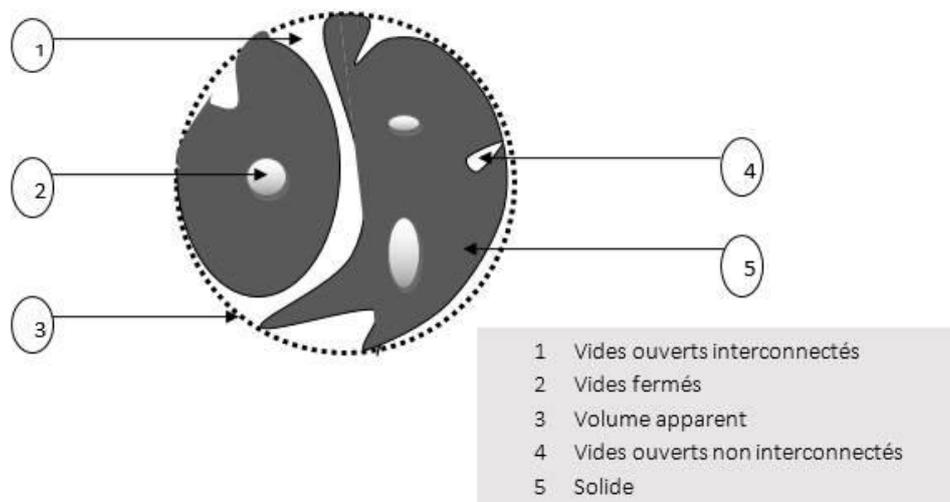


Figure I-3: Schématisation de la porosité du béton (Vichot, Ollivier et al. 2008)

- ✓ Pores interconnectés :

Ils participent au transport de la matière dans le matériau, ils forment des chemins continus.

- ✓ Pores fermés ou bras mort :

Ce sont des pores qui communiquent avec l'extérieur, ils sont accessibles aux fluides, mais ils ne participent pas au transport.

- ✓ Pores isolés

Ce sont des pores qui ne communiquent pas avec l'extérieur et ne participent pas au transport de la matière.

I.2.3 L'eau dans le béton

L'eau utilisée dans la formulation du béton remplit deux rôles essentiels : l'un physique lié à la rhéologie du béton et l'un chimique lié à l'hydratation du ciment. L'eau introduit lors de la confection du béton comme un composant essentiel facilite le coulage et le moulage du béton et aussi elle déclenche le processus d'hydratation du ciment qui ne peut pas avoir lieu en absence d'eau, alors l'eau participe au développement de la résistance mécanique du matériau, néanmoins son excès dans le béton développe des pathologies, par exemple : la baisse de la valeur de la résistance mécanique du béton, le ressuage et le retrait.

Aussi, l'eau dans le béton joue un rôle du pont qui facilite la pénétration des agents agressifs à l'intérieur du réseau poreux, ces agents peuvent affecter par conséquent la durabilité du béton et réduisent d'une manière significative la durée de vie du matériau.

L'eau dans le béton peut être trouvée en cinq formes :

I.2.3.1 L'eau liée chimiquement

C'est l'eau consommée au cours de l'hydratation, elle est combinée avec d'autres composants dans l'hydrate, nous pouvons distinguer deux types ; l'eau hydroxylique où les OH se lient avec les atomes de Si ou Ca et l'eau de cristallisation (*Baroghel-Bouny 1994*).

I.2.3.2 L'eau adsorbée

Il s'agit principalement de l'eau adsorbée en couches moléculaires déposées sur la surface solide des pores soit dans une seule épaisseur (adsorption monomoléculaire), soit dans plus de couches (adsorption multimoléculaire). La formation de cette couche résulte de la présence des forces d'attraction exercées par la paroi solide sur les molécules d'eau. L'eau adsorbée peut être perdue par un séchage dans une humidité relative de 30% (*Feldman and Sereda*

1970). La *Figure I-4* ci-dessous présente une répartition de l'eau adsorbée sur la structure de C-S-H selon le modèle de SIERRA.

I.2.3.3 L'eau interfeuillet

C'est l'eau associée à la structure de CSH, elle se trouve entre leurs feuillet. Elle ne peut être supprimée sauf sous un séchage D (*Baroghel-Bouny 1994*) vu sa forte fixation. La suppression de cette eau peut modifier la structure de la pâte de ciment.

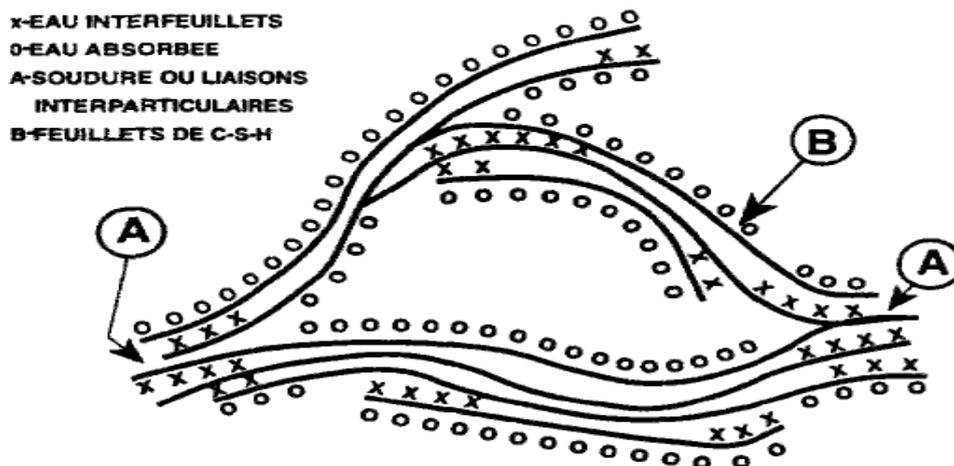


Figure I-4: Modèle de texturation des gel C-S-H (Sierra 1974)

I.2.3.4 L'eau capillaire

Elle remplit le volume poreux dont les pores ont un diamètre compris entre 5 et 50 nm par une phase condensée au-delà de la couche adsorbée, cette couche est séparée de la phase gazeuse par des ménisques (lois de capillarité de Kelvin-Laplace) (*Mehta 2005*).

I.2.3.5 L'eau libre

Elle est constituée de la phase condensée qui n'est plus sous le champ d'influence des forces superficielles (elle est en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane). Cette eau occupe les pores larges dont le diamètre est supérieur à 50 nm. Selon (*Mehta 2005*), l'eau libre peut être classée comme une eau capillaire.

L'eau peut être aussi classée selon sa possibilité d'évaporation en deux catégories ; la première relative aux eaux non évaporables, elle comprend : l'eau adsorbée la plus liée, l'eau interfeuillet et l'eau chimiquement liée, une deuxième relative aux eaux évaporables, elle comprend : l'eau capillaire et l'eau adsorbée la moins liée (*Baroghel-Bouny 1994*).

L'eau dans le béton est fortement liée à l'adsorption et la désorption de la vapeur d'eau, du fait qu'ils peuvent décrire le mécanisme du transport de la vapeur d'eau à l'intérieur du matériau en fonction de l'humidité et même de donner une structuration de l'eau dans le béton

dans les différentes conditions d'humidité ou de saturation (*Baroghel-Bouny 2007*). La *Figure I-5* présente une schématisation de la structure de CSH dans les différentes conditions d'humidité.

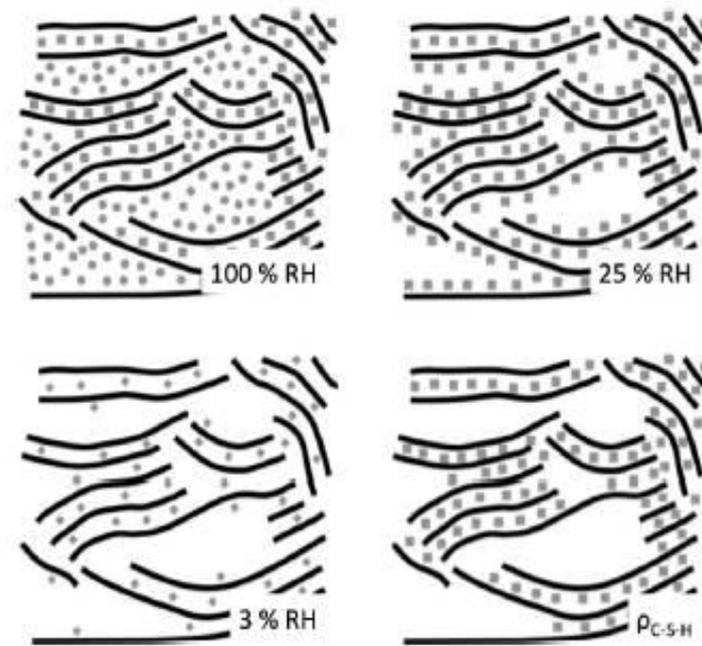


Figure I-5: Schématisation des C-S-H dans les différentes conditions d'humidité (Muller, Scrivener et al. 2013)

L'auteur dans le travail de (*Saeidpour and Wadsö 2016*) a présenté le processus de désorption en quatre étapes en fonction de l'humidité relative :

- 100-90% : les pores capillaires se désaturent
- 90-80% : l'eau présentée dans les interhydrates se vide
- 30-80% : les pores de gels se désaturent
- 0-30% : l'eau dans les intercouches des C-S-H se vide

I.3 L'adsorption de la vapeur d'eau

L'adsorption et la désorption de la vapeur d'eau sont des paramètres essentiels pour la durabilité du béton du fait qu'elles peuvent décrire le mécanisme de transport de l'humidité à l'intérieur du matériau.

I.3.1 Les différents modèles d'adsorption

L'adsorption de la vapeur d'eau se présente généralement sous forme d'une relation entre l'humidité relative et la teneur en eau du matériau, appelée isotherme d'adsorption de la

vapeur d'eau. Dans la littérature, nous rencontrons différentes théories d'adsorption où l'objectif principal est de prévoir la quantité de fluide adsorbé ; ce dernier, peut être caractérisé soit par la teneur en fluide, soit par l'épaisseur de la couche adsorbée des molécules. Dans ce paragraphe, nous citons les relations les plus pertinentes dans la littérature.

I.3.1.1 Adsorption en une couche mono moléculaire (La théorie de Langmuir)

Une seule molécule venant de la phase gazeuse peut être piégée sur la surface. La théorie de Langmuir est basée sur deux hypothèses :

- Il existe un seul type de site d'adsorption capable de fixer une seule molécule d'adsorbat
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

$$v = \frac{v_m * c * x}{1 + c * x} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

v : volume,

v_m : volume d'adsorbé sur la couche monomoléculaire,

c : constante d'adsorption,

$x = P/P_0$,

P : pression,

P_0 : pression saturée.

I.3.1.2 BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) 1938

L'équation de BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) présente une généralisation de l'équation de Langmuir, de l'adsorption sur une couche monomoléculaire à une adsorption multicouche. L'équation présente une forme réelle des isothermes d'adsorption, elle permet d'obtenir des valeurs raisonnables de la chaleur moyenne d'adsorption dans la première couche et le volume de gaz nécessaire pour former la couche monomoléculaire. Elle est basée sur deux hypothèses :

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées sur une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la couche précédente.

- L'énergie d'adsorption dans toutes les couches adsorbées autres que la première est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c*x}{(1-x)(1-x+c*x)} \quad (\text{I-2})$$

c : constante de BET

$$c = \frac{a_1*g}{b_1} * e^{\frac{E_1-E_L}{RT}} \quad (\text{I-3})$$

a₁, b₁ sont des constantes

E₁ : la chaleur d'adsorption dans la première couche

E_L : la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits,

T : température.

L'isotherme simple de BET est utilisée habituellement pour des valeurs de P/P₀ comprises entre 0 et 0,3.

Lorsque l'adsorption se fait à l'échelle de pore, une équation plus généralisée a été proposée tout en introduisant un autre paramètre qui est n (voir la *Figure I-6*)

$$v = \frac{v_m*c*x}{(1-x)} * \left\{ \frac{1-(n+1)x^n+n*x^{n+1}}{1+(c-1)x-cx^{n+1}} \right\} \quad (\text{I-4})$$

Avec:

$$c = e^{\frac{E_1-E_L}{RT}} \quad (\text{I-5})$$

n : nombre de couches moléculaires adsorbées

La théorie de l'adsorption multicouche a été appliquée de manière extensive aux isothermes d'adsorption physique. Une forme modifiée de l'équation de BET a été développée par (*Anderson 1946*) et (*Brunauer, Skalny et al. 1969*) par l'ajout d'un troisième paramètre k qui prend en considération le champ des forces d'attraction.

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c*x*k}{(1-k*x)(1+(c-1)*k*x)} \quad (\text{I-6})$$

Avec k : constante

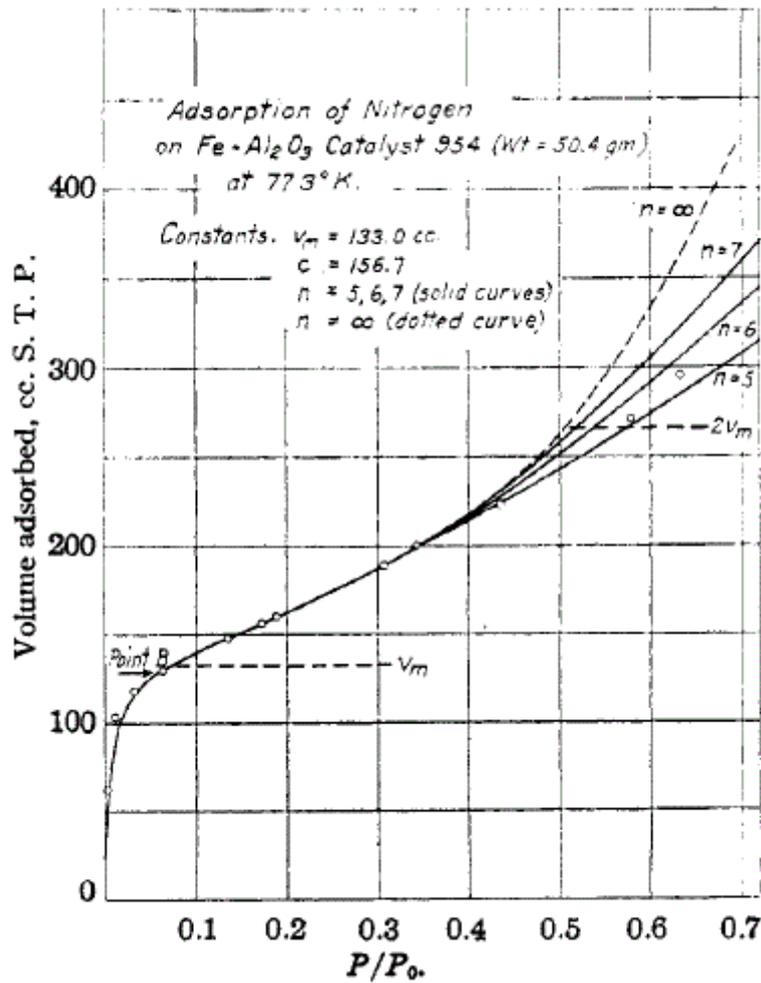


Figure I-6: Les isothermes d'adsorption en prenant en compte le nombre de couches (Brunauer, Emmett et al. 1938)

I.3.1.3 Le modèle d'ARANOVICH

Autre forme de l'isotherme (Aranovich 1991)

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C' * x}{(1 + C' * x) * (1 - x)^{1/2}} \quad (\text{I-7})$$

Avec C' : constante d'ARANOVICH

La **Figure I-7** présente une comparaison entre le modèle de BET et d'ARANOVICH.

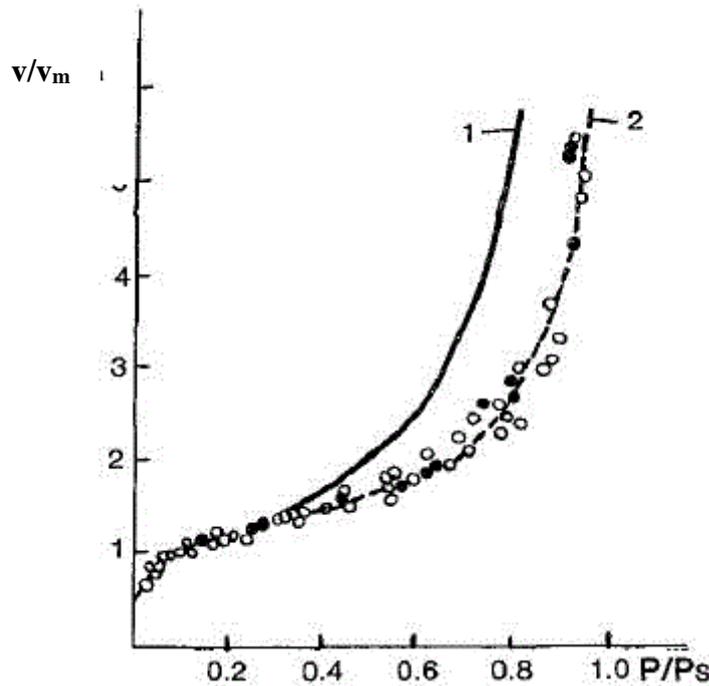


Figure I-7: Comparaison entre le modèle de BET (ligne continue) et de L'équation d'Aranovich (ligne discontinue) (Aranovich 1991)

I.3.2 Les différentes formes de courbes d'isotherme d'adsorption

La variation du volume d'eau en fonction de l'humidité permet de tracer des courbes donnant des teneurs en eau du matériau en fonction de l'humidité relative à une température constante. Ces courbes présentent les isothermes de sorption ou de désorption. Nous pouvons distinguer plusieurs formes de courbes. La *Figure I-8* présente le modèle de **Van Der Waals** pour les types d'isothermes d'adsorption.

Malgré la diversité des formes des courbes d'isothermes, trois zones sont distinguées dans la majorité des courbes :

Zone I : elle présente l'adsorption en monocouche.

Zone II : elle présente l'adsorption en multicouche.

Zone III : elle présente la phase de condensation capillaire.

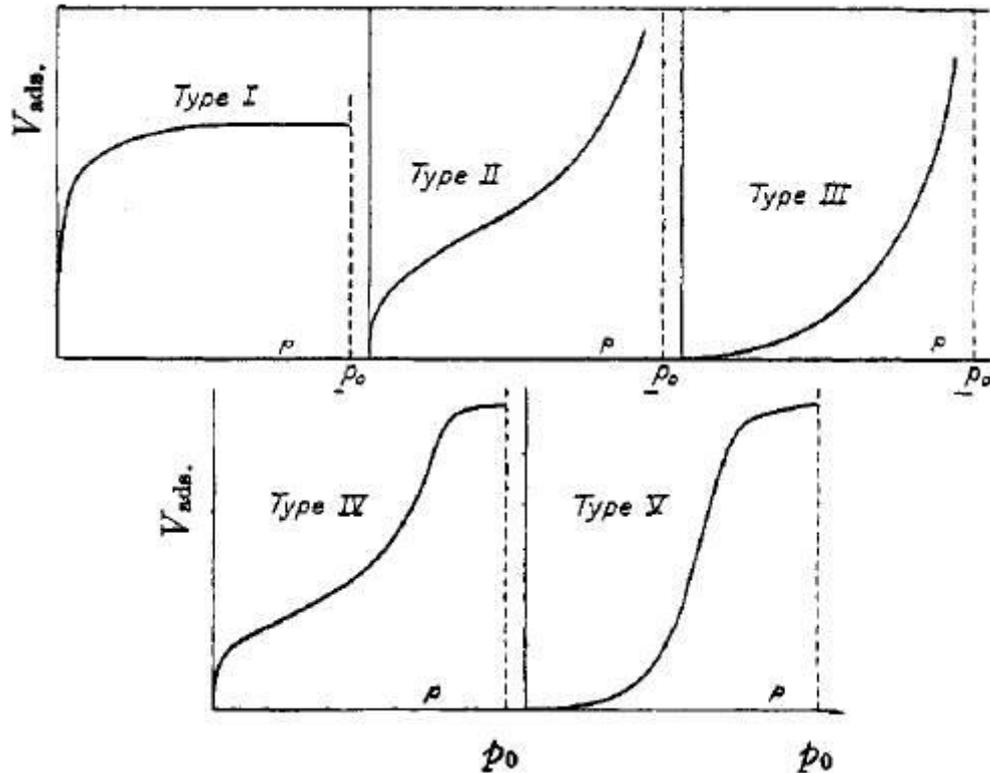


Figure I-8: Les types de Van Der Waals d'isothermes d'adsorption (Brunauer, Deming et al. 1940)

Le type I est connu par l'isotherme de Langmuir.

I.3.3 Détermination d'isotherme de sorption et de désorption

I.3.3.1 Le principe

A une température constante, la variation de l'humidité au sein d'une enceinte dans laquelle un échantillon de béton est mis en place conduit à : le matériau s'humidifie en gagnant du poids suite à l'augmentation de l'humidité dans le cas de sorption ou se sèche en perdant un poids suite à la diminution de l'humidité qui provoque une évaporation de l'eau liquide. La stabilisation du poids à chaque changement d'humidité permet de tracer des courbes donnant les teneurs en eau du matériau en fonction de l'humidité relative de l'environnement à une température constante.

Les isothermes d'adsorption et de désorption du même matériau ne sont pas identiques. Les deux cycles présentent une hystérésis (Saeidpour and Wadsö 2015), elle est due selon la littérature à la complexité de la structure des pores et aux plusieurs autres phénomènes. Pour un mortier en ciment portlandite ordinaire CEM I, (Saeidpour and Wadsö 2016) ont observé que le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la désorption est plus important que dans l'adsorption.

I.3.3.2 L'essai d'isotherme de fixation de l'humidité, forme et échelle du matériau utilisé

Plusieurs méthodes existent pour déterminer les isothermes d'adsorption, statique ou dynamique (*Sing, Everret et al. 1985*). La méthode la plus utilisée est la méthode gravimétrique, elle présente beaucoup d'avantages, elle est simple et fiable ; mais la durée de l'essai présente un inconvénient vu qu'elle nécessite une longue durée. En absence d'une normalisation qui définit les dimensions utilisées dans cette méthode, plusieurs chercheurs ont réduit la taille de l'échantillon afin de réduire la durée de l'essai.

L'auteur (*Baroghel-Bouny 2007*) a effectué des essais sur des échantillons dont l'épaisseur est de 3 mm et de diamètre qui varie entre 70-110 mm, avec une masse qui ne dépasse pas les 40 g. (*Espinosa and Franke 2006*) a utilisé des échantillons prismatiques dont l'épaisseur est de 5 mm. (*Poyet 2009*) a utilisé des disques de béton (4Ø×4) cm où la stabilisation de la masse à une température de 30°C a nécessité plus de 1200 jours **Figure I-9 (a)**. (*Moreira, António et al. 2014*) a utilisé des échantillons cylindriques d'un poids de 10g **Figure I-9 (b)**. (*Ranaivomanana, Verdier et al. 2011*) a utilisé des échantillons prismatiques de 7×3.5×0.5 cm.

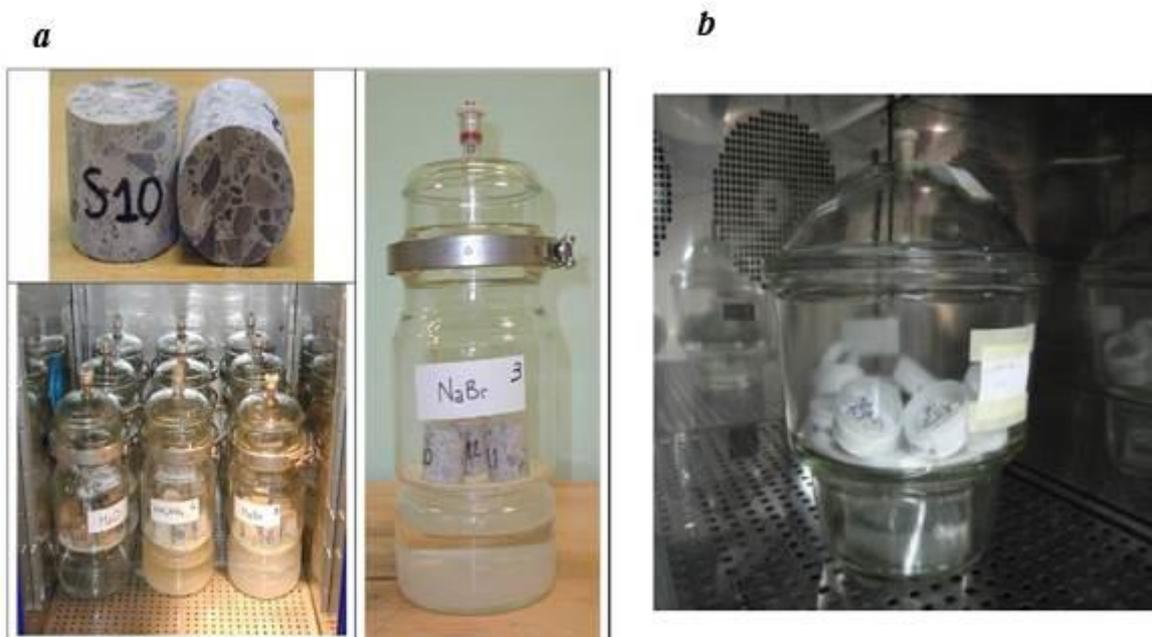


Figure I-9 Essai d'adsorption (a): (*Poyet 2009*), (b): (*Moreira, António et al. 2014*)

Une autre forme de matériau est utilisée pour déterminer les isothermes d'adsorption ou de désorption qui est le broyat du matériau. Les auteurs dans (*Baroghel-Bouny, Perrin et al. 1997*) ont utilisé une masse de 8,5 g d'un broyat d'une éprouvette 11Ø×22 cm avec une granulométrie comprise entre 0,8 et 1mm. Cette méthode a été utilisée aussi par (*Radjy and Richards 1973; Ben Fraj, Bonnet et al. 2012*) **Figure I-10**. Dans (*Bonnet and Perrin 1999*),

les auteurs ont utilisé des broyats du mortier d'une grosseur suffisante issue du concassage, les échantillons utilisés sont séchés dans une température de 35°C.

Malgré la diversité des échelles utilisées dans l'essai de l'adsorption, il faut toujours penser à une échelle qui respecte la notion EVR (élément volumique représentatif). Dans tous les travaux cités, la taille de l'échantillon est loin des recommandations de la norme Européenne EN 12390(*BRITISH-STANDARD 2000*).

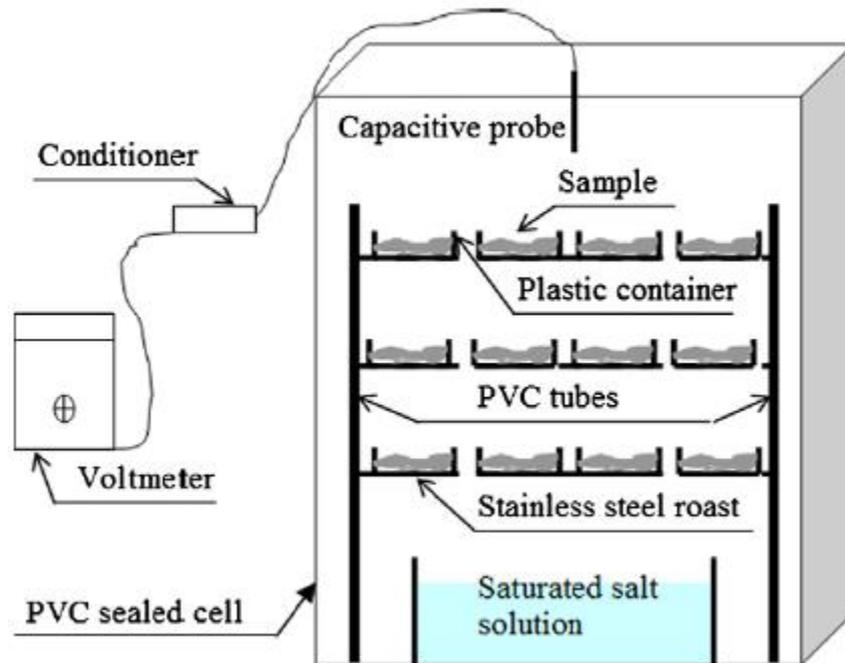


Figure I-10: Dispositif de mesure des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau (Ben Fraj, Bonnet et al. 2012)

I.3.3.3 Les paramètres influant l'isotherme d'adsorption de l'humidité

I.3.3.3.1 L'influence de la température

Plusieurs travaux dans la littérature ont traité l'influence de la température sur les isothermes d'adsorption. (*Daian 1988*) a étudié l'influence de quatre températures (20, 35, 45 et 55 °C) sur les isothermes de sorption d'un mortier séché à 80° C, exposé par la suite à différentes humidités. Les résultats présentés dans la *Figure I-11* montrent que l'augmentation de la température conduit à une diminution de la teneur en eau.

Nous constatons que le changement de la température dans l'intervalle de 20 à 55°C a conduit à un décalage faible entre les quatre courbes de l'isotherme de sorption. D'autre part, à des températures élevées, la stabilisation de la masse dans une humidité nécessite une durée moindre que dans des températures basses (*Černý, Drchalová et al. 2001; Poyet 2009*).

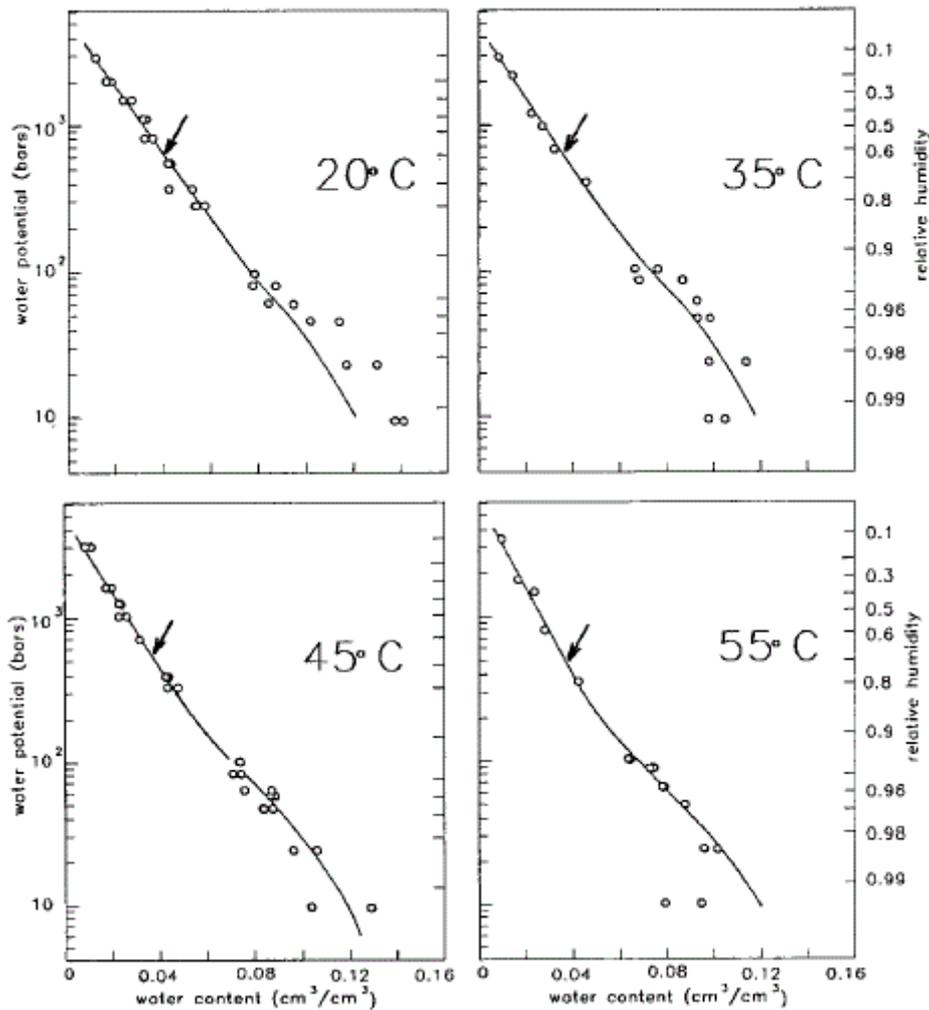


Figure I-11: Influence de la température de l'essai sur les isothermes de sorption (Daian 1988)

I.3.3.2 L'influence de l'âge du béton

Une étude a été réalisée sur des pâtes de ciment de différents âges *Figure I-12* a montré que l'âge du matériau n'a pas une influence significative sur les isothermes, les courbes des trois durées de la cure 28 jours, 12 mois et 26 mois sont superposées (*Espinosa and Franke 2006*). Les auteurs dans (*Baroghel-Bouny, Perrin et al. 1997*) ont préféré travailler sur des échantillons à l'âge d'un an, pour assurer la stabilité du matériau vis-à-vis des réactions de l'hydratation. Le choix de la durée de la cure est pertinent dans l'étude du matériau cimentaire, généralement la durée la plus optée dans les travaux de recherche est de 90 jours

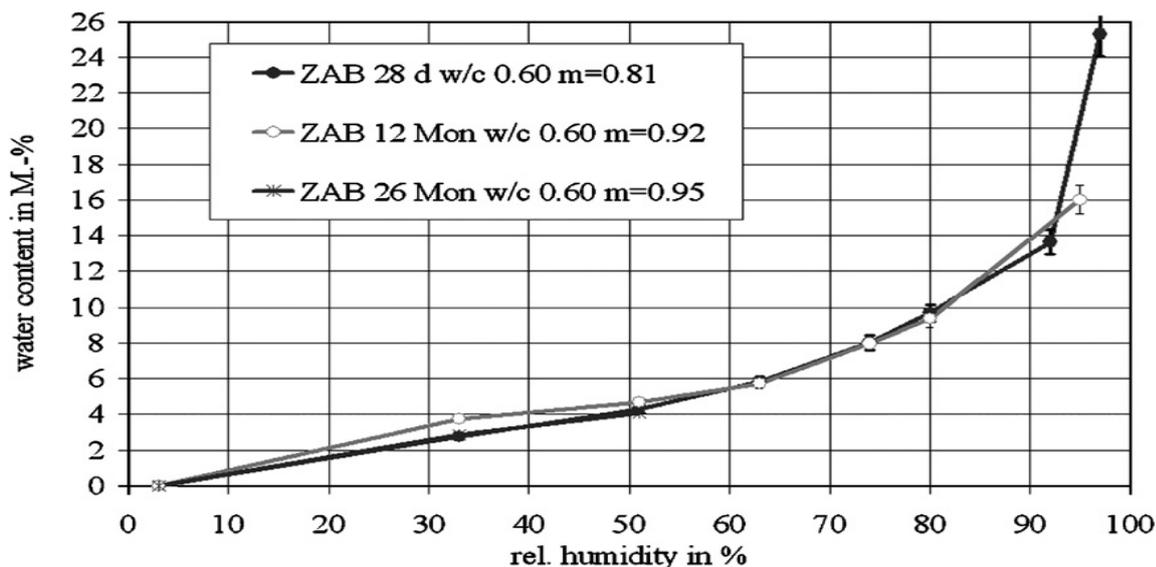


Figure I-12: L'influence de l'âge du béton sur les isothermes d'adsorption (Espinosa and Franke 2006)

I.3.3.3 L'influence de la présence des chlorures

Lorsque les chlorures pénètrent à l'intérieur du réseau poreux du béton, ils peuvent réagir avec la matrice cimentaire, soit physiquement, soit chimiquement. La présence des chlorures peut modifier les propriétés de la solution interstitielle, qui influe par incidence l'équilibre vapeur liquide.

Dans le travail de recherche réalisé par (Bonnet and Perrin 1999), les auteurs ont étudié l'influence de la présence des chlorures de sodium dans la solution sur les isothermes d'adsorption d'humidité. Des courbes ont été tracées pour un mortier contenant différentes concentrations de chlorures. Les résultats ont montré qu'il y a un décalage entre les courbes présentant les isothermes pour un milieu neutre et les autres milieux *Figure I-13*. Ce décalage a été aussi observé par (Ben Fraj 2009). La présence des chlorures aussi provoque des fluctuations des pesées au cours de l'essai (Bonnet and Perrin 1999).

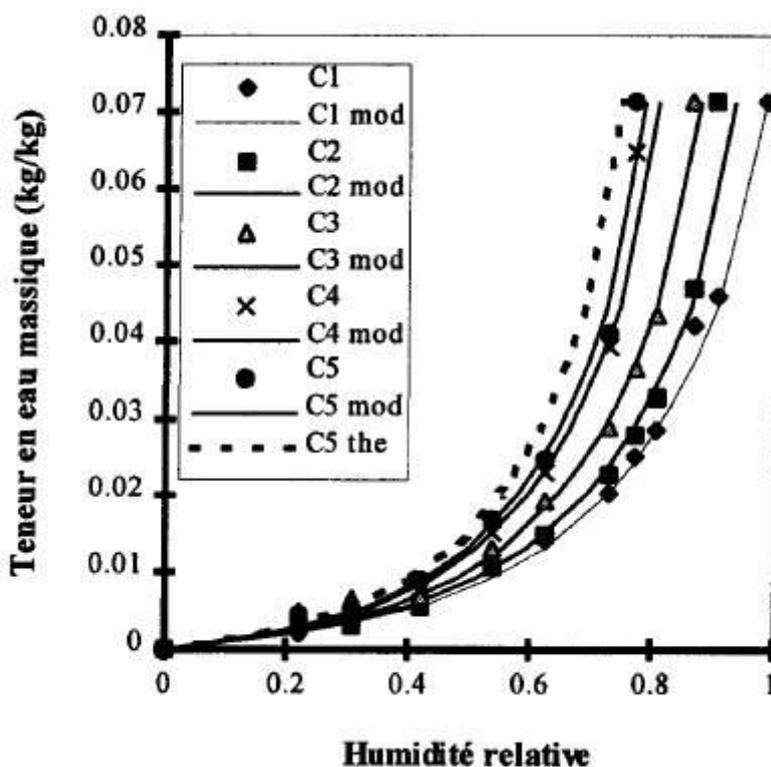


Figure I-13: L'influence de la présence des chlorures sur les isothermes d'un mortier (Bonnet and Perrin 1999)

I.4 Les paramètres clés dans l'étude du matériau cimentaire

I.4.1 L'influence de la température du séchage sur la porosité du béton

La température du séchage a une influence majeure sur la microstructure du matériau et plus précisément sur la porosité du matériau, par exemple dans le [Tableau I-2](#), la porosité est surestimée, elle diminue de 31,5% à 26,6 % lorsque la température de séchage baisse de 105°C à 60°C, d'autre part, il est remarqué que la porosité à l'eau pour les deux méthodes de séchage : à 60°C et à vide ont donné des porosités similaires.

La structure des C-S-H peut être décomposée à partir d'une température de 105°C, par contre l'ettringite peut être modifiée à partir d'une température de 60°C. (Perkins and Palmer 1999) ont remarqué par une analyse thermogravimétrique que la perte de la masse d'ettringite a lieu entre la température 40°C et 180°C. Ceci dit que le choix de la température du séchage a une influence sur la microstructure du béton, la structure des pores, la distribution des tailles des pores (Gallé 2001) et leur diamètre. Les essais de porosité de mercure ont confirmé ces résultats (voir [Figure I-14](#)). Cette constatation a été aussi signalée par (Moukwa and Aïtcin 1988).

Tableau I-2: l'influence de la méthode de séchage sur la porosité d'une pâte de ciment en CEM I (Gallé 2001).

Méthode de séchage	Porosité à l'eau		Porosité au mercure		Le pic du diamètre accessible du pore	
	E/C 0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
Séchage à l'étuve à 105°C	31,5	43,3	16,6	29,5	0,14	0,18
Séchage à l'étuve à 60°C	26,6	37,3	17,3	27,8	0,12	0,12
Séchage dans le vide	25,8	37,7	14,5	27,4	0,09	0,70
Séchage dans le froid	24,1	35,0	14,6	29,6	0,07	0,05

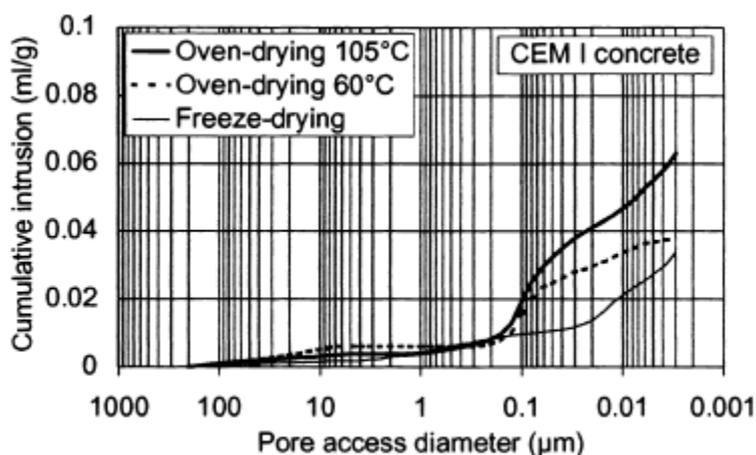


Figure I-14: Distribution des tailles de pore pour un béton E/C 0.43 par la technique MIP (mercure injection porosity) (Gallé 2001)

I.4.2 L'influence de la température sur les humidités relatives données par les solutions salines saturées

A une température constante, toute solution saline saturée préparée dans un dessiccateur fermé et étanche peut engendrer une humidité relative bien déterminée selon le type de sel utilisé, la valeur de cette humidité est liée à la température de l'ambiance, généralement l'essai d'adsorption de l'humidité est réalisé dans des enceintes climatiques. Selon la *Figure I-15*, nous remarquons que la variation de l'humidité lorsque la température augmente de 15°C à 25°C est négligeable.

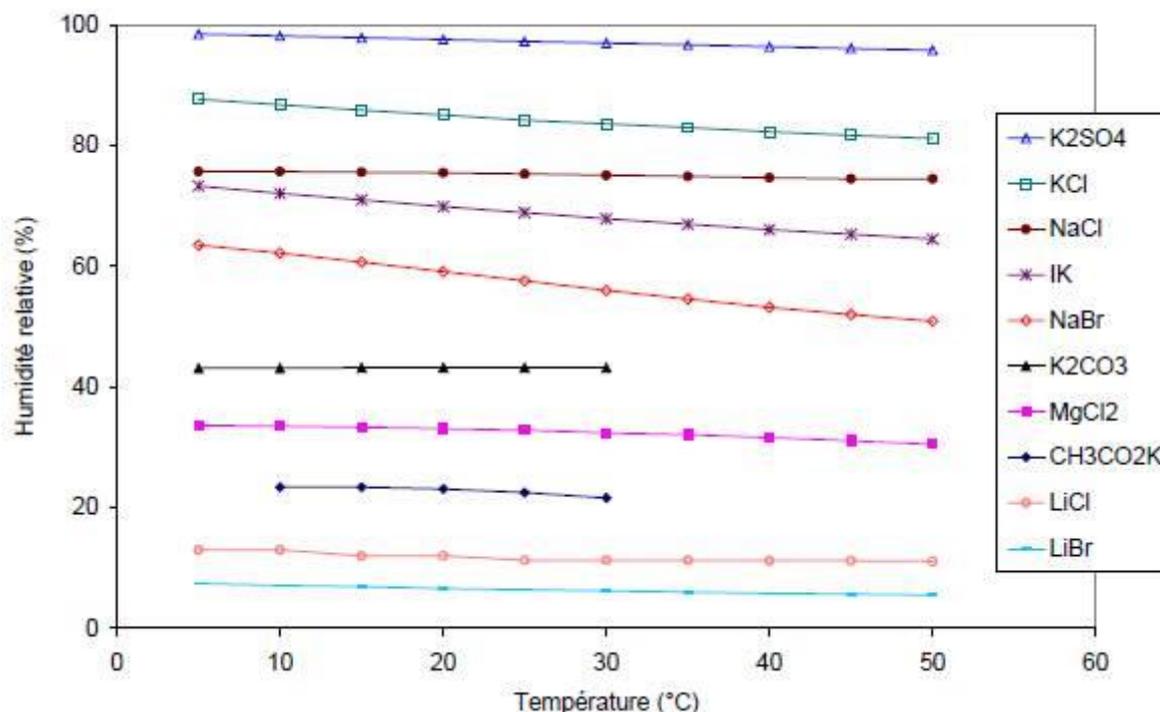


Figure I-15: L'influence de la température sur la variation des humidités données par les solutions salines saturées. Cité dans (Laghcha 2006)

I.4.3 L'effet des ajouts minéraux (pouzzolane) sur la microstructure du béton

L'utilisation des additions minérales au ciment devient une nécessité pour confectionner les bétons modernes et durables à la fois. Plusieurs types d'additions peuvent être utilisés dont les plus connues sont la fumée de silice, les filaires calcaires, les laitiers des hauts fourneaux et la pouzzolane. Ce dernier est un matériau siliceux alumineux, il peut réduire la consommation de l'énergie de production lorsqu'il est ajouté au ciment, comme il peut améliorer les caractéristiques du matériau béton. (Elbahi and Hacene 2016) ont constaté que la substitution de 20% de pouzzolane peut augmenter la résistance à la compression à l'âge de 90 jours par 26% à peu près, comme il peut aussi réduire la porosité accessible à l'eau. Un pourcentage de 20% à 30% de pouzzolane dans le ciment peut réduire la perméabilité et donner une meilleure résistance aux attaques sulfatiques (Mehta 1981). La pouzzolane est un matériau qui améliore la durabilité du béton, il est capable de réduire le transport dans le béton par la réduction de la connectivité des pores (López and Castro 2010).

La Figure I-16 montre les résultats d'une analyse de la distribution de la taille de pores par la technique d'inclusion de mercure, elle signale que l'activité de pouzzolane est significative entre 28 jours et 90 jours. La pouzzolane a joué un rôle important dans la distribution des pores, où 20% de pouzzolane (à l'âge de 90 jours) a participé à la suppression des pores dont le diamètre est supérieur à 1000 Å et à l'évolution de pourcentage des pores dont le diamètre qui varie entre 45 Å-1000 Å, ce qui permet d'améliorer les aspects de la durabilité.

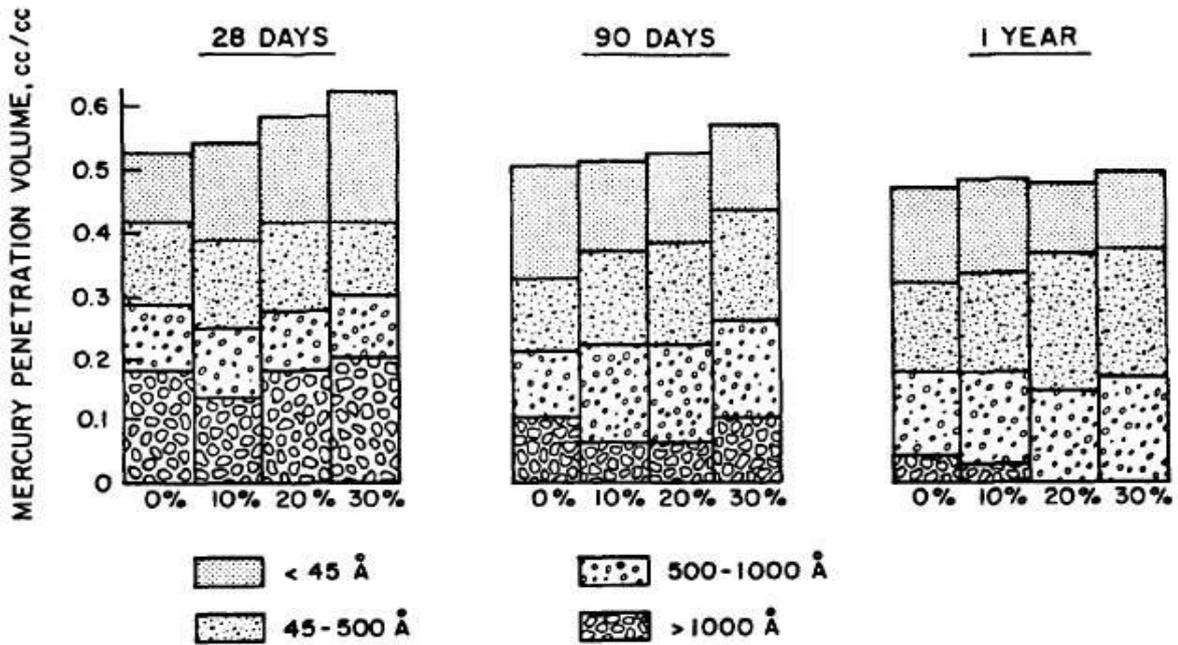


Figure I-16: La distribution des tailles des pores pour des pâtes de ciment avec différents pourcentages de pouzzolane. (Mehta 1981)

I.4.4 L'influence de la durée de la cure sur la porosité du béton

Le choix de la durée de la cure est un point clé dans l'étude du matériau béton. La *Figure I-17*, montre que la microstructure du béton évolue dans le temps et la distribution des tailles des pores change aussi.

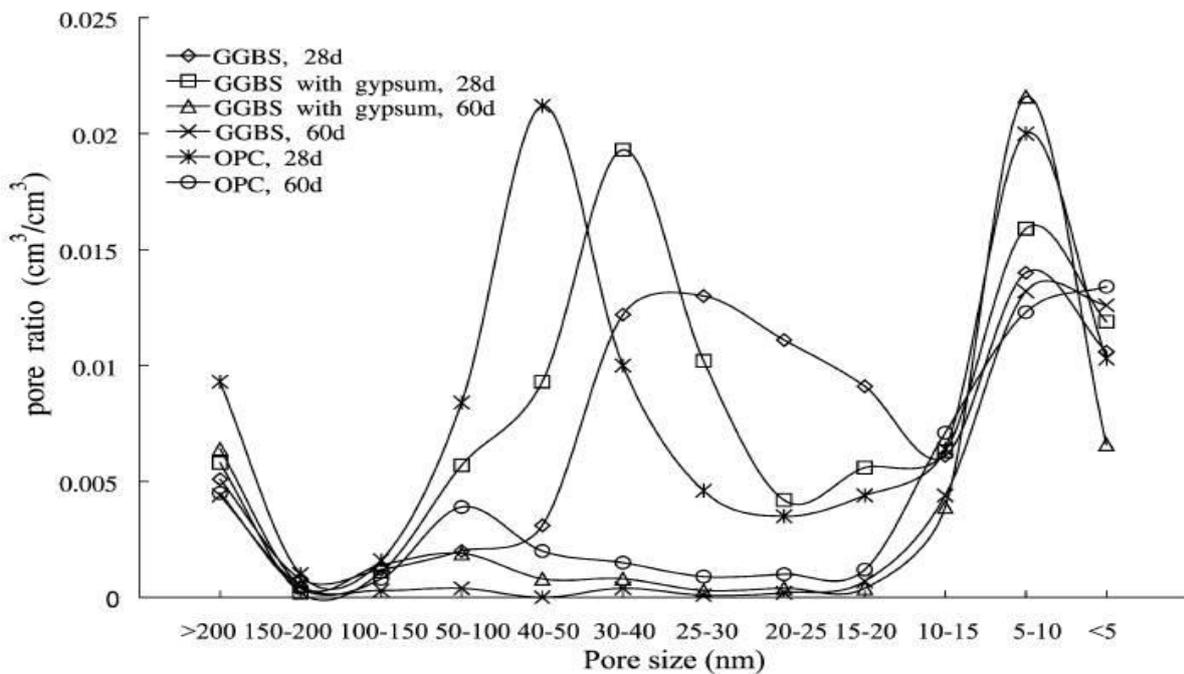


Figure I-17: L'influence de la durée de cure sur la porosité du béton (Luo, Cai et al. 2003)

I.5 La durabilité du béton dans les milieux marins

Tout ouvrage est construit pour remplir des fonctions pendant une durée de vie bien précise selon le type de l'ouvrage. La durabilité de l'ouvrage présente sa capacité à remplir sa fonction et résister aux différentes agressions pendant sa durée de service avec des coûts d'entretien et de maintenance réduits. Lorsque nous parlons de la durabilité du béton, nous ne parlons pas seulement des performances mécaniques, mais aussi d'un ensemble de propriétés, caractéristiques des matériaux, mode de fabrication, mise en œuvre, évolution de matériau, matériau face à leur environnement, finalement l'entretien et la maintenance.

I.5.1 Transfert des chlorures

I.5.1.1 La corrosion des armatures

La pénétration des ions chlorures à l'intérieur des ouvrages en béton provoque la corrosion des aciers d'armatures ce qui réduit d'une manière significative la durée de vie des ouvrages en béton armé. La corrosion est un processus électrochimique qui se manifeste par la transformation graduelle du fer en oxyde de fer. Le premier produit de corrosion est la rouille, ce produit vient d'un processus qui se déroule comme suit :

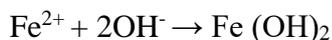
- Au niveau de l'armature, le fer se dissout en libérant des électrons suivant la réaction :



- Les électrons sont récupérés par l'eau selon la réaction :



– Ensuite, les ions de fer et OH^- se combinent entre eux pour former la rouille selon l'équation :



La réaction se continue en présence de l'oxygène pour former d'autres oxydes : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . La **Figure I-18** schématise le processus de la corrosion.

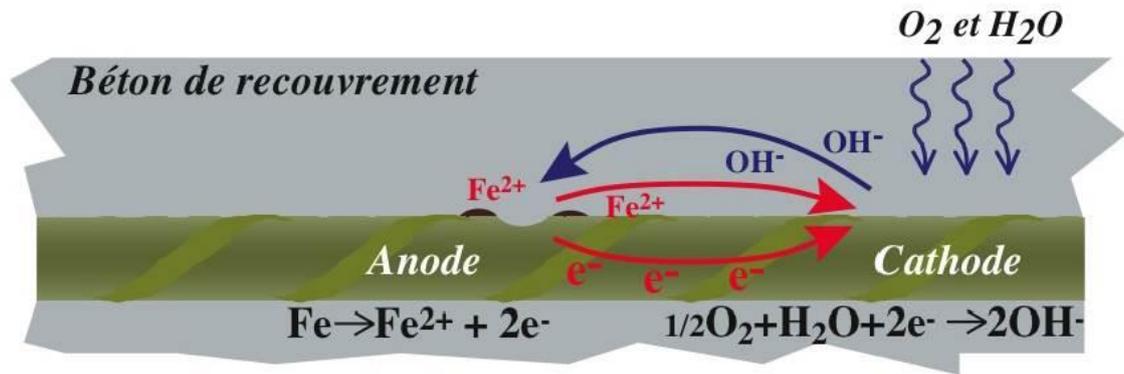


Figure I-18: Processus de la corrosion (Lapointe 2009)

La formation de la rouille engendre une expansion volumique (voir la *Figure I-19*) autour d'armature, qui provoque un éclatement localisé au niveau du béton, par conséquent, une apparition des fissures (*Glass and Buenfeld 2000*). Des études ont montré que toute microfissure augmente localement la porosité et favorise la pénétration des chlorures et accélère par conséquent la corrosion.

La solution porale est une solution alcaline ; le pH est supérieur à 12,5 ; cette alcalinité donne une stabilité à l'armature par la formation d'une couche mince protectrice, qui se forme en cours de l'oxydation rapide en surface de l'acier, cette couche est appelée fil passif. La présence des agents agressifs près de l'armature avec une quantité suffisante affecte cette stabilité.

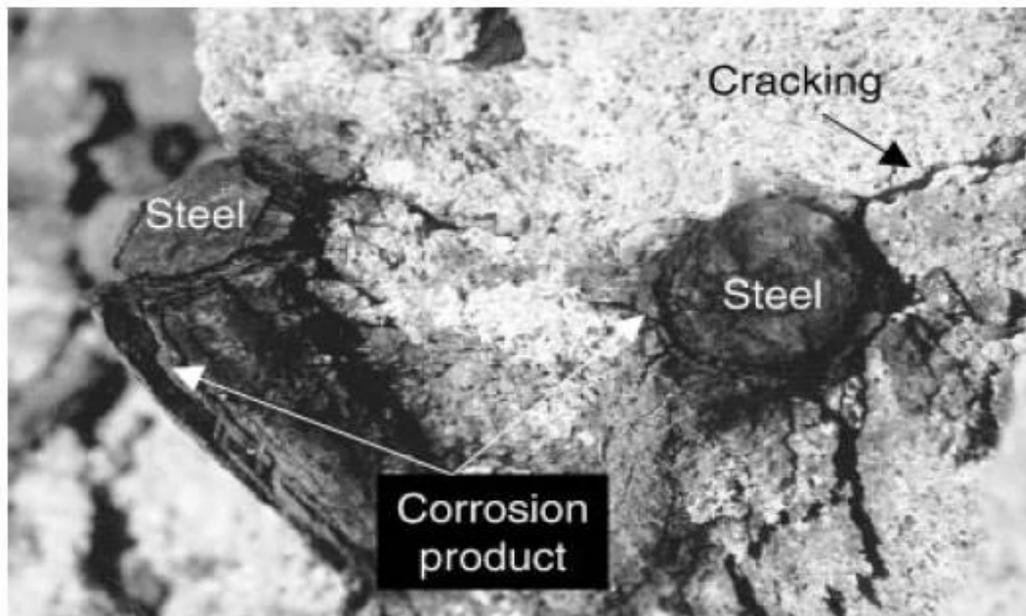


Figure I-19: Apparition des fissures dans le béton suite à la cumulation de la rouille autour de l'armature (Glass and Buenfeld 2000)

I.5.2 Les indicateurs de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures

Le choix des indicateurs de durabilité permet de définir les objectifs de durabilité des structures selon leur environnement et leur durée de vie envisagée, deux indicateurs clés relatifs à la corrosion des armatures :

I.5.2.1 Le coefficient de diffusion des chlorures

Le coefficient de diffusion dans le béton est une grandeur essentielle de la durabilité des constructions exposées aux chlorures, il quantifie la pénétration des chlorures.

En milieu saturé, les chlorures pénètrent par diffusion sous l'effet du gradient de concentration. Le coefficient de diffusion peut être exprimé par la relation de base qui est la loi de Fick :

La première loi de Fick :

$$J_i = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Avec :

J_i : le flux des espèces

D : le coefficient de diffusion

x : l'abscisse

La deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

t : temps

Le coefficient de diffusion peut être aussi exprimé par la relation de Nernst Planck.

En milieu non saturé, les chlorures pénètrent par adsorption capillaire puis migrent par convection et aussi par diffusion dans les zones saturées.

I.5.2.2 La perméabilité

La perméabilité est une grandeur qui exprime la capacité du matériau à être traversé par un fluide sous un gradient de pression. La perméabilité du béton dépend de plusieurs paramètres tels que la porosité, la connectivité, la tortuosité mais aussi l'état de saturation du matériau. La **Figure I-20** montre la relation entre le degré de saturation du matériau et la perméabilité

relative au liquide et au gaz. Nous remarquons que les deux perméabilités s'annulent dans le degré de saturation qui est égal à 0,5, la perméabilité au gaz s'augmente dans le domaine des faibles degrés de saturation contrairement à la perméabilité au liquide.

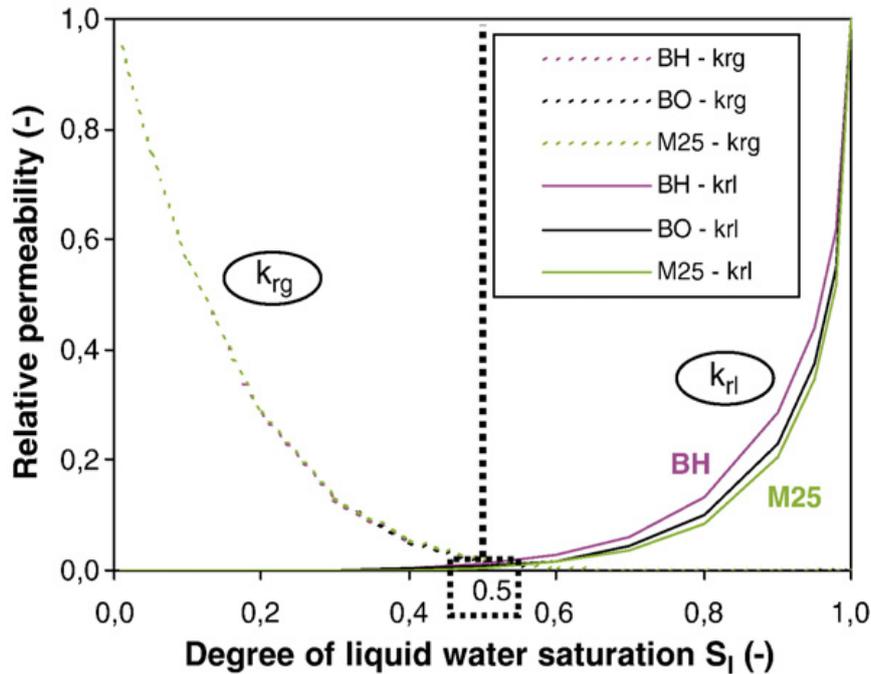


Figure I-20: Relation entre le degré de saturation et la perméabilité relative du gaz et du liquide (Baroghel-Bouny 2007)

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau béton comme un matériau poreux hétérogène. La revue de littérature autour des concepts relatives à la microstructure et les mécanismes du transport dans le réseau poreux, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le choix de la température de séchage est pertinent, en effet, le séchage à des températures élevées peut engendrer des modifications de la microstructure par modification des hydrates, d'ettringite et de C-S-H.
- ✓ Le choix des dimensions du matériau pour l'essai d'adsorption de la vapeur d'eau varie d'une étude à l'autre.
- ✓ Les isothermes dépendent fortement de la teneur initiale en chlorure au sein du matériau et d'autres paramètres.
- ✓ La durée de la cure est un paramètre à considérer pertinente dans l'étude du transfert.

CHAPITRE II : Transfert des Chlorures

II.1 Introduction

La durabilité des structures en milieu marin constituées de béton armé est tributaire du transport d'espèces chimiques agressives dans le réseau poreux constituant l'ouvrage. Les chlorures lorsqu'ils sont présents près de l'armature et au-delà d'une concentration critique peuvent déclencher la corrosion des armatures. Le deuxième chapitre décrit le transfert des chlorures à travers le béton saturé et non saturé.

II.2 Diffusion

La diffusion désigne le processus du transport de la matière sous gradient de concentration, où les constituants se déplacent de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. Thomas Graham (*Graham 1850*) a observé la première fois la diffusion du liquide par une méthode simple et assez exacte. Cette méthode consiste à relier deux bouteilles contenant des solutions de sel diluées (voir *Figure II-1*). Il a laissé l'expérience pendant quelques jours. Il a observé que le flux par diffusion est proportionnel au gradient de la concentration.

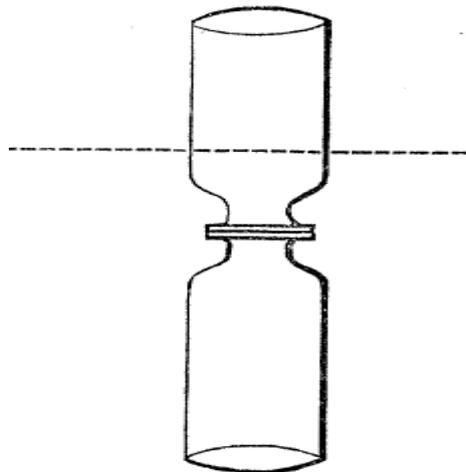


Figure II-1: Expérience réalisée par Thomas Graham (Graham 1850)

La diffusion se fait soit dans la phase liquide ou gazeuse. Généralement, elle est utilisée pour décrire le transport des chlorures dans la solution interstitielle du matériau cimentaire. Ce dernier doit être saturé.

Pour décrire la diffusion des chlorures dans le matériau béton, deux paramètres sont nécessaires :

✓ *Le coefficient de diffusion* : c'est une grandeur utilisée pour estimer le taux de pénétration des chlorures. Il peut être déterminé par la loi de Fick, en exploitant les résultats des différents essais de diffusion.

✓ *La fixation des chlorures* : c'est la capacité du matériau à fixer les chlorures sur sa matrice cimentaire.

II.3 Transfert des chlorures en milieu saturé

Le transport des chlorures en milieu saturé est assuré par un seul mécanisme qui est la diffusion, plusieurs essais ont été mis en place pour prédire la pénétration des chlorures.

II.3.1 Régime permanent

II.3.1.1 L'essai de diffusion naturelle

L'essai consiste à placer un échantillon saturé dans une cellule de diffusion entre deux compartiments contenant une solution basique du NaOH et KOH/Ca(OH)₂. Un gradient de concentration est établi en ajoutant le chlorure de sodium NaCl ou le chlorure de potassium KCl au compartiment amont. Au cours de l'essai, les ions chlorures traversent l'échantillon jusqu' au compartiment aval. Pour maintenir les conditions aux limites constantes, les solutions dans les deux compartiments seront renouvelées régulièrement. La *Figure II-2* présente une schématisation de l'essai de diffusion naturelle.

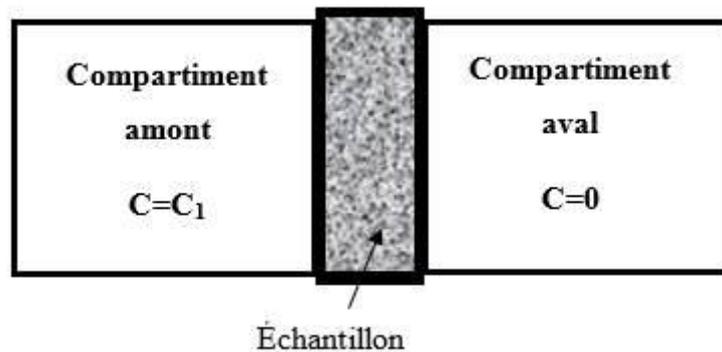


Figure II-2: Schématisation de l'essai de diffusion naturelle

Dans cet essai, le flux des ions chlorures est mesuré du compartiment amont au compartiment aval. Le coefficient de diffusion est déterminé par l'exploitation de la première loi de Fick. Deux inconvénients de cette méthode peuvent être signalés (*Vichot, Ollivier et al. 2008*) :

- La durée de l'essai est très longue.
- L'épaisseur de l'échantillon est limitée.

L'auteur (*Page, Short et al. 1981*) a utilisé cette méthode dans son travail de recherche pour construire une base de données importante, qui traite l'influence des différents paramètres sur la diffusion des ions chlorures. L'épaisseur de l'échantillon utilisée est de 3mm pour accélérer la diffusion des chlorures.

II.3.1.2 Essai de migration sous champ électrique (NTBUILD355) (Nordtest-method 1997)

Afin de réduire la durée de l'essai et de déterminer un coefficient de diffusion au même titre que celui de l'essai de diffusion naturelle ; un essai a été développé, basé sur l'utilisation d'un champ électrique pour accélérer la migration des ions chlorures. Le principe est fondé sur l'application d'un gradient de potentiel électrique entre l'amont et l'aval qui favorise le passage des chlorures de la cathode vers l'anode. Lors de l'application du champ électrique, le potentiel électrique ne doit pas dépasser 0,98V afin de ne pas déclencher l'oxydation des ions chlore. Le champ électrique utilisé varie entre 3 et 10 V/cm. En général, le champ électrique est fixé à 4 V/cm, cette valeur est suffisante pour déclencher le mouvement des chlorures, elle permet de limiter l'augmentation de la température et d'éviter toute modification de la porosité du béton. Le coefficient de diffusion est assigné lorsque le flux de l'espèce diffusant dans l'échantillon est devenu constant.

Dans ce cas, le coefficient de diffusion est déterminé en utilisant l'équation de Nernst-Planck. La *Figure II-3* présente une schématisation du principe de l'essai de migration des chlorures sous champ électrique.

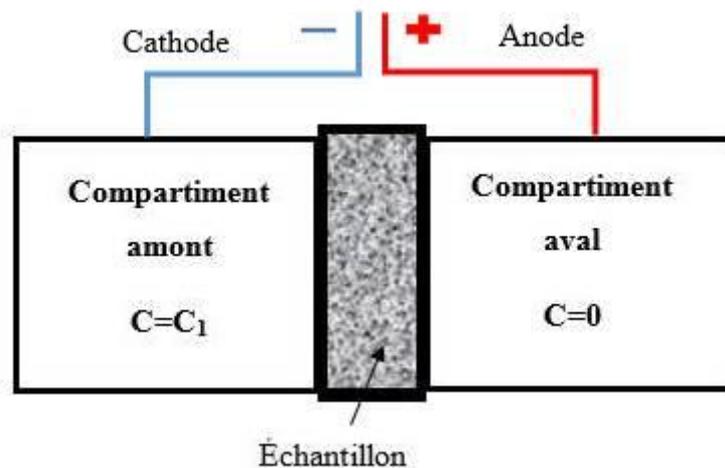


Figure II-3: Principe de l'essai de migration des ions chlorures sous champ électrique

II.3.2 Régime non permanent

II.3.2.1 Essai de l'immersion NT BUILD 443 (Nordtest-method 1995)

L'essai consiste à immerger la base de l'échantillon dans une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration élevée (165 g/l), dans une température de 23°C. Le rapport entre la surface de l'échantillon et la solution doit être compris entre 20 et 80. La durée de l'essai est de 35 jours. Le profil de concentration des chlorures est évalué en ajustant les points expérimentaux issus de l'extraction des chlorures par l'acide soluble par la 2^{ème} loi de Fick, présentée par l'équation (II-1).

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_e \cdot t}}\right) \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$C(x,t)$: la concentration des chlorures en % massique mesurée à une profondeur x (m) et à un temps t (s).

C_s : la concentration des chlorures à la surface en % massique

C_i : la concentration initiale en % massique

D_e : le coefficient de diffusion effectif

La **Figure II-4** présente une schématisation du principe d'essai.

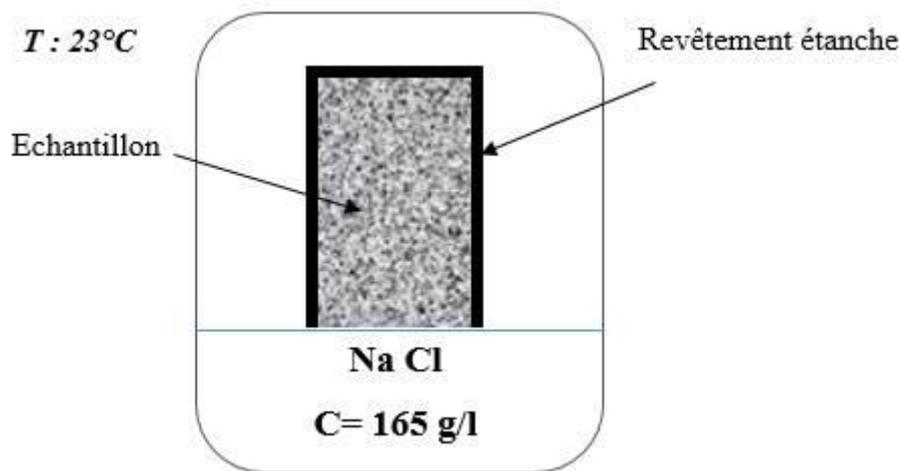


Figure II-4 : Principe d'essai de l'immersion

II.3.2.2 Essai CTH (CHALMERS TEKNISKA HOGSKOLA) NT BUILD 492 (Nordtest-method 1999)

La pénétration des ions chlore est accélérée par l'application d'un champ électrique. La bande du potentiel dans cet essai est très large, varie de 10 à 60 V. Le montage de l'essai est présenté dans la **Figure II-5**. Dans cet essai, la profondeur de pénétration des chlorures est déterminée par l'utilisation du réacteur nitrate d'argent de concentration 0,1 M. Le coefficient de diffusion est déterminé en fonction de la profondeur de pénétration des chlorures. L'avantage de cet essai est qu'il donne des résultats au bout de 24 heures.

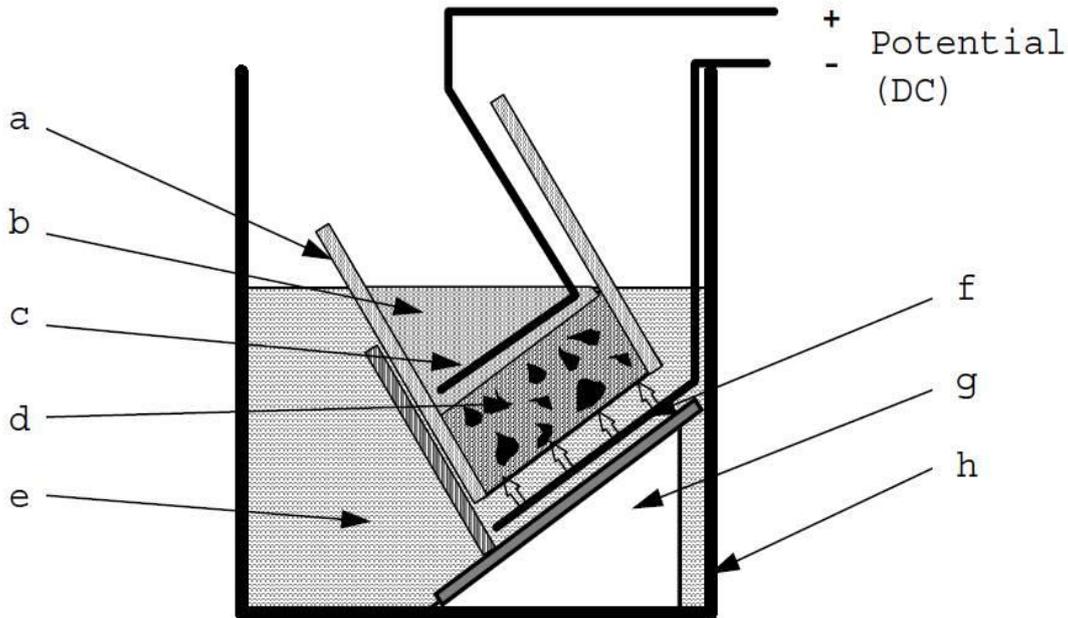


Figure II-5 : Essai de CTH (Nordtest-method 1999)

a : manchon en caoutchouc, **b** : anolyte (solution basique), **c** : anode, **d** : échantillon, **e** : catholyte (solution de NaCl), **f** : cathode, **g** : support en plastique et **h** : box en plastique.

La diffusion des chlorures dans le matériau cimentaire saturé nécessite une longue durée pour se manifester. Durant plusieurs années, la majeure préoccupation des chercheurs dans ce domaine a été de développer des solutions qui permettent de réduire la durée de l'essai de la diffusion (*Dhir, Jones et al. 1990; Zhang and Gjorv 1994*). Cette multitude de méthodes expérimentales a fait l'objet de plusieurs comparaisons (*Buenfeld and Newman 1987; Andrade 1993; Tang 1996*). L'étude réalisée par (*Tang and Sørensen 2001*) en Scandinavie pour déterminer le coefficient de diffusion par trois types d'essai à savoir : l'immersion, la migration sous champ électrique et l'essai de CTH a montré que ce dernier donne des coefficients de diffusion précis par rapport aux deux autres méthodes.

II.4 Transfert des chlorures en milieu non saturé

Nous avons commencé ce chapitre par l'exposition des différents essais de diffusion pour caractériser le transfert des chlorures, ces essais expérimentaux sont appliqués seulement dans le cas de la diffusion pure où le matériau est complètement saturé. Dans le cas du béton non saturé, l'application de ces modes est inexécutable, notamment les essais basés sur l'application du champ électrique, suite à la complexité et la difficulté de contrôler l'eau contenue dans le réseau poreux.

Dans les dernières années, des chercheurs ont développé des méthodes expérimentales qui simulent le transport des chlorures en milieu non saturé, basées essentiellement sur le contrôle

de l'état hydrique de l'échantillon afin d'assurer un degré de saturation constant pendant l'essai.

L'objectif de cette partie est de présenter les différents travaux effectués dans les milieux non saturés et d'analyser les résultats afin de parvenir à une investigation appropriée à la problématique qui fera l'objet de la suite de ce travail.

II.4.1 Travaux de (Nielsen and Geiker 2003)

Des éprouvettes de mortier ont été confectionnées avec un rapport E/C de 0,5. Après le démoulage des échantillons, ils les ont soumis à la cure en deux étapes : en premier lieu dans une température de 20°C durant deux jours, puis à une température de 50±4 °C durant 4,6 mois. A la fin de la cure, les échantillons sont soumis à deux ambiances d'humidité relative 65% et 85% jusqu'à l'équilibre qui est connu par la stabilisation de la masse. L'exposition aux chlorures est obtenue en immergeant les échantillons pendant une durée de 2 heures dans une solution de NaCl de concentration de 26%, suivie d'un séchage léger à l'aide d'un sèche-cheveux pour reprendre les conditions initiales. Les échantillons se retrouveront aux conditions de l'humidité relative de 65 et 85% pour une durée de 60 jours. D'autre part, des échantillons complètement saturés sont immergés dans une solution de NaCl 3% pendant 30 jours. Le transport des chlorures est présenté par des profils de concentrations après la titration potentiométrique des solutions issues de l'extraction des chlorures par l'acide.

Les résultats ont montré que le coefficient de diffusion apparent obtenu par l'ajustement des points expérimentaux par la solution de la deuxième loi de Fick augmente par l'augmentation de l'état de saturation comme il est montré dans le *Tableau II-1* :

Tableau II-1: Le coefficient de diffusion apparent en fonction des conditions d'exposition (Nielsen and Geiker 2003)

Conditions d'exposition	HR 65%	HR 85%	Saturation
$D_{ax}10^{-12}$ (m/s ²)	2,7	3,8	12,9

Dans cet essai, les fluctuations du taux de saturation sont contrôlées ; mais il reste un doute relatif aux conditions d'exposition, qui ne sont pas identiques pour le milieu saturé et partiellement saturé qui rend la comparaison sans véritable valeur.

II.4.2 Travaux de (Ben Fraj 2009)

Dans ce travail, l'auteur a utilisé un dispositif expérimental qui simule la marée (cycles séchage/mouillage) automatiquement dans une chambre climatique où la température et l'humidité relative sont contrôlées. Cette chambre comme il est montré dans la *Figure II-6*

contient un bac connecté par une pompe et une électrovanne pour assurer le remplissage et la vidange de la solution NaCl. Avant de lancer l'essai, les échantillons ont subi un préconditionnement dans trois différentes humidités relatives (55%, 75% et 90%). Le cycle dans cette étude présente 6 heures de séchage et 6 heures de mouillage.

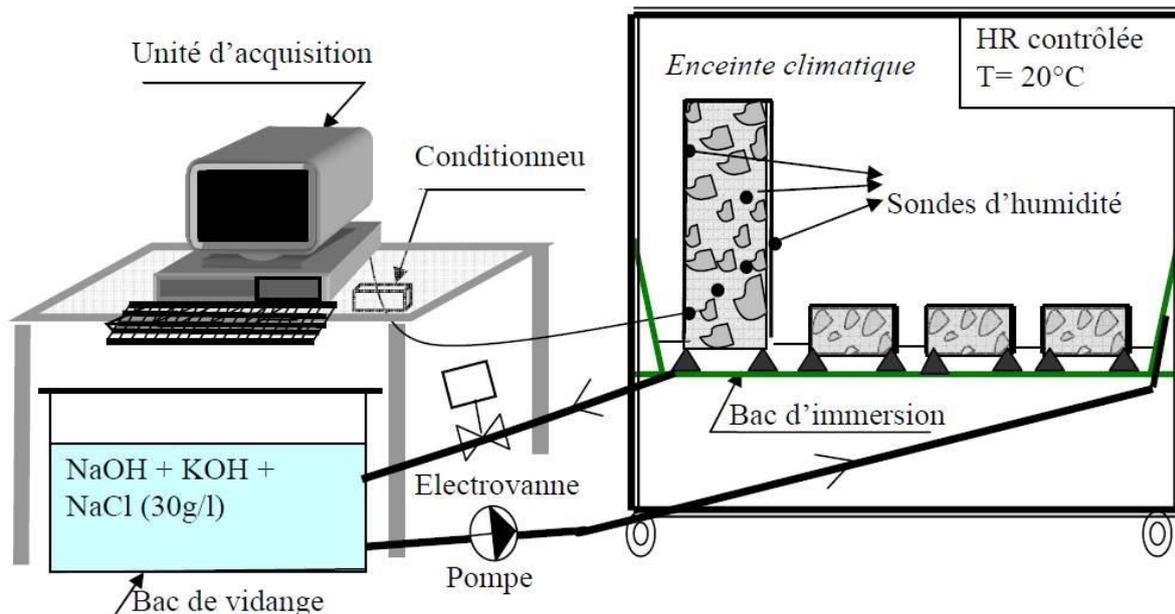


Figure II-6 : Schéma du dispositif utilisé pour simuler les cycles séchage/mouillage (Ben Fraj 2009)

Pour le préconditionnement des échantillons ; l'auteur a procédé au séchage progressif des échantillons dans le cas des humidités relatives de 55% et de 75% dans une étuve à une température de 80°C, alors que les échantillons dont l'humidité relative est de 90 %, les échantillons sont conservés dans une enceinte climatique (HR= 90%).

La **Figure II-7** présente les profils de concentration des chlorures d'un béton, qui a un rapport E/C de 0,7, fabriqué en CEM I 52,5 PM ES. Pour tous les cycles, l'auteur a constaté que le transfert des chlorures pour une ambiance d'humidité relative de 75% est important par rapport à l'ambiance de l'humidité relative de 90%. Aussi, tous les profils présentent deux parties : une première partie croissante, appelée zone de convection dans laquelle les chlorures peuvent pénétrer par absorption capillaire et migrer par convection et une deuxième partie décroissante, appelée zone de diffusion. Dans cette dernière, les chlorures migrent par diffusion dans les zones saturées ou partiellement saturées là où le degré de connectivité de la phase liquide le permet.

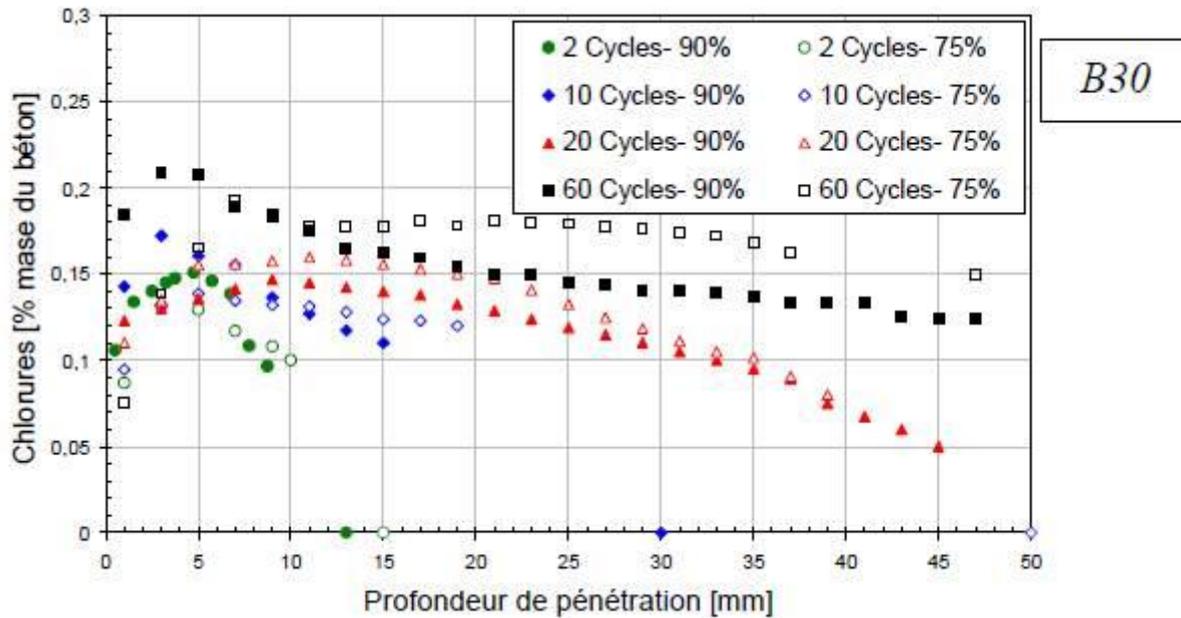


Figure II-7: les profils de concentration des chlorures du béton exposé aux cycles séchage/mouillage (Ben Fraj 2009)

Dans la *Figure II-7*, seuls les profils des humidités relatives 75% et 90% sont présentés. En général, l'auteur a constaté que la diminution de l'état de saturation du matériau provoque l'augmentation de la pénétration des chlorures, mais la question qui se pose est-ce que ce constat est applicable sur les matériaux qui ont des faibles degrés de saturation.

II.4.3 Les travaux de (Climent, de Vera et al. 2002; de Vera, Climent et al. 2007)

Dans ces travaux, le transfert des chlorures a été étudié sans perturber l'état hydrique du matériau. L'essai consiste à assurer un contact de la face de l'échantillon avec un taux limité du gaz du chlorures d'hydrogène HCl, venu de la combustion du tube de PVC. Le contact se fait durant une heure dans une chambre (Climent-Llorca, Viqueira-Pérez et al. 1998) montrée dans *Figure II-8*, après une étape de préconditionnement dans différentes ambiances d'humidité. Par la suite, les échantillons vont réintégrer les conditions initiales de l'humidité.

Le préconditionnement des échantillons dans une humidité relative de 95% est assuré par les conditions de la cure. Par contre, les échantillons dans les ambiances des humidités relatives de 86, 75 et 54% ont été séchés durant 1, 5 et 7 jours respectivement et ils sont mis en équilibre dans les ambiances d'humidité assurées par les solutions salines saturées durant 3 semaines.

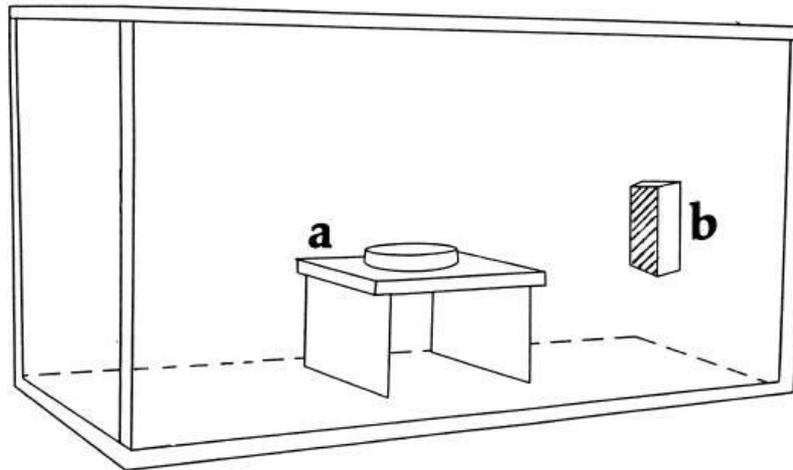


FIG. 1.

Combustion chamber sketch. a: Hot plate. b: Typical position of a concrete specimen, showing the exposed surface (shaded).

Figure II-8: Chambre de combustion (Climent-Llorca, Viqueira-Pérez et al. 1998)

Les auteurs ont ajusté les profils de concentration des chlorures par la solution de la deuxième loi de Fick. Les coefficients de diffusion obtenus pour les quatre milieux 95, 86, 75 et 54% sont respectivement 3.84, 2.68, 1.01 et 0.07 ($\times 10^{-12}$ m²/s).

Dans cette présente étude, le contrôle de l'état hydrique de l'échantillon est assuré puisqu'il n'y a pas un contact continu des échantillons avec une solution. Mais nous avons constaté que l'exposition des échantillons partiellement saturés aux solutions salines saturées durant une courte durée (trois semaines) peut ne pas apporter l'équilibre et le degré de saturation souhaité.

II.4.4 Les travaux de (Guimarães, Climent et al. 2011)

Les auteurs ont utilisé autre méthode qui consiste à mesurer le coefficient de diffusion des chlorures d'un béton partiellement saturé en mettant en contact l'échantillon avec les grains de NaCl (état solide).

Dans cet essai, les échantillons sont préconditionnés dans différentes conditions de saturation (50,75,90 et 100%) au 165^{ème} jour. Ces degrés de saturation sont obtenus soit par séchage à une température de 50°C ou par mouillage. Avant l'utilisation des échantillons, ils ont été laissés pendant une période d'un mois afin d'homogénéiser l'humidité à l'intérieur du matériau. Au 199^{ème} jour, l'exposition des échantillons partiellement saturés aux chlorures est assurée en mettant le NaCl sur une face de l'échantillon. L'ensemble est couvert par trois couches de plastique pour obtenir une bonne homogénéisation et une bonne isolation. En parallèle, un montage est utilisé tel qu'il est présenté dans la *Figure II-9* pour le transfert des

chlorures dans les échantillons complètement saturés. La durée de l'exposition est de 7,16,21 et 130 jours respectivement pour les degrés de saturation de 100, 90, 75, et 50%.

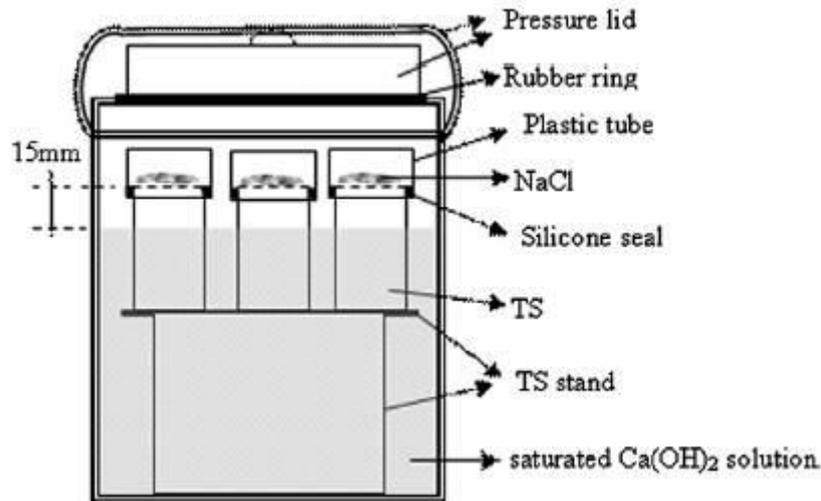


Figure II-9 : La cellule de diffusion (Guimarães, Climent et al. 2011)

Les résultats montrent que la pénétration des ions chlorures dans un échantillon saturé à 50% est négligeable quoique la durée de l'exposition a été plus importante en la comparant aux autres états de saturation. Selon l'auteur, ce taux négligeable est dû à l'absence de la continuité de la solution interstitielle. D'autre part, le taux de pénétration des chlorures dans les échantillons à des états de saturation de 75% et de 90% est plus important que celui d'un échantillon à un degré de saturation de 100%. Les auteurs ont justifié ce point par la courte durée d'exposition des échantillons saturés aux chlorures. La conclusion générale est que l'augmentation du degré de saturation provoque une augmentation de coefficient de diffusion.

Au début, nous constatons que la méthode du préconditionnement présente une contrainte sur l'homogénéisation de l'état de saturation dans tout l'échantillon. Les chercheurs dans cette étude ont conclu que la pénétration des ions chlorures est plus importante dans les milieux présentant des forts degrés de saturation alors que les auteurs n'ont pas mis tous les échantillons dans les mêmes conditions d'expositions et aussi ils n'ont pas pris la même durée de l'essai pour tous les échantillons.

II.4.5 Travaux de (Daïan and Madjoudj 2001)

Ce travail de recherche simule le transfert des chlorures dans le cas d'utilisation des sels de déverglaçage en milieu non saturé. L'essai consiste à mettre en contact direct la face de l'échantillon avec le sel. Ce travail présente comme avantage le maintien de l'état de saturation durant l'essai.

La *Figure II-10* montre le protocole expérimental et la cellule de diffusion utilisés, l'essai peut être réalisé en deux étapes :

– **La phase d’adsorption**

Elle est réalisée en dehors de la cellule où une diffusion unidirectionnelle est assurée par la mise en contact de la surface de l’échantillon avec le sel. La durée nécessaire pour l’adsorption est mesurée en calculant la quantité du sel adsorbée qui doit être $\frac{1}{4}$ de la quantité initiale du sel.

– **La phase de redistribution**

Elle est adoptée pour assurer une distribution homogène du sel dans l’échantillon. Pour arriver à cela, un disque d’échantillon est placé entre deux compartiments, chaque compartiment comporte un trou pour fixer un hygromètre, qui mesure l’humidité relative au cours de l’essai.

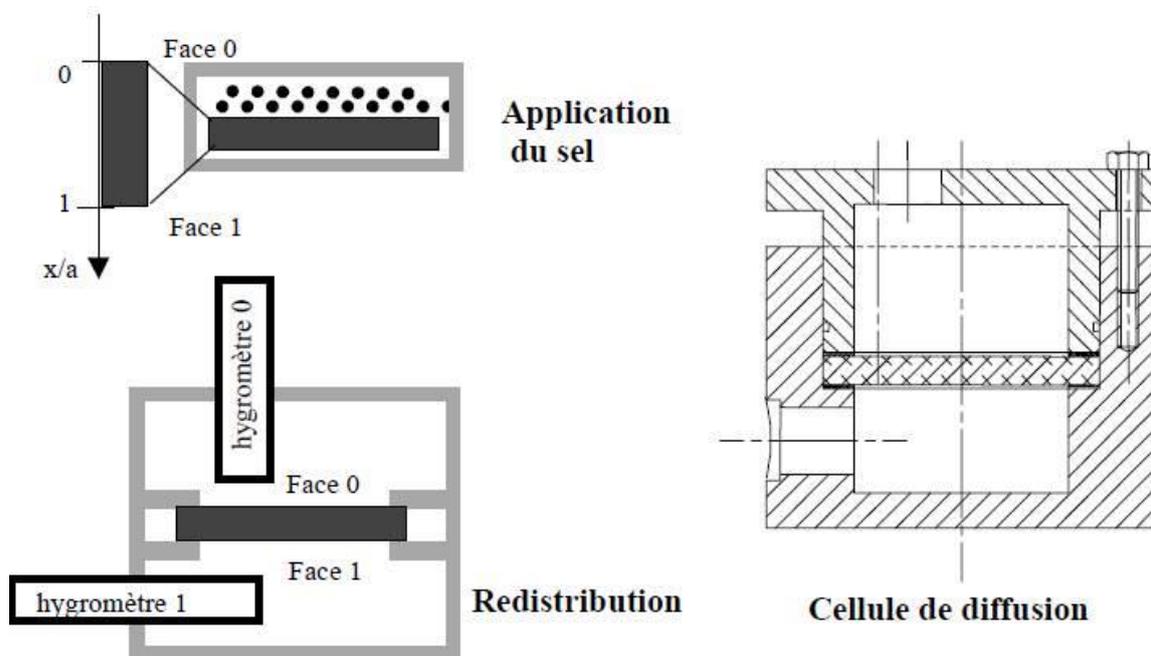


Figure II-10 : Protocole expérimental (Daïan and Madjoudj 2001)

Ce travail de recherche nous a semblé intéressant à présenter parce que l’auteur a introduit un nouveau terme que nous trouvons intéressant qui est l’état de saturation résiduelle dans lequel le transport en phase liquide se réduit. La pénétration du sel dans le matériau partiellement saturé peut-être due à la diffusion dans la phase liquide et la diffusion de l’humidité, en allant vers l’état de saturation résiduelle, la capacité de la phase liquide pour transporter les chlorures est freinée. Mais les sels peuvent toujours pénétrer par l’effet de l’humidité. En effet, l’humidité peut migrer vers le sel et développer une zone de haute saturation qui favorise la dissolution du sel et par conséquent sa diffusion. Dans le cas des degrés de saturation plus bas, la pénétration des chlorures devient impossible.

II.4.6 Synthèse sur les travaux présentés

À travers les divers travaux de recherche rencontrés dans la littérature, nous constatons que les avis sont divergents et aussi les résultats sont éparés. La méthode du préconditionnement et aussi la mise des échantillons en exposition aux chlorures étaient différentes. Donc, il est difficile de trouver un résultat compatible à l'autre.

Les points communs entre la majorité des recherches sont :

- ✓ Il est difficile de contrôler et de maintenir le taux hydrique du matériau constant pendant l'essai du transfert.
- ✓ Le transfert des chlorures dépend fortement du degré de saturation du matériau.

Les points de divergence sont :

- ✓ La méthode de saturation.
- ✓ La méthode de préconditionnement.
- ✓ L'essai du transfert lui-même.
- ✓ L'influence du degré de saturation (comment).

II.5 Le Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion peut être obtenu par l'exploitation des profils de concentrations des chlorures. Pour obtenir les points expérimentaux constituant le profil, le matériau est grignoté, la concentration des chlorures est obtenue par l'extraction de la poudre issue du grignotage par l'acide dans le cas des chlorures totaux et par l'eau dans le cas des chlorures libres (*AFPC-AFREM 1997*). Il existe aussi des méthodes telles que la microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry), (*Ben Fraj 2009*), la microtomographie par rayons X (μ CT), Transmission microscopie à rayons X (TXM) (*Khanzadeh Moradllo, Hu et al. 2017*) et la fluorescence micro-X rayons μ XRF (*Khanzadeh Moradllo, Sudbrink et al. 2017*).

Un modèle statistique (*Silva, Neves et al. 2017*) basé sur 493 cas étudiés dans 43 publications a été établi pour exprimer le coefficient de diffusion, ce coefficient est empirique, qui tient en compte le rapport E/C, la teneur en liant, l'âge du béton et autres paramètres.

II.6 La fixation des chlorures

Nous pouvons distinguer deux types de chlorures dans le béton :

II.6.1 Chlorures libres

Ces chlorures peuvent se déplacer dans la phase interstitielle sous gradient de concentration. Leur mouvement dans un milieu poreux est considéré comme l'un des facteurs qui déclenche une corrosion prématurée des armatures. Ils sont susceptibles de détruire la couche passive qui protège l'armature contre sa corrosion.

II.6.2 Chlorures fixés

Ces chlorures sont attachés à la matrice cimentaire. Lors de la pénétration des ions chlore dans le béton, la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire se fait de deux manières, soit par adsorption physique, soit par une réaction chimique. Ces interactions ont une influence sur les propriétés du transport.

II.6.2.1 Adsorption physique

Les chlorures peuvent être adsorbés sur les sites positifs offerts par les hydrates chargés négativement (*Figure II-11*) par des forces d'attraction électrostatiques appelées Van Der Waals. Comme, ils peuvent aussi l'incorporer dans les amas de C-S-H, vu que ces derniers ont une forme de feuillets qui permet de piéger les ions. La teneur en chlorures fixés dépend de deux rapports qui sont: C/S (CaO/SiO_2) et H/S ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) (*Beaudoin, Ramachandran et al. 1990*).

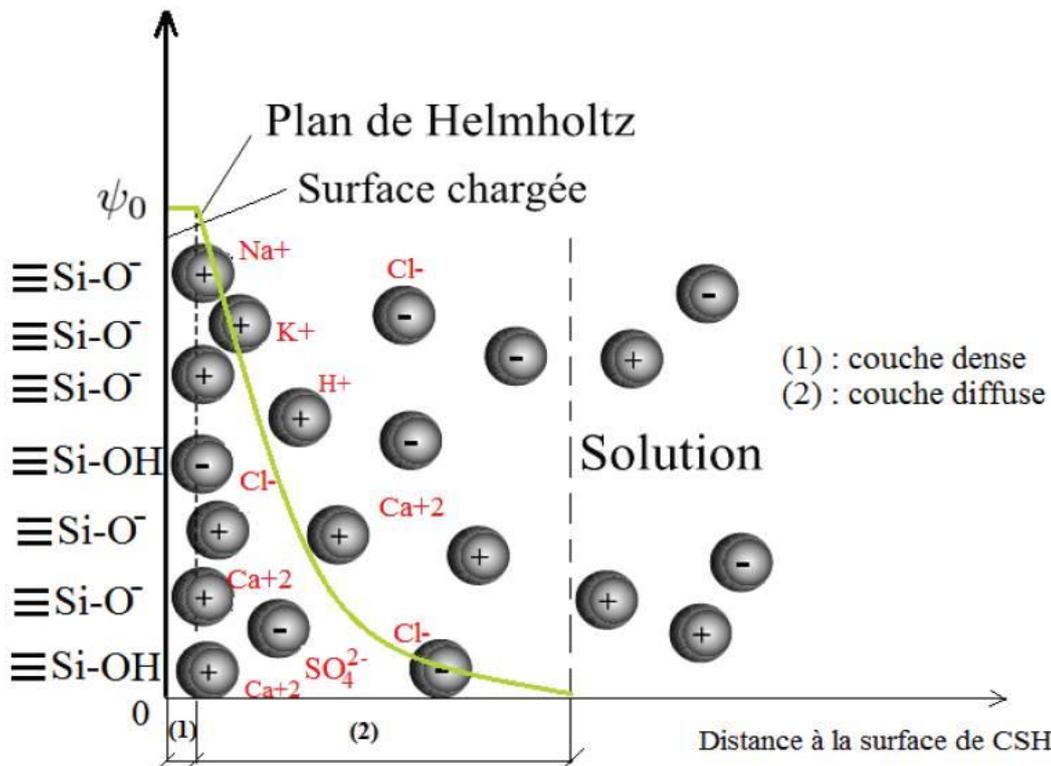


Figure II-11: Interaction entre des ions à la surface des C-S-H par le modèle de double couche de Stern. Cité dans la thèse (TRAN 2016)

Une méthode analytique permet d'étudier l'adsorption des ions sur les C-S-H, basée sur la mesure du potentiel par des électrodes spécifiques immergées directement dans les suspensions de C-S-H sans filtration, a montré qu'il n'y a pas une adsorption des ions chlore sur les C-S-H et même si elle existe elle est non mesurable et les chlorures peuvent seulement s'accumuler à la surface et au voisinage des OH- (*Plusquellec and Nonat 2016*).

II.6.2.2 L'interaction chimique

Les interactions qui peuvent être rencontrées entre les chlorures et la matrice cimentaire conduisent à la précipitation des nouveaux produits dont le plus connu est le sel de Friedel. Afin d'étudier le mécanisme de la formation du sel de Friedel, (*Suryavanshi, Scantlebury et al. 1996*) ont examiné la solution porale des éprouvettes du mortier confectionnées avec deux formes des chlorures (NaCl et CaCl₂) introduits dans l'eau de gâchage avec différentes concentrations à savoir les concentrations de Cl⁻, de K⁺, OH⁻ ; et Na⁺. Les auteurs ont remarqué que la fixation des chlorures se fait à partir de la 9^{ème} heure de l'hydratation et elle participe à la formation du sel de Friedel (C₃FCaCl₂.10H₂O) et du monochloro-ferrite de calcium hydraté (3CaO.Fe₂O₃.CaCl₂.10H₂O). L'auteur a prouvé que les chlorures se fixent par deux mécanismes :

- L'échange ionique : en cours d'essai, il a remarqué que la concentration des OH⁻ dans la solution porale a augmenté suite à l'échange qui a eu lieu entre les Cl⁻ et OH⁻.
- L'adsorption : une quantité de Na⁺ équivalente à celle de Cl⁻ adsorbée a été fixée sur les gels de C-S-H pour neutraliser la solution porale.

La formation de ces deux produits se fait selon les équations suivantes :



L'augmentation de C₃A favorise la formation de deux produits (*Jensen, Korzen et al. 2000*).

La *Figure II-12* présente la morphologie des sels de Friedel sous forme de plaques hexagonales de taille entre 2-3 μm.

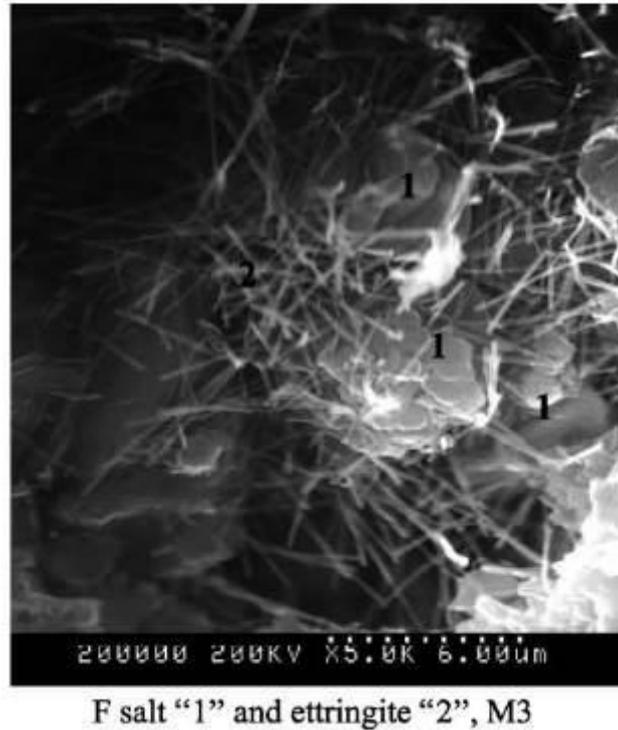


Figure II-12 : Photo illustrant la formation des sels de Friedel (Luo, Cai et al. 2003)

II.6.3 La modélisation de la fixation des chlorures

La relation entre les chlorures libres et fixés peut-être décrite par les isothermes de fixation des chlorures dont les plus connues sont les isothermes de Freundlich et Langmuir.

II.6.3.1 Isotherme de Freundlich

C'est une relation exponentielle entre les chlorures fixés et la concentration des chlorures dans la solution porale.

$$C_B = aC_F^b \quad (\text{II-2})$$

Avec :

C_B : concentration des chlorures liés généralement, elle est exprimée en pourcentage massique du matériau, C_F : concentration des chlorures libres dans la solution interstitielle, a et b sont des constantes d'adsorption,

La constante b permet d'évaluer l'homogénéité de la surface ; plus il est proche de 01 plus la surface est homogène (Arliguie and Hornain 2007).

(Francy and François 1998; Amiri, Friedmann et al. 2006) ont trouvé que l'isotherme de Freundlich s'adapte bien dans le cas du transport des chlorures dans le matériau cimentaire.

II.6.3.2 Isotherme de Langmuir

Elle exprime la fixation monocouche sur la surface sans interaction, elle est présentée par l'équation (II-3) suivante :

$$\frac{1}{C_B} = \frac{1}{K C_{bm}} * \frac{1}{C_F} + \frac{1}{C_{bm}} \quad (\text{II-3})$$

K : constante d'adsorption

C_{bm} : la teneur en chlorures fixés sur la monocouche d'adsorption saturée.

L'auteur dans (*Luping and Nilsson 1993*) a évalué la capacité de fixation des chlorures pour des pâtes du ciment et des mortiers. Suivant les résultats obtenus, la relation entre les chlorures libres et fixés s'adapte bien par la formule de Freundlich dans le cas où la concentration des chlorures libres est élevée (supérieure à 0,01 mol/l) alors que celle de Langmuir est convenable pour une concentration faible des chlorures libres (inférieure à 0,05 mol/l).

II.6.3.3 Relation linéaire

L'isotherme de fixation des chlorures peut être modélisée par une équation linéaire quand la concentration des chlorures libres est supérieure à 5 kg/m³ (*Arliquie and Hornain 2007*). La relation linéaire peut être utilisée dans le cas de l'exposition aux chlorures à long terme (*Yuan, Shi et al. 2009*).

Sur la base des résultats obtenus à long terme (15-50 ans) sur des bétons exposés à l'environnement marin, une relation linéaire qui relie les chlorures totaux et fixés a été proposée pour chaque type du béton. La *Figure II-13* présentée ci-dessus montre la relation linéaire entre les chlorures libres et totaux pour un béton à base du ciment ordinaire portland (*Mohammed and Hamada 2003*).

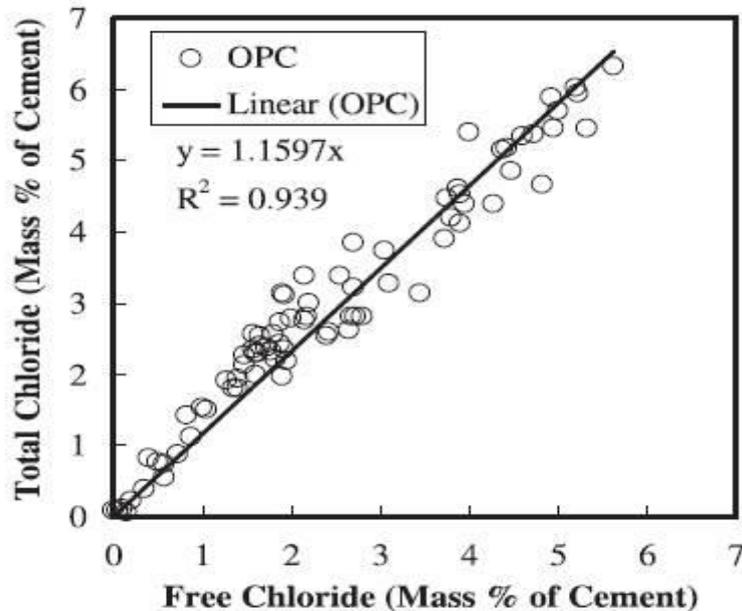


Figure II-13 : La relation entre les chlorures totaux et libres pour un béton OPC (Mohammed and Hamada 2003)

II.6.4 Les méthodes de détermination des isothermes d'adsorption des chlorures

La détermination des isothermes d'adsorption des chlorures est un élément essentiel pour maîtriser la pénétration des ions chlorures. Plusieurs méthodes peuvent servir à leurs déterminations. Nous citons :

II.6.4.1 La méthode de TANG 1993 (Luping and Nilsson 1993)

L'auteur a utilisé un matériau broyé dont les particules ont un diamètre allant de 0,25 à 2 mm. Le matériau a été introduit dans un dessiccateur sous vide contenant le gel de silice, dans une température ambiante pendant deux jours. Ensuite, il a été conservé dans un dessiccateur à air décarbonaté contenant une solution saturée de LiCl (HR :11 %) durant 7 jours afin d'assurer qu'une monocouche d'eau sert adsorbée sur les gels des hydrates.

Les isothermes de fixation des chlorures sont déterminées en utilisant 25 g de la masse séchée, introduite dans un dessiccateur contenant une solution saline de concentration connue. L'essai a abouti lorsqu'il y aura une stabilisation, qui s'effectue après quelques jours. La concentration de la solution est mesurée par l'utilisation de la titration potentiométrique (AgNO_3 d'une concentration de 0,01M).

La quantité des chlorures liés est calculée par la formule II-4 :

$$C_B = \frac{35.45 V (C_i - C_e)}{M_d} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

C_B : la teneur en chlorures liée (mg/g du matériau)

C_i : la concentration initiale de la solution (mol/l)

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mol/l)

V : volume de la solution (ml)

M_d : la masse de l'échantillon à l'état sec.

Cette méthode est très utilisée, mais elle présente des inconvénients tels que l'utilisation du broyat du matériau au lieu du matériau lui-même. En effet, lorsque le matériau est réduit en poudre, l'effet de la porosité et celui de la distribution des pores sur les interactions sont négligés. D'autre part, la différence entre la solution de l'immersion et l'interstitielle du béton peut probablement perturber l'équilibre assuré par les hydrates du ciment.

Plusieurs méthodes utilisées dans la littérature sont proches à celle de Tang, la différence enregistrée entre les travaux est essentiellement dans les concentrations utilisées, la finesse de broyats et la durée de l'essai.

II.6.4.2 La méthode d'extraction de la solution interstitielle des pores

Elle sert à déterminer la teneur en chlorures libres. Elle consiste à extraire quelques millilitres de la solution des pores du béton déjà soumis aux chlorures, soit les chlorures sont introduits dans l'eau de gâchage (*Arya, Buenfeld et al. 1990*), soit l'échantillon est soumis au transfert des chlorures. La solution extraite est analysée pour donner la concentration des chlorures libres. L'extraction est faite par un dispositif de compression spécifique.

II.6.4.3 La méthode de l'eau soluble

Cette méthode permet de déterminer la teneur en chlorures libres dans le matériau cimentaire. Elle consiste à réduire le matériau en poudre et le dissoudre dans l'eau avec une légère agitation. AFP 1997 citée dans (*Chaussadent and Arliguie 1999*) recommande d'introduire 5 g du broyat dans un bécher de contenu 200 ml ; l'agitation se fait à température ambiante (20°C) pendant 03 minutes. Cette méthode est validée par (*Chaussadent and Arliguie 1999*), elle est utilisée par plusieurs auteurs (*Luo, Cai et al. 2003; Mohammed and Hamada 2003; Ye, Jin et al. 2016*). Dans cette méthode, il est important de respecter le temps d'agitation.

Les méthodes de détermination des isothermes d'interaction chlorures/ matrices peuvent être classées en deux grandes catégories : par rapport à la nature de l'échantillon testé, non remanié ou broyé, aussi par rapport à l'introduction des chlorures ; soit dans l'eau de gâchage,

par essai de diffusion ou d'immersion du matériau dans des solutions de différentes concentrations des chlorures. Dans les *Tableau II-2* et *Tableau II-3* nous avons exposé un ensemble de travaux relatifs à la détermination des isothermes d'interaction chlorures / matrice. Ils présentent successivement, le cas de l'utilisation du matériau et celui de l'utilisation du broyat. Ce qui est remarquable dans le premier cas c'est que l'acide est largement utilisé pour l'extraction des chlorures totaux, alors que la méthode de détermination de la concentration des chlorures libres diffère d'un travail à un autre. Généralement dans ce type de travaux, les chercheurs préfèrent travailler sur les pâtes de ciment ou sur les mortiers puisqu'ils sont peu complexes et moins hétérogènes par rapport au béton.

Dans le cas de l'utilisation du broyat du matériau, nous remarquons que tous les travaux s'inspirent de la procédure décrite par (*Tang and Nilson 1993*). La différence est remarquée dans la méthode de séchage, dans la nature de la solution d'immersion et dans sa concentration.

Tableau II-2: les travaux de recherches relatifs à la détermination des isothermes d'interaction des chlorures sur des matériaux non remaniés

Référence	Matériau utilisé	Méthode d'introduction des chlorures	Méthode de détermination des chlorures	
			Chlorures libres	Chlorures totaux
(Arya, Buenfeld et al. 1990)	Pâte de ciment	L'eau de gâchage	Extraction de la solution porale	Concentration des chlorures dans l'eau de gâchage
(Arya, Buenfeld et al. 1990)	Pâte de ciment	Exposition à une solution de NaCl	Extraction de la solution porale	
(Mohammed and Hamada 2003)	Pâte de ciment	L'eau de mer	Dissolution dans l'eau	Extraction par l'acide
(Song, Lee et al. 2008)	Pâte de ciment	L'eau de gâchage	Dissolution de broyat du matériau dans l'eau	Concentration des chlorures dans l'eau de gâchage
(Kim, Kim et al. 2016)	Pâte de ciment	L'eau de gâchage	Dissolution de broyat du matériau dans l'eau et agitation 5 mn (50°C)	Concentration des chlorures dans l'eau de gâchage
(Amiri, Friedmann et al. 2006)	Mortier	Essai de migration	Dissolution dans l'eau	L'extraction par l'acide nitrique
(Page, Lambert et al. 1991)	Béton	Pénétration des chlorures	Extraction de la solution sous pression 350 MPa	L'extraction par l'acide nitrique
(Mangat and Molloy 1995)	Béton	Exposition à l'eau de mer	L'extraction de la solution dans les pores	L'extraction par l'acide

Tableau II-3: les travaux de recherche relatifs à la détermination des isothermes d'interaction des chlorures sur le broyat du matériau

Référence	Matériau	Prétraitement	Masse du broyat	Solution de l'immersion	La durée nécessaire pour l'équilibre
(Arliguie and Hornain 2007)	Broyat du béton d<5 mm	Séchage à HR=11% Solution saturée de LiCl	50g	200 ml NaCl+NaOH	02 mois
(Arliguie and Hornain 2007)	Broyat du béton d<2.5 mm	Séchage à HR=9% Solution saturée de NaOH	100g	400 ml NaCl+NaOH	02 mois
(Luping and Nilsson 1993)	Broyat du béton 0.25 <d<2.5 mm	Séchage à HR=11% solution saturé de LiCl	25g	NaCl	02 semaines
(Beaudoin, Ramachandran et al. 1990)	C-S-H	/	0.5 ou 1 g	CaCl ₂ 30 ml (centrifuge)	2 jours
(Jensen, Korzen et al. 2000)	Pâte du ciment 0.25 <d<2.5 mm	Séchage à HR= 4%	8 g	10g de solution de NaCl	/

Comme conclusion, la méthode de détermination des interactions par l'utilisation d'un matériau non remanié est plus intéressante que celle du broyat, parce qu'elle représente le phénomène réel et elle ne néglige pas l'effet de la microstructure sur les interactions. Elle nécessite une longue durée pour atteindre l'équilibre alors que l'avantage de la deuxième méthode est qu'elle donne des résultats au bout de quelques jours. Pour cette raison, l'utilisation du broyat du matériau est plus répandue pour quantifier la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire.

II.6.5 Les paramètres influents lors la fixation des ions chlore

La fixation des chlorures est un processus très complexe, elle peut être affectée par plusieurs facteurs :

II.6.5.1 L'influence du type du ciment

Le clinker présente des alcalins libérés progressivement au cours de l'hydratation du ciment, la teneur en alcalins dépend principalement du type du ciment utilisé ainsi que du degré d'hydratation des différents composants. Les ions alcalins peuvent être soit libres dans la solution porale, soit fixés sur les C-S-H. Leur teneur dans le matériau influe sa capacité de fixer les chlorures (Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain et al. 1991). Le **Tableau II-4** (Arya, Buenfeld et al. 1990) présente plusieurs types de ciment et leur composition chimique et minéralogique. Il expose aussi les résultats de fixation des chlorures sur des pâtes issues de

l'utilisation de ces ciments. Dans ce travail, les auteurs ont traité l'influence du type du ciment sur la fixation des chlorures. Les résultats obtenus ont permis à l'auteur de conclure d'une part que l'augmentation des alcalins dans la solution porale provoque une augmentation de la capacité de fixation des chlorures. Cette augmentation est due essentiellement à la diminution de la solubilité des sels de Friedel. Dans le *Tableau II-4*, nous remarquons que l'utilisation de 30% de cendres de combustion pulvérisées peut augmenter la capacité de fixation des chlorures contrairement à l'ajout de 10% de fumée de silice qui réduit clairement la fixation des chlorures.

Tableau II-4 : L'influence du type de ciment sur la fixation des chlorures (Arya, Buenfeld et al. 1990)

	OPC 1	OPC 2	SRPC	PFA	CGBS	CSF
Composition chimique						
CaO	65,2	64,2	64,5	2,20	39,6	0-0,3
SiO ₂	19,2	20,4	20,5	49,6	36,5	94-98
Al ₂ O ₃	5,10	5,00	3,60	30,9	11,2	0,1-0,4
Fe ₂ O ₃	3,10	2,10	5,90	9,70	0,87	0,02-0,15
MgO	1,10	2,00	1,05	1,30	8,17	0,2-0,9
Mn ₂ O ₃	0,04	*	-	*	0,75	*
TiO ₂	0,28	*	-	1,00	0,47	0,001-0,02
Na ₂ O	0,14	0,15	0,18	0,90	0,37	0,1-0,4
K ₂ O	0,64	1,20	0,47	4,00	0,64	0,2-0,7
SO ₃	3,00	2,60	2,39	0,85	0,3	-
S ²	-	*	-	-	1,43	-
C	-	*	-	-	0,05	0,2-1,3
CaO libre	0,80	1,10	-	-	0,07	-
LOI (loss on ignition)	1,50	1,70	0,80	4,1	2,15	0,8-1,8
Composition minéralogique						
C ₃ S	55,2	58,0	65,8			
C ₂ S	14,8	14,8	9,7			
C ₃ A	9,9	9,7	-			
C ₄ AF	9,7	6,4	17,9			
Pâtes de ciment immergées dans une solution de NaCl (20 g/l) durant 28 jours						
Chlorures libres (% ciment)	0,831	0,811	0,885	0,818	0,830	0,684
Chlorures totaux (% ciment)	1,635	1,779	1,659	1,887	1,750	1,265
Chlorures liés (% ciment)	0,804	0,968	0,774	1,069	0,920	0,581
Liés/totaux (%)	50	54	47	57	53	46

Avec : OPC, PFA, GGBS, CSF, SRPC et ‘*’ désignent respectivement : ciment portland ordinaire, ciment avec un ajout de 30% des cendres de combustion pulvérisées, ciment avec un ajout de 70% du laitier granulaire du haut fourneau, ciment avec un ajout de 10% de la fumée de silice, ciment portland résistant aux sulfates et non mesuré.

(Byfors, Hansson et al. 1986) ont aussi utilisé 10 % de la fumée de silice, par une analyse de la solution porale, l'évaluation de la capacité de fixation des chlorures a montré que la fumée de silice offre une capacité de fixation plus importante suite à la grande surface spécifique des gels. En plus, l'auteur a jugé que le matériau est en sécurité vis-à-vis de la corrosion puisque le pH de la solution est de l'ordre de 13.

Toujours dans le *Tableau II-4*, l'auteur a constaté que la fixation des chlorures est fortement liée à la teneur en aluminat de calcium C_3A qui est aussi confirmé par (Kim, Kim et al. 2016)(voir *Figure II-14*) où les pâtes de ciment présentant une teneur en aluminat plus grande ont un pouvoir plus important pour fixer les chlorures (Hussain and Rasheeduzzafar 1993). Les sels de Friedel qui se forment dans les ciments ont une teneur en C_3A importante, mais aussi les monochloro-ferrites peuvent se former dans un ciment pauvre en C_3A et riche en C_4AF .

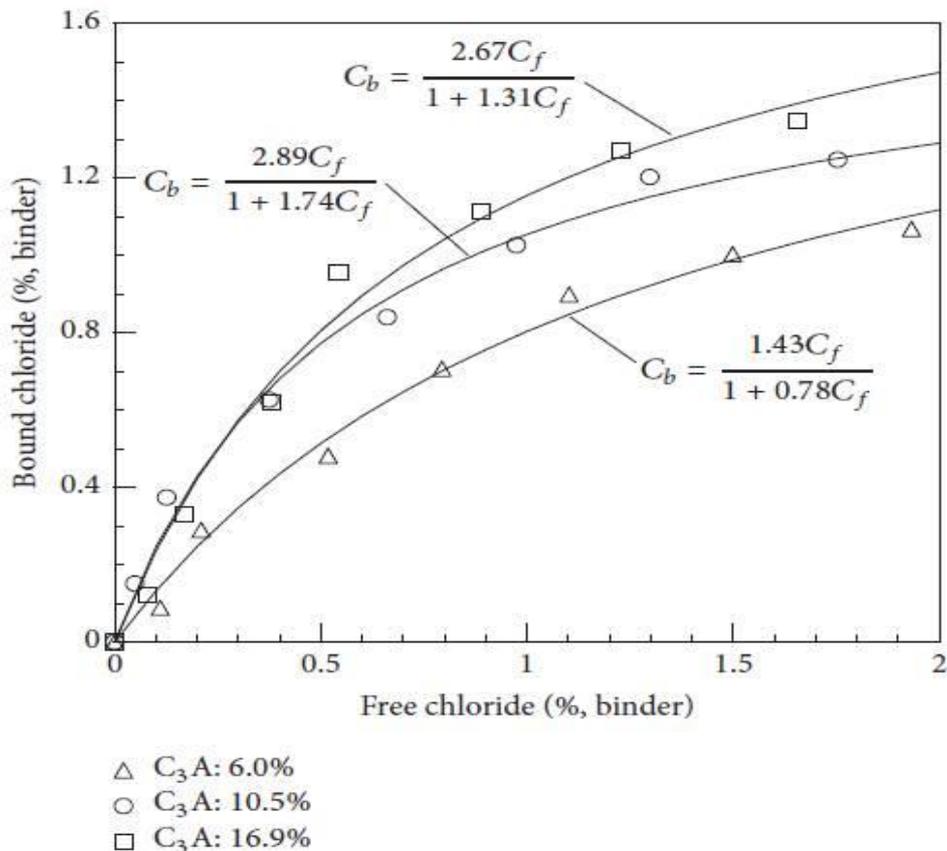


Figure II-14 : L'influence de la teneur en C_3A sur la capacité de fixation des chlorures (Kim, Kim et al. 2016).

II.6.5.2 L'influence du rapport E/C

L'augmentation du rapport E/C provoque une diminution de la fixation des chlorures comme il est présenté dans le *Tableau II-5* (Arya, Buenfeld et al. 1990).

Tableau II-5: Effet du rapport E/C sur la fixation des chlorures pour une pâte de ciment immergée dans une solution de NaCl (20g/l) durant 28 jours (Arya, Buenfeld et al. 1990).

<i>Teneur en Cl (% du ciment)</i>	<i>E/C =0,4</i>	<i>E/C =0,5</i>	<i>E/C =0,6</i>
<i>Libre</i>	0,606	0,831	0,975
<i>Total</i>	1,434	1,635	1,821
<i>Fixé</i>	0,828	0,804	0,846
<i>Fixé/total (%)</i>	58	50	46

II.6.5.3 L'influence de la Température

L'augmentation de la température conduit à une forte fixation des chlorures vu que la température élevée favorise la cinétique des réactions chimiques (Arya, Buenfeld et al. 1990). Par contre, (Roberts 1962) a constaté que l'augmentation de la température provoque une augmentation des chlorures libres dans la solution porale du matériau. Il est bien en accord avec (Hussain and Rasheeduzzafar 1993). En effet, à des températures élevées les sels de Friedel peuvent se décomposer dans la solution interstitielle qui augmente la concentration des chlorures dans la solution porale. Une variation de la température entre 21°C et 35° C n'a pas une influence significative sur les isothermes de fixation des chlorures comme il est montré dans la *Figure II-15* (Nguyen 2006).

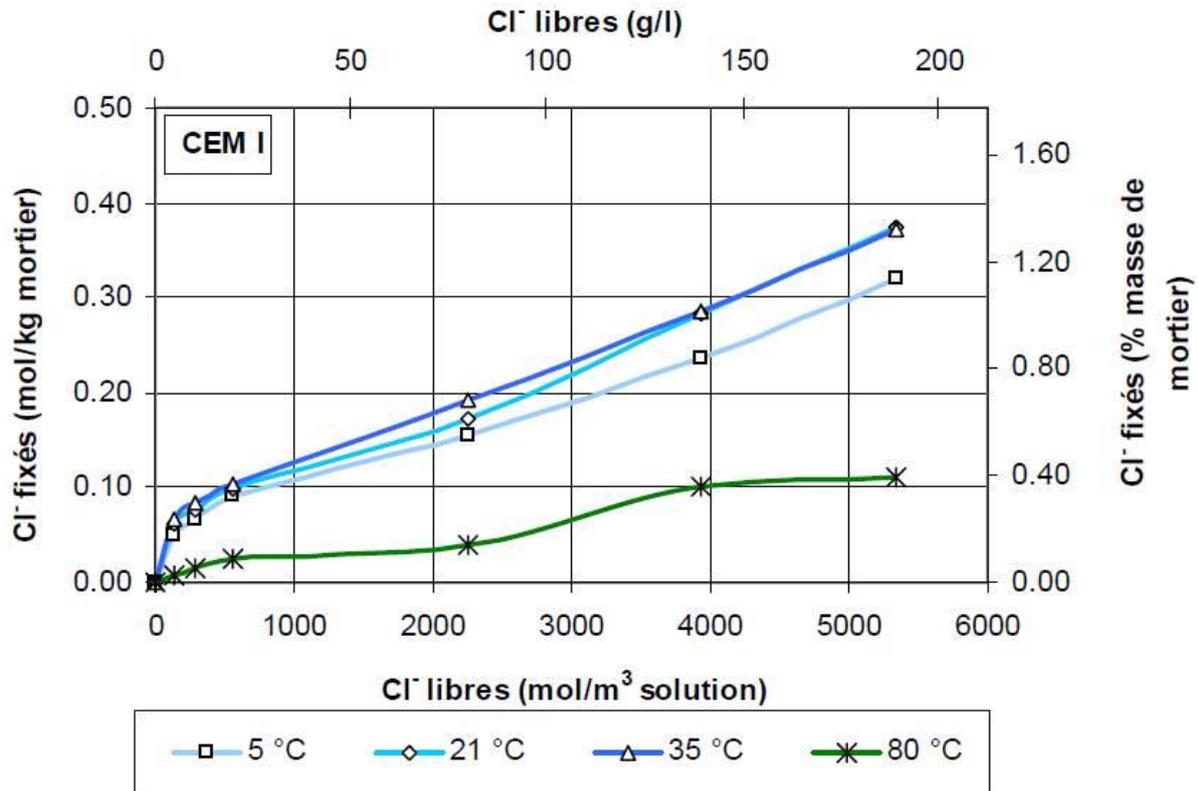


Figure II-15 : L'influence de la température sur les isothermes de fixation des chlorures dans un mortier de CEM I avec une concentration de 190g/l (Nguyen 2006) .

II.6.5.4 L'influence des sulfates

La présence des sulfates dans le béton réduit sa capacité de fixation suite aux réactions qui peuvent se produire entre les aluminates et les sulfates pour former un complexe sulfoaluminate de calcium, ce qui ne donne pas le temps aux chlorures de se fixer sur la matrice cimentaire.

II.6.5.5 L'influence du cation associé au chlore

Selon les travaux rencontrés dans la littérature, la fixation des chlorures dépend du cation associé à l'ion chlore Cl^- . Elle est plus importante dans le cas de l'utilisation de CaCl_2 par rapport à l'utilisation de NaCl (Arya, Buenfeld et al. 1990; Suryavanshi, Scantlebury et al. 1996).

II.6.5.6 L'influence de l'âge du béton

L'âge du matériau peut également influencer les interactions chlorures/matrice cimentaire. En réalité, le béton est un matériau évolutif du fait de sa nature cimentaire, ses propriétés de transport peuvent différer en fonction de la durée de la cure qui lui est imposée. (Arya, Buenfeld et al. 1990; Suryavanshi, Scantlebury et al. 1996).

II.6.5.7 L'influence de l'état de saturation

Les travaux traitant l'influence de l'état de saturation sur la fixation des chlorures sont rares bien que le transport des chlorures en milieu non saturé a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Quoique les auteurs (*de Vera, Climent et al. 2007*) dans l'interprétation des profils *Figure II-16* ont évoqué l'influence de la concentration des ions chlore sur leur fixation, néanmoins, nous voyons clairement que même l'état de saturation influe aussi la fixation suite à l'écart enregistré entre les profils des chlorures libres et ceux des chlorures fixés, qui varie en fonction de l'humidité relative. Cet écart est plus important lorsque l'humidité relative diminue.

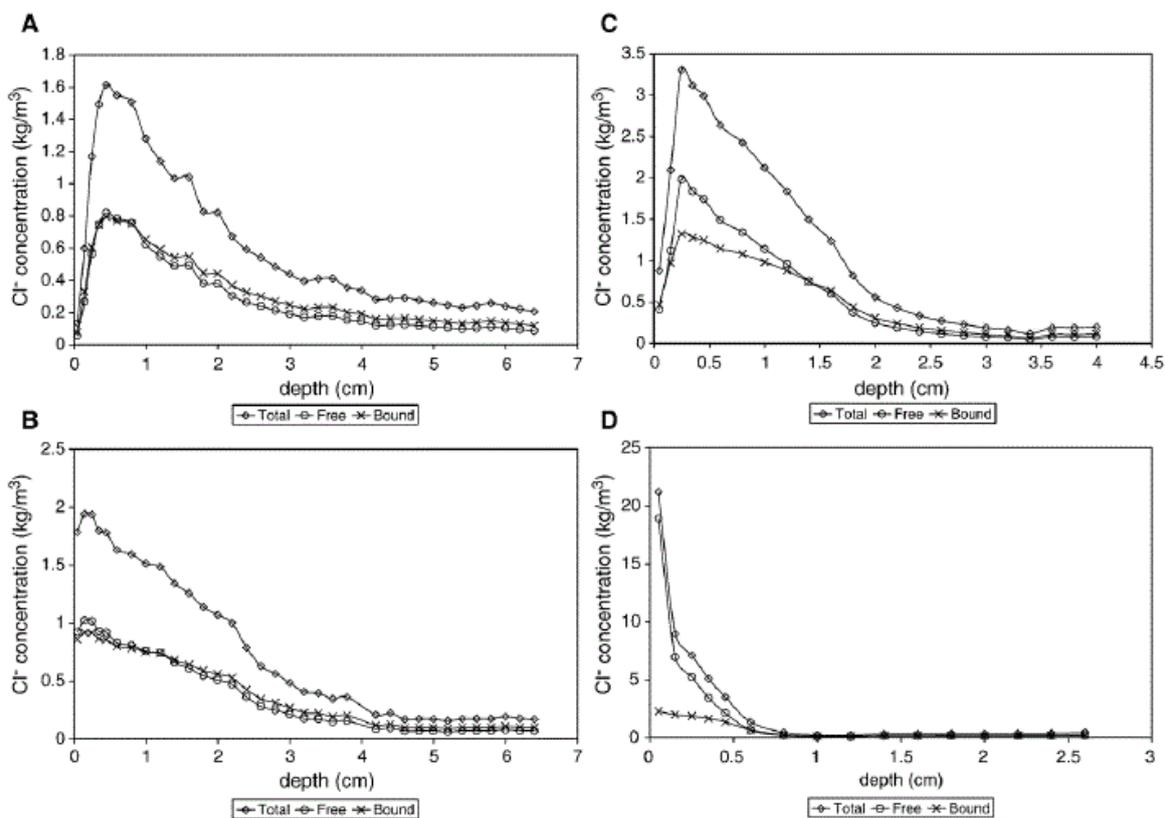


Figure II-16 : Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et liés A : HR > 95% (1 an), B : HR 86% (3 ans), C : HR 75% (3 ans) D : HR 54% (3 ans)

II.7 Les paramètres influents lors de la pénétration des ions chlorures

II.7.1 L'influence du ciment

Tous les bétons modernes dans leur composition contiennent des additions telles que la pouzzolane, les cendres volantes, la fumée de silice et/ou les laitiers, pour améliorer certaines caractéristiques. Plusieurs recherches ont été élaborées pour savoir l'influence de ces additions sur la pénétration des ions chlorures.

La pénétration des chlorures dépend fortement du type du ciment utilisé ; l'auteur dans le travail (*Page, Short et al. 1981*) a signalé que l'utilisation de 65% de laitier granulaire de haut fourneau, et de 30% de cendres de combustion pulvérisées dans les pâtes du ciment donnent respectivement les coefficients de diffusion effectifs de l'ordre de 4,1 et $14,7(\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s})$ par contre l'utilisation d'un ciment ordinaire portland sans addition montre un coefficient de diffusion de l'ordre de $44,7(\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s})$, qui est très élevé par rapport aux deux premiers. Ce résultat a été aussi confirmé par (*Frey, Balogh et al. 1994*) pour différents pourcentages d'additions. Les bétons à haute résistance aux sulfates présentent un taux de pénétration des chlorures plus important qu'un béton ordinaire (*Al-Khaja 1997*). En effet, La présence d'une faible teneur en aluminates à savoir C_3A et C_4AF conduit à une augmentation de la pénétration des ions chlorures (voir *Figure II-17*). En plus, l'augmentation de la teneur en C_3A influe la distribution des pores et réduit la fraction des pores larges (*Kim, Kim et al. 2016*), alors que généralement, les chlorures préfèrent pénétrer dans le matériau via les gros pores.

Le laitier granulaire de haut fourneau et les cendres de combustion pulvérisées additionnés ont un effet considérable sur la durée de vie des ouvrages, vu que les bétons dans ces additions peuvent développer à long terme un coefficient de diffusion moins important qu'un béton de ciment portland tel qu'il est montré dans le *Tableau II-6*.

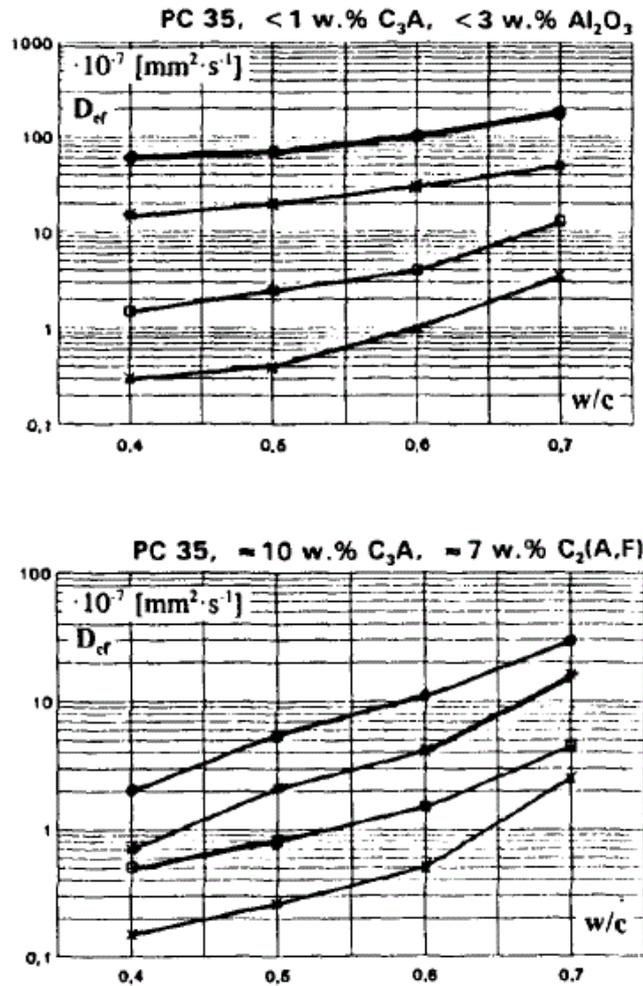


Figure II-17 : L'influence de la teneur en aluminates sur le coefficient de diffusion du béton (Frey, Balogh et al. 1994)

Tableau II-6: Coefficient de diffusion du béton ($D_a \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}^2$) (Thomas and Bamforth 1999)

	Ciment portland	Cendres volantes	Laitier
6 mois	9,50	4,30	7,50
1 an	3,00	2,00	2,90
2 ans	7,60	1,90	1,90
3 ans	5,60	1,10	0,99
6 ans	10,0	0,81	1,00
8 ans	8,70	0,59	0,63

Pour comparer la pénétration des chlorures dans différentes conditions, la meilleure méthode est de comparer les profils de concentrations des chlorures au lieu des coefficients de

diffusion. Afin d'étudier l'effet du ciment sur la pénétration des chlorures, (*Buenfeld and Okundi 1998*) ont confectionné des bétons en variant le dosage du ciment de 300 à 450 Kg/m³. Trois types de béton ont été utilisés : ordinaire en ciment portland (OPC), avec 40% des cendres volantes et (PFA) avec 75% de laitier de haut fourneau (GGBS). Après une cure de deux mois, les échantillons ont été immergés dans l'eau du robinet. Après 48 heures, les échantillons ont été plongés à nouveau dans une solution de NaCl d'une concentration de 5M à 40°C durant 84 jours. Une section centrale d'un diamètre de 50 mm a été grignotée toutes les 1 mm en profondeur. Les chlorures totaux sont extraits par l'acide nitrique. La teneur en chlorures est déterminée par la titration potentiométrique. La *Figure II-18* illustre les profils de concentration des chlorures pour les différents bétons et les différents dosages en ciment.

Les résultats ont montré clairement que les chlorures dans un béton ordinaire pénètrent plus profondément que dans un béton avec ajouts ; les bétons contenant 75% GGBS donnent une teneur en chlorures négligeable à une profondeur de 1 cm, tandis que les bétons ordinaires enregistrent une teneur en chlorures supérieur à 0,3 % de la masse du béton. Aussi, il est évident que l'augmentation du dosage en ciment provoque une augmentation de la teneur en chlorures.

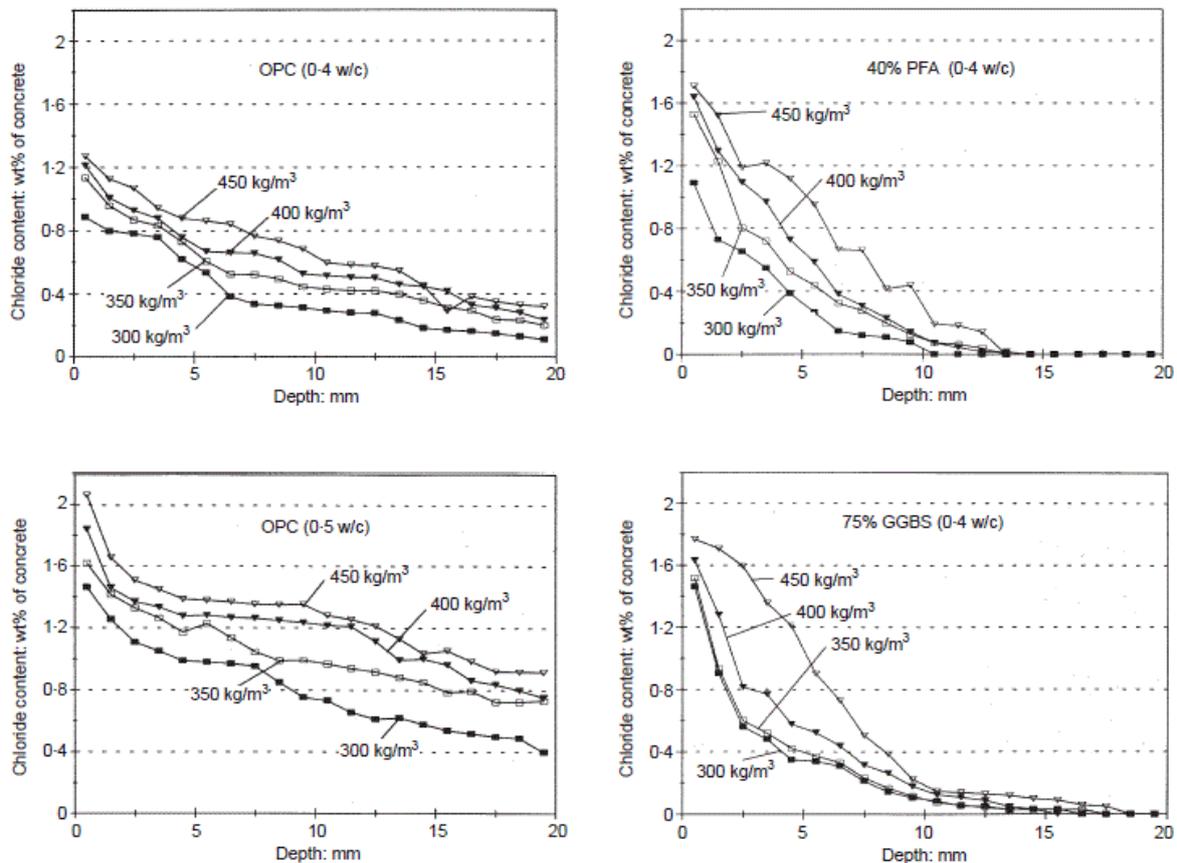


Figure II-18 : Les profils de concentrations des chlorures en fonction des additions et de la teneur en ciment (Buenfeld and Okundi 1998)

II.7.2 L'influence de la température sur le transfert des chlorures

Les hautes températures engendrent un taux de pénétration plus élevé que les températures ambiantes (Al-Khaja 1997; Nguyen 2006). Dans la *Figure II-19*, l'écart entre les profils de concentrations des chlorures pour les deux températures de 20°C et 45°C est considérable. Le *Tableau II-7* présente des coefficients de diffusion en fonction des températures. Nous remarquons que le coefficient de diffusion est quatre fois plus important lorsque la température varie d'une température ambiante à une température de 44°C.

La pénétration des chlorures est importante pour les températures élevées et cela peut être expliqué par l'augmentation de la porosité et la connectivité du réseau poreux à la fois suite à la possibilité de la décomposition des hydrates dans les températures élevées. Aussi, la fixation des chlorures à haute température est moindre, par conséquent la concentration des chlorures libres est plus importante donc une propagation plus profonde des chlorures.

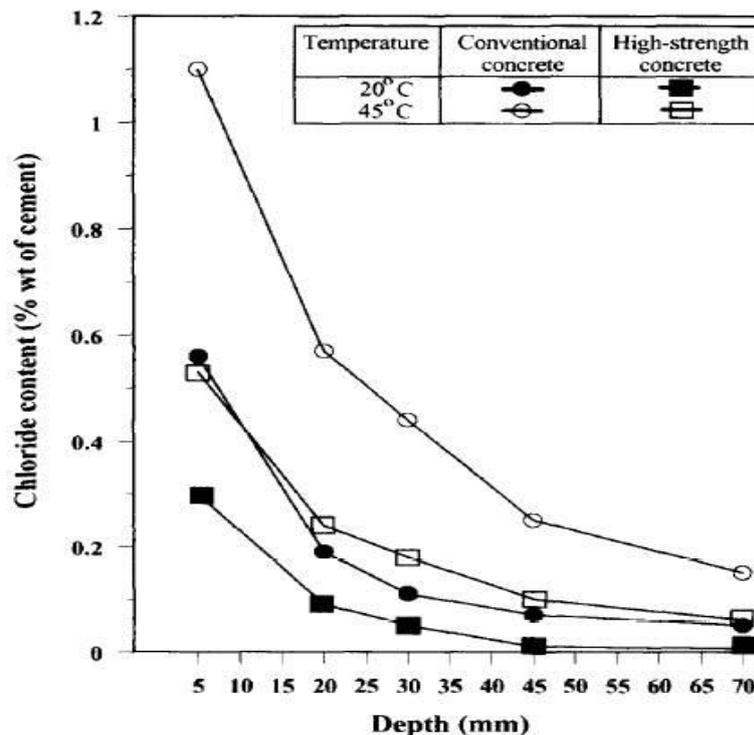


Figure II-19 : Influence de la température sur la pénétration des ions chlorures (Al-Khaja 1997)

Tableau II-7 : Influence de la température sur le coefficient de diffusion (Page, Short et al. 1981)

Température °C	7	14.5	25	35	44
D *10 ⁻⁹ cm ² /s	11,06	12,70	26,00	44,70	84,00

II.7.3 L'influence de la carbonatation

La carbonatation du béton résulte de la réaction entre le dioxyde de carbone (CO_2) trouvé dans l'air libre et les alcalins du matériau cimentaire. La carbonatation du béton peut ralentir la pénétration des ions chlore. La *Figure II-20* (Ye, Jin et al. 2016) montre l'influence de la carbonatation sur le taux de pénétration des ions chlore, qui est légèrement significative pour un béton ordinaire.

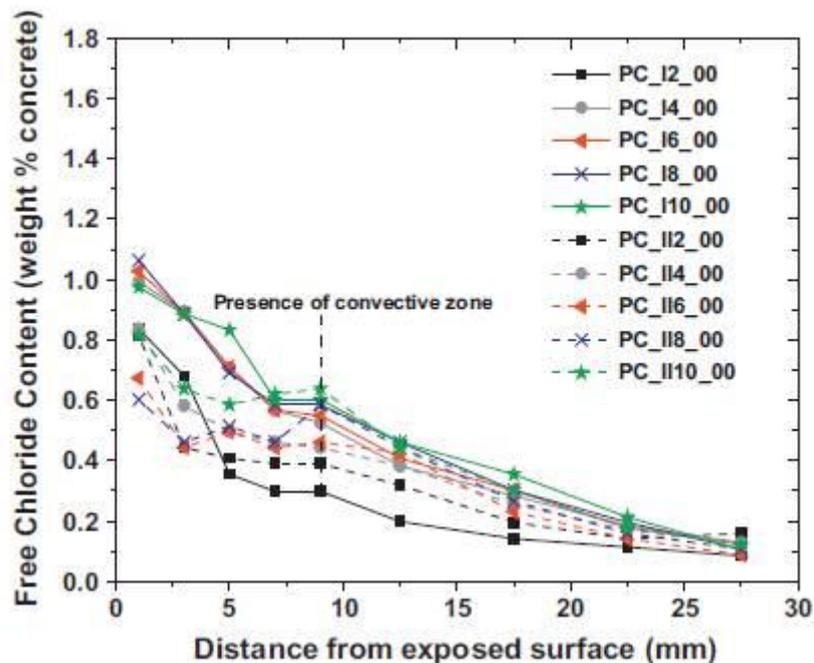


Figure II-20 : L'influence de la carbonatation sur la pénétration des chlorures (Ye, Jin et al. 2016)(I : condition normale, II : exposé à la carbonatation, le chiffre indique le nombre des cycles).

II.7.4 Les bétons exposés aux cycles de séchage / mouillage

Les cycles de séchage/mouillage présentent des conditions non favorables pour les structures en béton armé exposées à l'environnement marin (Hong and Hooton 1999; Gang, Yun-pan et al. 2015), ils provoquent une accélération de la pénétration des ions chlorures. (Chang, Mu et al. 2017) a comparé la pénétration de chlorures dans un matériau immergé à un autre soumis aux cycles de séchage/mouillage, les résultats présentés dans la *Figure II-21* ont montré qu'il y a un décalage important entre les deux cas où la teneur en chlorures dans le cas des cycles est plus importante que l'immersion.

Le profil de concentrations des chlorures enregistré généralement dans son évolution deux parties. Dans la première qui est au voisinage de la surface, la teneur en chlorure augmente en fonction de la profondeur pour atteindre une teneur en chlorures maximal (voir *Figure II-22*) à certaine profondeur, elle est appelée zone de convection. Puis, la teneur en chlorure commence à chuter dans la deuxième partie de la courbe. Ce type de profil est généralement

rencontré dans le cas du matériau non saturé (*Arliquis and Hornain 2007*). La première raison de la présence de la zone de convection est que l'influence de l'humidité est toujours au voisinage de la surface. Généralement dans la majorité des travaux de recherche, la profondeur de cette zone varie entre 5 et 15 mm. La présence de cette zone reste toujours non maîtrisée, elle peut être due à la carbonatation (*Ye, Jin et al. 2016*), à l'adsorption capillaire, et aussi l'effet de peau. Ce dernier a été étudié par (*Andrade, Díez et al. 1997*) où l'auteur a décomposé le matériau en deux couches ; la peau et la masse, chaque couche a un coefficient de diffusion.

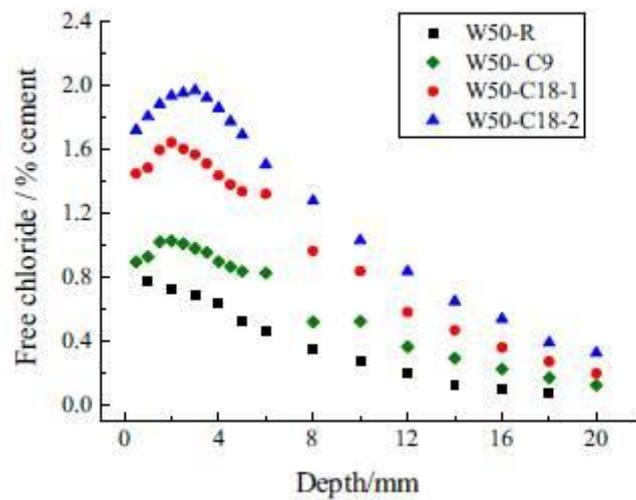


Figure II-21 : Profils de teneur en chlorures pour des pâtes de ciment pour E/C 0.5, R : immergé, C : cycle. (*Chang, Mu et al. 2017*)

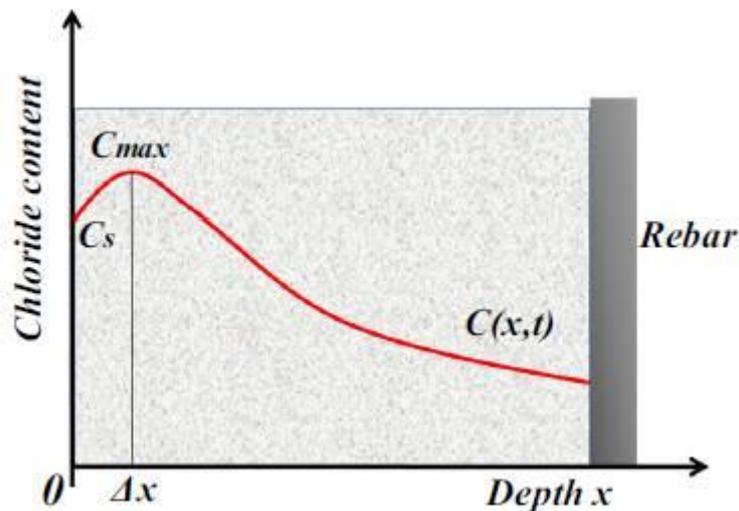


Figure II-22 : Profil type de concentration des chlorures pour un matériau cimentaire non saturé (*Chang, Mu et al. 2017*)

II.8 La relation entre le temps et le taux de pénétration des chlorures

La pénétration des ions chlorures est un promoteur de dégradations des structures en béton armé. Ces dégradations peuvent apparaître à un âge prématuré, par conséquent, la mise en œuvre d'un budget d'entretien et de maintenance. Devant cette situation, il est important d'estimer la pénétration des chlorures et plus précisément le temps nécessaire pour que les chlorures atteignent l'armature avec une concentration critique qui déclenche la corrosion. Le taux de pénétration des chlorures diminue dans le temps (*Buenfeld and Newman 1987; Xi and Bazant 1999*). Cette diminution est liée au processus d'hydratation qui continue, aux réactions pouzzolaniques et aussi à la précipitation des sels insolubles. Les auteurs (*Mangat and Gurusamy 1987*) ont déterminé le coefficient de diffusion des échantillons exposés aux cycles séchage/ humidification, ils ont enregistré les coefficients de diffusion suivants 6.13, 3.9 et $2.8(\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}^2)$ respectivement pour 150, 300 et 2000 cycles. La relation entre le coefficient de diffusion et le temps peut être exprimée par une relation exponentielle telle qu'elle est présentée dans la *Figure II-23*, aussi par une relation puissance (*Mangat and Molloy 1994*).

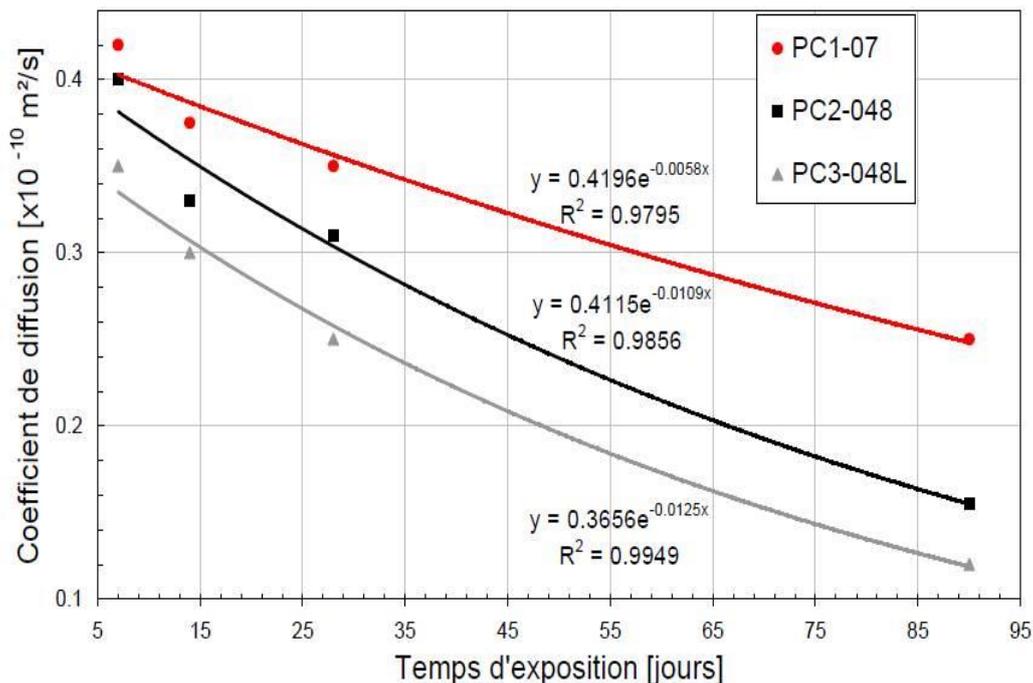


Figure II-23 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Ben Fraj 2009)

Même les travaux de modélisation traitent l'effet du temps sur le coefficient de diffusion ; la *Figure II-24* regroupe l'effet de l'état de saturation et du temps sur la pénétration des chlorures. Les remarques relatives à l'influence du temps sur la pénétration confirment les mêmes constatations relatives précédemment. La pénétration des chlorures est plus importante dans les milieux partiellement saturés.

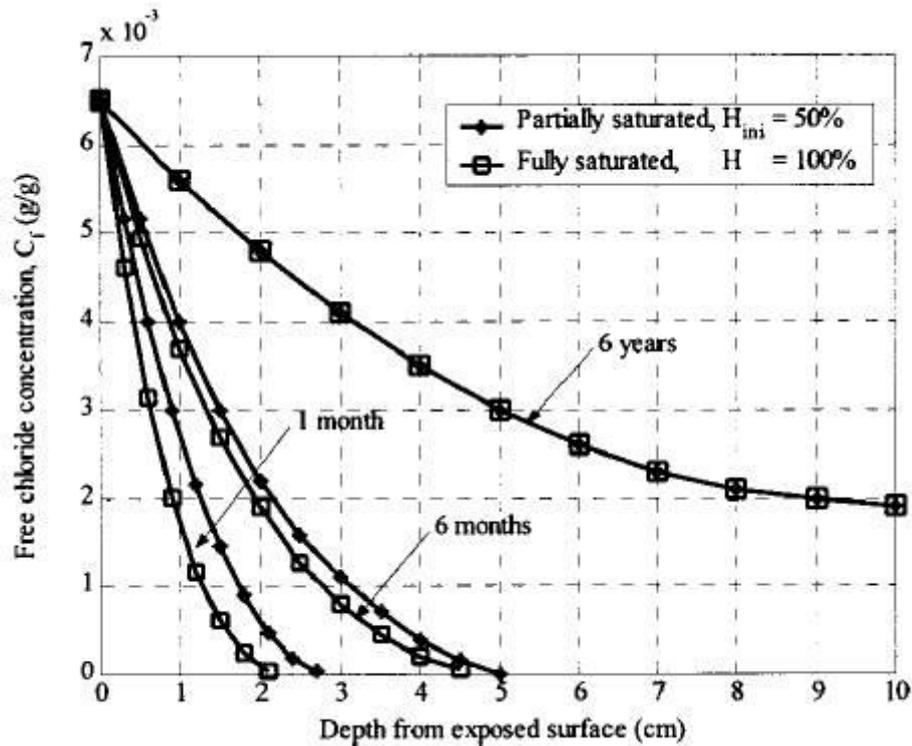


Figure II-24 : Influence du temps et de l'état hydrique sur la concentration des chlorures libres (Ababneh, Benboudjema et al. 2003)

II.9 Détermination du front de pénétration des chlorures par la méthode colorimétrique

Cette méthode est basée essentiellement sur l'aspect visuel, plusieurs méthodes peuvent être utilisées nous citons :

II.9.1 La procédure de Maultzsh

Pour réaliser cet essai, deux solutions sont nécessaires ; le réactif qui est le nitrate d'argent (concentration de 0,1 M et de pH entre 3-5) et une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 (concentration 5%). L'essai consiste à pulvériser la section transversale du béton issue du fendage par le nitrate d'argent. Une réaction entre les chlorures libres et le réactif sera marquée par l'apparition d'une couleur jaune claire ou grise claire suite à la formation des chlorures d'argent. Puis, la solution de Chromate de potassium est ajoutée sur la section. L'échantillon est exposé au séchage naturel ; après une heure la section contaminée par les chlorures porte une couleur jaune alors que la section neutre prend une couleur marron rouge (Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007)

II.9.2 La procédure de Collepari

C'est le même principe mais cette fois-ci, la Fluorescéine (1 g/l dans un alcool éthylique de 70%) est utilisée au lieu du chromate de potassium. La fluorescéine est pulvérisée sur la

section fendue, puis dans un deuxième temps, le réacteur AgNO_3 d'une concentration de 0,1 M. Après la réaction, la zone contaminée prend une couleur rose foncée alors que la zone exempte de chlorures prend une couleur noire (*Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007*).

II.9.3 L'utilisation de AgNO_3

Le AgNO_3 peut être aussi utilisé seul pour détecter le front de pénétration des chlorures. Vu que la détermination des profils de concentration des chlorures par grignotage est fatigante et prend beaucoup de temps, l'auteur (*Fabien 2012*) dans son travail de recherche a utilisé cette méthode qui consiste dans une première étape à casser le matériau en deux parties par fendage et utiliser le AgNO_3 comme réactif pour déterminer le front de propagation des chlorures. Ce front sépare une zone blanche contaminée par les chlorures d'une autre zone brune saine, comme il est montré dans la *Figure II-25*.

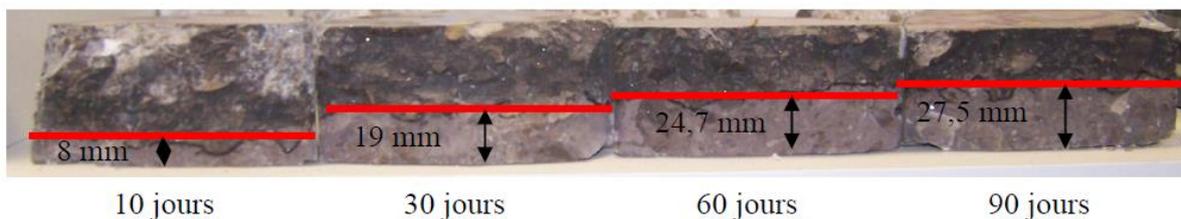


Figure II-25 : Le front de propagation des chlorures obtenu par colorimétrie (Fabien 2012)

Après analyse des résultats et comparaison avec des profils obtenus par grignotage du matériau, l'auteur a constaté que cette méthode n'est pas assez sécuritaire et les résultats ne sont pas probants.

II.10 Conclusion

Le chapitre 2 a présenté une revue de la littérature autour du transfert des chlorures. Nous avons abordé dans un premier temps le transfert des chlorures dans les deux milieux ; saturé et partiellement saturé. Nous avons ensuite présenté les paramètres du transport des chlorures à savoir le coefficient de diffusion et le taux de fixation. Nous avons dans un troisième temps décrit l'influence de quelques facteurs pertinents sur le taux de pénétration des chlorures.

Ce chapitre permet de tirer différentes conclusions :

- ✓ Le transport des chlorures en milieu saturé se fait sous gradient de concentration, il peut être quantifié par un coefficient de diffusion. Ce dernier peut être déterminé soit par un essai de diffusion ou de migration. L'utilisation d'un champ électrique peut réduire le temps de diffusion.

- ✓ Le transfert des chlorures en milieu non saturé est un phénomène complexe, vu qu'à ce jour il n'y a pas un protocole expérimental fiable et validé pour quantifier le taux de

pénétration des ions chlore. En plus en milieu non saturé, en variant l'état de saturation, le mécanisme de transport change suite au partage du réseau poreux entre deux fluides.

✓ La pénétration des ions chlore à l'intérieur du réseau poreux peut être source de déséquilibre dans le matériau vu que la matrice cimentaire et plus précisément les hydrates ne sont pas inertes en présence des chlorures. Il est possible même de former de nouveaux produits.

✓ Les chlorures dans le matériau béton peuvent se trouver sous deux formes : libres dans la solution interstitielle et attachés sur la matrice cimentaire. Les points expérimentaux issus de l'utilisation de l'une des méthodes de détermination des isothermes de fixation des chlorures peuvent être ajustés par des équations dont les plus connues sont Langmuir et Freundlich, pour évaluer la capacité du matériau à fixer les chlorures.

✓ La forte teneur en aluminates peut réduire la pénétration des ions chlorures, en conclusion les ciments composés présentent une meilleure résistance aux transferts des chlorures.

La partie bibliographique qui a fait l'objet de deux chapitres nous a permis d'orienter notre travail expérimental en prenant en considération toutes les remarques, les analyses et aussi toutes les recommandations issues de cette partie afin d'atteindre l'objectif principal de ce travail de thèse.

Partie II : Programme Expérimental et Résultats

Cette partie répond aux objectifs principaux de ce travail de thèse, c'est-à-dire étudier l'influence de l'état hydrique sur la pénétration des ions chlore à savoir le coefficient de transport des chlorures et la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire. Elle sert à exposer le programme expérimental utilisé dans un troisième chapitre en décrivant les méthodes, les matériels et les matériaux utilisés. Le quatrième chapitre est dédié aux différents résultats obtenus accompagnés par des analyses et des interprétations.

CHAPITRE III : Programme expérimental

III.1 Introduction

Le travail expérimental effectué a pour but d'évaluer la variation des paramètres de transfert des chlorures et de l'humidité dans un matériau cimentaire à la suite de la variation de l'état hydrique du matériau.

Ce chapitre présente tout le programme expérimental réalisé au laboratoire. Il comprend : une description du béton employé ainsi que les matériaux qui le constituent, les différents essais nécessaires pour l'identification de notre béton, la méthode de préconditionnement, le protocole expérimental permettant de mesurer la concentration des ions chlore dans le béton et le travail expérimental qui nous a permis d'évaluer les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau et d'interaction chlorures/matrice cimentaire.

III.2 Les matériaux utilisés

Dans le cadre de ce travail expérimental, un seul type de béton a été utilisé afin de limiter les paramètres étudiés. Par contre, nous avons varié deux paramètres ; l'état de saturation du matériau et le temps d'exposition aux chlorures. Notre béton est un béton ordinaire (*BOUKLI HACENE 2009*) qui a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le laboratoire EOLE.

III.2.1 Ciment

Le ciment utilisé dans ce travail expérimental est du type CEM II/A-P 42.5N dont la composition chimique est présentée dans le *Tableau III-1*. Le ciment utilisé porte une identification commerciale **CPJ A**, venu de l'usine de la région de Beni Saf, la wilaya d'Ain Temouchent. Ce ciment est de nature Pouzzolanique.

Le *Tableau III-2* présente la répartition des quatre composants du ciment à savoir : le Silicate Bicalcique **C₂S**, Silicate Tricalcique **C₃S**, Aluminate Tricalcique **C₃A** et Aluminoferrite Tétracalcique **C₄AF**.

Tableau III-1 : Composition chimique du ciment

Composants	% (par poids)
CaO	59.45
SiO ₂	22.17
Al ₂ O ₃	6.18
SO ₃	3.63
Fe ₂ O ₃	3.62
MgO	1.05
K ₂ O	0.49
TiO ₂	0.43
Na ₂ O	0.19
P ₂ O ₅	0.18
Cl	0.004
Perte au feu	2.62
Densité	3.15
Surface spécifique (m ² /kg)	359.7

Tableau III-2: La composition minéralogique du ciment

Composition	C ₂ S+C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
%	83.01	2.88	14.11

III.2.2 Granulats

Nous avons utilisé un squelette granulaire composé d'un sable de fraction 0/4, et trois fractions de graviers qui sont respectivement 3/8, 8/16 et 16/25 de nature calcaire, venus de la carrière de Sid El Abdelli, la wilaya de Tlemcen. Les masses volumiques sont présentées dans le *Tableau III-3*.

Avant toute utilisation, nous avons procédé au séchage des granulats dans une étuve à une température de 105°C afin d'éliminer l'eau contenue dans les granulats, pour qu'il n'y ait pas une influence sur le rapport E/C. Nous avons aussi laissé les granulats refroidir avant leur utilisation.

Tableau III-3 : Les masses volumiques des granulats utilisés

Granulats	La masse volumique (kg/m³)
Sable 0/4	1583.46
Gravier 3/8	1378.66
Gravier 8/16	1333.30
Gravier 16/25	1316.66

Dans les tableaux (*Tableau III-4* et *Tableau III-5*), nous avons présenté les résultats de quelques essais caractéristiques réalisés sur les granulats utilisés pour une bonne identification de chaque matériau utilisé dans la fabrication de notre béton.

Tableau III-4 : Essais sur les graviers

Désignations	U	3/8	8/15	15/25
Coefficient d'aplatissement	%	06	07	08
Essai Micro Deval Humide	%	16.20	14.80	13.60
Essai de propreté	%	4.19	1.78	0.78
Essai Los Angeles	%	25.86	25.62	25.30
Granulométrie refus à D	%	04	03	05
Passant à d	%	11	07	11
Teneur en Carbonate CaCO₃	%	67.26	66.70	65.25
Teneur en sulfate SO₄	%	0	0	0
Teneur en Chlorure Cl	%	0.142	0.142	0.160
Coefficient d'absorption	%	1.2	0.85	0.09

Tableau III-5 : Essais sur le sable 0/4

Désignations	U	0/4
Equivalent sable	%	75.58
Teneur en fines	%	12
MDF		3.10
Valeur de bleu MB	%	0.75
Teneur en Carbonate CaCO₃	%	52.11
Teneur en sulfate SO₄	%	0
Teneur en Chlorure Cl	%	0.0107

III.3 La composition du béton et sa maturation

Le béton utilisé est un béton ordinaire avec un rapport E/C égal à 0.50, dont la composition est présentée dans le *Tableau III-6*.

Tableau III-6 : La composition du béton

Les constituants	Dosage (kg/m ³)
Ciment	350
Sable 0/4	660
Gravier 3/8	144
Gravier 8/16	432
Gravier 16/25	533
Eau	175

III.3.1 La confection du béton

Nous avons préparé des éprouvettes de béton par des gâchées d'environ 30 litres, c'est-à-dire une douzaine d'éprouvettes cylindriques de 11Øx22 cm. Nous avons coulé le béton dans des moules de nature métallique afin d'assurer une géométrie parfaite. Dans une première étape, nous avons introduit les composants dans le malaxeur (*Figure III-1*) ; les graviers par ordre décroissant de diamètre ; c'est-à-dire 16/25, 8/16 et 3/8 puis le ciment et le sable. Un malaxage à sec se fait en premier temps pendant une minute. Après, nous avons introduit l'eau progressivement au cours d'un deuxième malaxage de deux minutes. Les éprouvettes ont été mises en place par vibration à l'aide d'une table vibrante. Ensuite, elles ont été sujettes à un arasement.

Avant d'être démoulées, nous avons exposé les éprouvettes à une température de 20°C dans un environnement ambiant pendant 24 heures.



Figure III-1: Malaxeur du béton

III.3.2 La cure des bétons

L'étude bibliographique a révélé que les conditions de conservation des éprouvettes peuvent jouer un rôle important dans les résultats obtenus. A cet effet, nous avons pris en considération toutes les remarques et les recommandations pour qu'il n'y ait pas une influence de la durée de la cure sur les paramètres étudiés. Dans notre programme expérimental, toutes les éprouvettes de béton ont subi la même durée de cure. Elles ont été plongées trois mois dans l'eau à une température ambiante de 20°C, pour assurer d'une part une hydratation complète du ciment pouzzolanique, d'autre part, assurer qu'il n'y a pas une influence de l'âge du ciment sur les propriétés du transfert. Vu qu'au jeune âge et au cours de l'hydratation, les hydrates peuvent modifier la porosité et la connectivité des pores, qui empêche la pénétration des chlorures.

III.4 Le programme expérimental

La *Figure III-2* présente une schématisation des différents essais réalisés au cours de notre travail expérimental pour satisfaire tous les objectifs.

Dans une première étape, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques mécaniques et la porosité du béton qui présentent deux indicateurs de durabilité. Dans une deuxième phase, nous avons effectué des essais de transfert des chlorures sur des échantillons à différents degrés de saturation. En parallèle, des disques de béton ont été soumis à la saturation à l'aide de solutions salines saturées, pour atteindre l'humidité relative souhaitée dans le matériau. Les mêmes disques ont été aussi sujet au transfert des chlorures.

Vu l'importance du transfert de l'humidité dans le matériau poreux, nous avons aussi procédé à la détermination des isothermes d'adsorption d'humidité sur notre matériau en variant l'échelle de l'échantillon.

Les chlorures libres sont les plus nocifs pour la structure vis-à-vis de la corrosion des armatures, il est important de quantifier les isothermes d'interaction des chlorures. Dans ce travail expérimental, ces isothermes sont déterminées en utilisant deux méthodes.

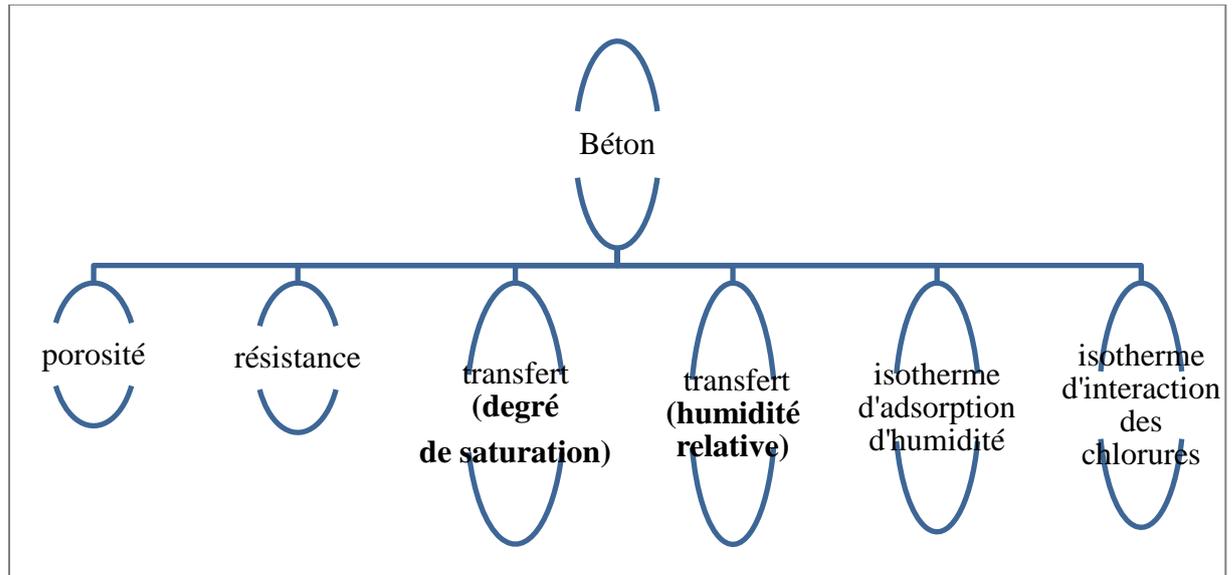


Figure III-2 : Schéma des différents essais

III.5 Porosité accessible à l'eau

La porosité ouverte est un indicateur de la durabilité des bétons. Le transfert dans le matériau se passe via sa porosité. A cet effet, il est important d'identifier ce paramètre. La mesure de la porosité ouverte d'un matériau peut être réalisée selon différentes méthodes : porosité accessible à l'eau, porosité accessible au mercure. Nous avons mesuré la porosité accessible à l'eau, P , par pesée hydrostatique sur des disques de béton ordinaire d'une dimension de $5\varnothing \times 11$ cm.

La porosité est calculée par la formule présentée dans l'équation (III-1):

$$p(\%) = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_{hyd}} * 100 \quad (III-1)$$

- M_d est la masse sèche du matériau ; elle est obtenue en séchant le matériau dans l'étuve à une température de 65°C jusqu'à la stabilisation de la masse, la stabilisation est reconnue lorsque la variation de la masse entre deux pesées espacées de 24 h ne dépasse pas les 0.05%.

- M_s est la masse de l'échantillon complètement saturé. Dans ce but, nous avons saturé les disques de béton en respectant les recommandations de l'AFPC-AFREM (*AFPC-AFREM 1997*) modifiée. Elle consiste à placer l'échantillon dans un dessiccateur fermé et étanche (*Figure III-3*). L'échantillon est mis en place sur un support perforé en céramique afin d'optimiser la surface de contact. Une fois le dessiccateur fermé, le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à vide ; le vide est maintenu pendant au moins 4 heures. La saturation se fait en deux étapes : nous avons introduit la solution basique (NaOH / KOH) de concentration

molaire 1g/l et 4.65 g/l respectivement jusqu'à mi-hauteur, ensuite, nous avons procédé à l'immersion totale de l'échantillon. La durée de chaque étape est de 24 heures.



Figure III-3: Dispositif de saturation

- M_{hyd} est la masse déterminée par la pesée hydrostatique de l'échantillon.

III.6 Caractéristiques mécaniques de béton

Nous avons déterminé la résistance mécanique du béton utilisé à l'âge de 28 jours et 90 jours. L'essai de l'écrasement est fait sur des éprouvettes cylindriques de dimension 160x32 mm. Il se fait après une opération de rectification à l'aide de la rectifieuse présentée dans la (*Figure III-4a*) afin d'assurer une surface uniforme, lisse et plane. L'essai de l'écrasement est fait par la machine universelle montrée dans la *Figure III-4b*.



Figure III-4 : (a): rectifieuse; (b) machine universelle

III.7 Transfert des chlorures (La première partie)

Nous nous sommes initialisés au transfert des chlorures en milieu non saturé dans cette première partie en préparant des échantillons à différents degrés de saturation, qui sont calculés à partir de la masse de l'eau contenue dans le réseau poreux.

III.7.1 Préparation des échantillons

Après la cure de trois mois, nous avons récupéré de chaque éprouvette trois disques d'épaisseur 50 mm à l'aide de la scie présentée dans la *Figure III-5a*. Le choix de l'épaisseur de 5 cm est venu pour représenter l'épaisseur de l'ancrage des constructions dans l'environnement marin.

Afin d'assurer un transfert unidirectionnel, nous avons utilisé la résine époxy exécutée en deux couches sur la face latérale de l'échantillon suivi par un séchage naturel (*Figure III-5b*).



Figure III-5: (a) la scie utilisée ; (b) les disques portant la résine

III.7.2 Préconditionnement des échantillons

Dans cette première partie, l'état hydrique du béton est défini par quatre degrés de saturation (30%, 45%, 70% et 90%). Pour obtenir ces degrés de saturation, nous sommes passé par plusieurs étapes :

- Nous avons procédé au séchage du matériau dans l'étuve à une température de 65°C pour obtenir la masse sèche (M_d),
- Nous avons saturé les échantillons pour obtenir la masse de l'échantillon saturé (M_s).
- Le degré de saturation DS présenté dans l'équation (III-2) est par définition :

$$DS = \frac{M_h - M_d}{M_s - M_d} \quad \text{(III-2)}$$

Avec M_h est la masse humide de l'échantillon.

– Après la détermination des paramètres clés, pour chaque degré de saturation, nous avons calculé la masse humide.

– Nous avons obtenu cette masse pour chaque échantillon après un séchage progressif et vérification de l'équilibre. Il s'agit d'une boucle fermée, c'est-à-dire nous avons séché progressivement le matériau toujours à une température de 65°C, puis nous avons conservé les échantillons dans des sacs fermés et étanches. Après une durée de 48 heures, nous avons vérifié la masse : s'il n'y a pas de variation de la masse, nous commençons l'essai, sinon la procédure est effectuée de nouveau. La *Figure III-6* montre les étapes de saturation des échantillons.

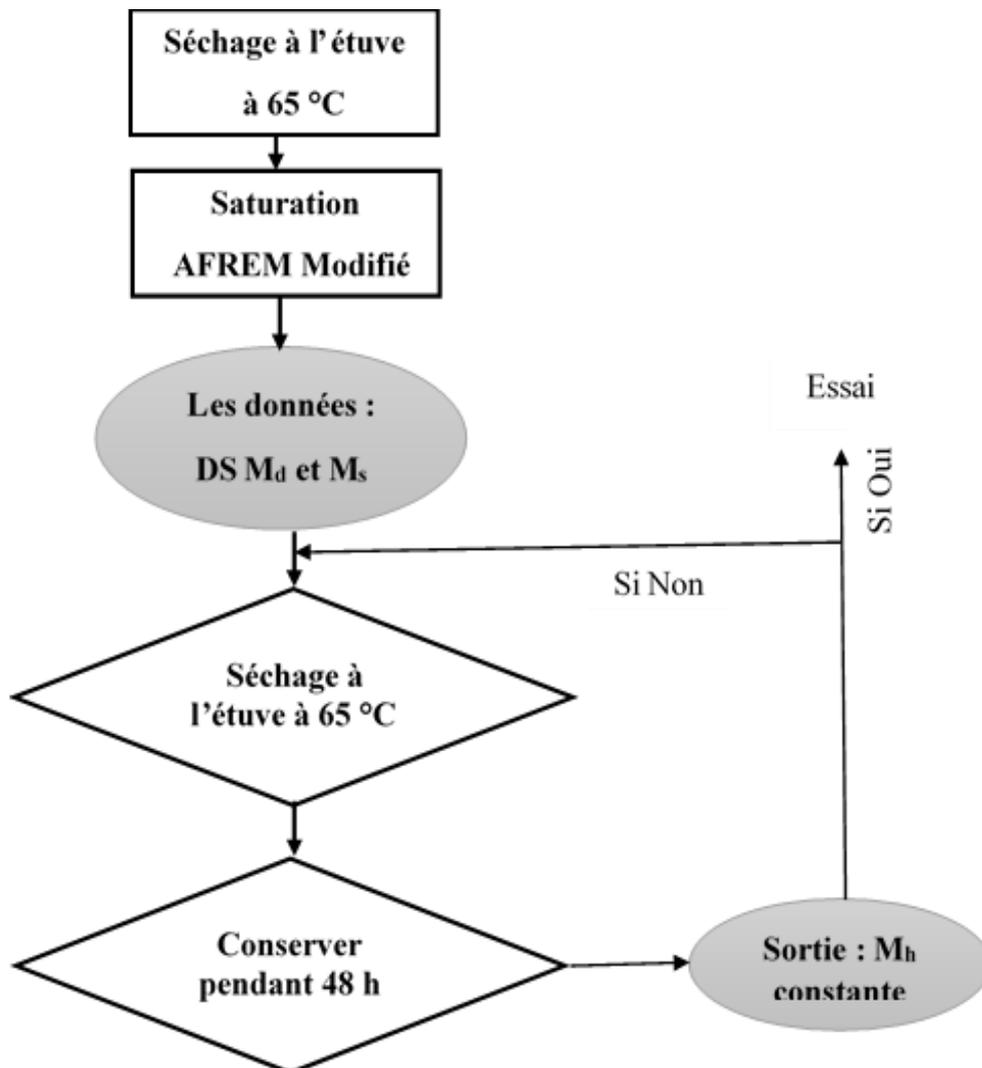


Figure III-6 : Méthode de préconditionnement des échantillons

III.7.3 Protocole de l'essai du transfert

L'essai consiste à assurer un contact optimal de la base de l'échantillon avec une solution de NaCl de concentration 30g/l (concentration des chlorures dans la Méditerranée). La face de

contact avec l'ambiance imposée est la face sciée afin d'éviter les problèmes de l'effet de peau. Pour chaque degré de saturation, nous avons utilisé un bac hermétique fermé et bien étanche, avec des ouvertures pour le remplissage et la vidange afin de renouveler la solution sans perturber l'ambiance au cours de l'essai et de maintenir les conditions aux limites avec une concentration de NaCl constante. Une grille permet d'assurer un contact optimum des échantillons avec la solution (*Figure III-7*). L'essai a duré quinze jours.

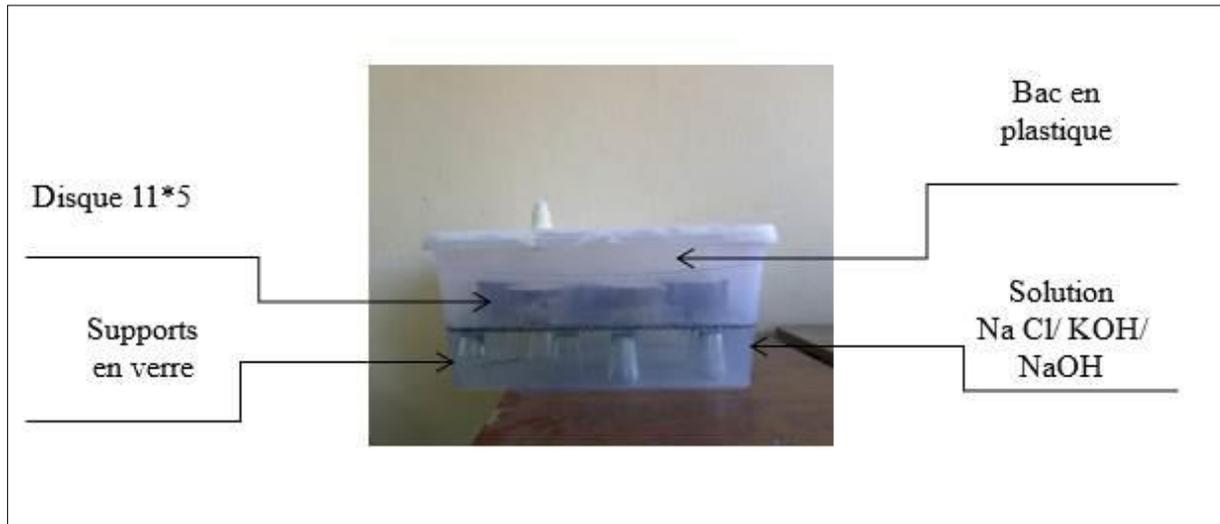


Figure III-7 : Essai de transfert des chlorures

III.7.4 Détermination de la teneur en chlorures

Cette partie a été réalisée au sein du laboratoire GeM à Saint Nazaire. Le but de cette étape est de tracer les profils de concentration des chlorures à différents degrés de saturation. Pour construire ces profils, trois étapes distinctes doivent être réalisées pour la détermination du dosage des ions chlore au sein du matériau : le grignotage du béton, l'extraction des chlorures et enfin le dosage de la solution recueillie :

III.7.4.1 Grignotage

Le profil de concentration des chlorures présente la variation de la teneur en chlorures en fonction de la profondeur de pénétration. Pour pouvoir tracer ce profil, le béton doit être broyé en poudre très fine sur des couches successives à partir de la surface exposée aux chlorures. Une grignoteuse (cf. *Figure III-8*) nous permet le broyage, elle est sous forme de cône diamanté rotatif. L'échantillon est fixé par un système d'appui, le travail se fait dans une section de diamètre de 73 mm. Cette méthode permet de récupérer la poudre tous les 0,5 mm. Dans notre travail, nous avons effectué des prélèvements tous les 3 mm de profondeur. Après chaque prélèvement, nous avons stocké la poudre dans des sachets fermés portant une identification de l'échantillon et la profondeur de prélèvement, ensuite nous avons nettoyé la

surface avec le jet d'air comprimé. Cette méthode est précise et fiable, mais elle est fastidieuse vu que cette méthode nécessite une durée importante pour la récupération de quelques grammes du matériau. Le *Tableau III-7* présente les pas de prélèvement et les abscisses adoptés dans le profil de concentration des chlorures.



Figure III-8 : La grignoteuse

Tableau III-7 : Pas des prélèvements de grignotage

FACE 01	01	02	03	04	05	06	07	08
Pas de prélèvement (mm)	0-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24
Abscisse	1,5	4,5	7,5	10,5	13,5	16,5	19,5	22,5
FACE 02	09	10	11	12	13	14	15	16
Pas de prélèvement (mm)	45-48	42-45	39-42	36-39	33-36	30-33	27-30	24-27
Abscisse	46,5	43,5	40,5	37,5	34,5	31,5	28,5	25,5

III.7.4.2 Filtration

Après l'étape de grignotage, nous sommes passé à la deuxième étape qui est la filtration. La filtration peut être réalisée pour les chlorures libres et totaux. Le but de cette étape est de dissoudre les chlorures contenus dans la poudre issue du grignotage. Dans notre travail, nous avons filtré les deux types de chlorures.

III.7.4.2.1 Filtration des chlorures totaux

La détermination des chlorures totaux présente des avantages ; elle prend en considération les chlorures fixés sur la matrice cimentaire. Par la détermination des chlorures totaux, nous sommes dans le cas le plus défavorable et nous sommes sécurisés vis-à-vis de la durabilité de la construction. La procédure expérimentale de filtration des chlorures totaux est plus fiable du fait que l'extraction des chlorures se fait par l'acide. Dans ce qui suit, nous résumons les étapes de cette procédure selon la procédure d'AFREM (*Chaussadent and Arliguie 1999*):

1/ Prélever 5g de la poudre issue du grignotage

2/ Introduire la masse dans un bécher contenant un volume de 50 ml d'eau distillée (*Figure III-9*)



Figure III-9 : Etape 1 et 2 de filtration

3/ Agiter à froid pendant 2 mn (*Figure III-10*)

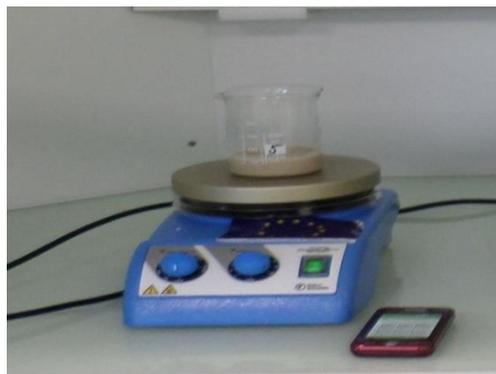


Figure III-10: Etape 3 de filtration

4/ Ajouter 100 ml d'acide nitrique dilué à 20% (*Figure III-11*)



Figure III-11: Etape 4 de filtration

5/ Agiter l'ensemble à chaud à une température de 80°C pendant une durée de 30mn (*Figure III-12*)



Figure III-12: Etape 5 de filtration

6/ Filtrer la solution dans une fiole de 250 ml (*Figure III-13*)

7/ Rincer et compléter le volume de 250 ml par l'eau distillée (*Figure III-13*).



Figure III-13: Etape 6 et 7 de filtration

III.7.4.2.2 Filtration des chlorures libres

La détermination des chlorures libres est importante vu que ces derniers sont le principal promoteur de la corrosion des armatures. Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de teneur en chlorures libres, comme nous avons déjà relaté dans la partie bibliographique (*chapitre II*). Dans notre cas, nous avons toujours retenu la procédure d'AFREM (*Chaussadent and Arliguie 1999*) qui se résume comme suit :

- 1/ Prélever 5g de la poudre issue du grignotage.
- 2/ Introduire la masse dans un bécher contenant un volume de 200 ml d'eau distillée.
- 3/ Agiter à froid et pendant 3 minutes (*Figure III-14*).

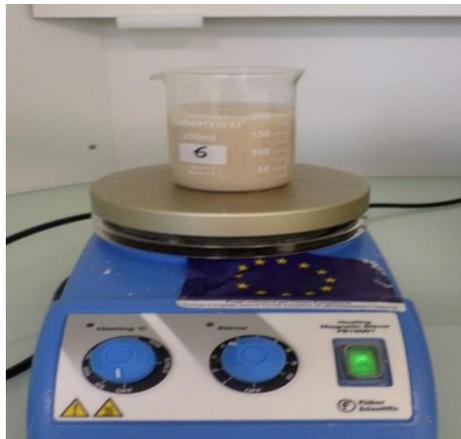


Figure III-14: Etape 3 de filtration des chlorures libres

- 4/ Filtrer la solution dans une fiole de 250 ml.
- 5/ Rincer et compléter le volume de 250 ml par l'eau distillée.

A la fin de cette étape, toutes les solutions filtrées sont stockées dans des flacons portant l'identification de chaque prélèvement.

Plusieurs chercheurs ont critiqué cette méthode (*Nguyen 2006*) du fait qu'elle dépend de plusieurs facteurs, par exemple le temps d'agitation, le volume d'eau ainsi la finesse du broyat du matériau, tous ces facteurs peuvent provoquer une surestimation de la teneur en chlorures libres. Par contre, (*Chaussadent and Arliguie 1999*) a montré que la procédure est bonne, elle est validée par plusieurs laboratoires en France. Le paramètre le plus important est de respecter le temps de l'agitation qui ne doit pas dépasser les 3 minutes pour que le Calcium Chloroaluminate ne se dissous pas dans la solution au cours de l'agitation. Cette méthode est utilisée aussi par (*Luo, Cai et al. 2003; Mohammed and Hamada 2003*).

III.7.4.3 Titration des chlorures et détermination de la teneur en chlorures

Après la phase de filtration, nous avons déterminé le dosage des ions chlore en utilisant la titration potentiométrique au nitrate d'argent AgNO_3 d'une concentration de 0,05M à l'aide d'un titrimètre (*Figure III-15*). Ce dernier est équipé d'un passeur qui permet de titrer 13 échantillons à la fois. Il est piloté aussi par un logiciel TIAMO 1.2.1 qui nous donne directement le volume d' AgNO_3 nécessaire pour titrer une solution de 50 ml de chaque solution obtenue de la filtration.



Figure III-15 : Dispositif de titration

La teneur en chlorure en pourcentage massique est déterminée en utilisant la relation présentée par l'équation (III-3) citée ci-après :

$$C = 100 * 35.5 * C_{\text{AgNO}_3} * V_{\text{AgNO}_3} * 10^{-3} * \frac{1}{M_{\text{PR}}} * \frac{V_{\text{FI}}}{V_{\text{PR}}} \quad \text{(III-3)}$$

Avec :

C : la teneur en chlorure en pourcentage massique

C_{AgNO_3} : la concentration de AgNO_3

V_{AgNO_3} : le volume de AgNO_3 (ml)

M_{PR} : masse de la poudre prélevée (g)

V_{PR} : volume prélevé de la solution filtrée (ml)

V_{FI} : volume de la fiole (ml)

N.B : Nous avons ajouté 2 ml d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) à la solution filtrée à chaque titration pour supprimer l'effet des ions ferriques provenant du grignotage (*Ben Fraj 2009*).

III.8 Transfert des chlorures (Deuxième partie)

Cette deuxième partie a été réalisée dans le même but que la première partie du transfert des chlorures (§III-7) qui est d'étudier l'influence de l'état hydrique du matériau sur la pénétration des ions chlorures.

Dans la première partie traitée dans §III-7 ; nous avons parlé des degrés de saturation. Le degré de saturation est obtenu par un séchage progressif du matériau déjà saturé et une mise en équilibre pendant une durée de 48 heures. Mais au cours de ce travail, une question importante a été posée ; est-ce que ce degré de saturation est homogène dans tout l'échantillon ou il est peut-être seulement surfacique. Cette question nous a conduit à passer à une deuxième partie que nous jugeons plus fiable que la première. Dans cette partie, l'état hydrique du matériau est traité en utilisant l'équilibre avec différentes ambiances d'humidité relative en utilisant la saturation par les solutions salines saturées.

III.8.1 Préconditionnement

Le préconditionnement (*Figure III-16*) est la phase précédant l'essai du transfert. Le but de cette étape est d'appliquer aux disques un état hydrique, ce dernier est défini par un équilibre avec des humidités relatives. Il passe par deux étapes :

III.8.1.1 Détermination des paramètres de saturation (étape 01)

La relation entre la teneur en eau du béton et l'humidité relative est définie par les courbes des isothermes d'adsorption de l'humidité trouvées dans la littérature. Cette relation nous permettra de prédire la masse humide du matériau (M_h) correspondant à son équilibre avec l'humidité relative souhaitée. Deux masses du disque de béton sont nécessaires dans cette étape : à l'état sec (M_d) et à l'état saturé (M_s). Elles sont obtenues respectivement par séchage du matériau dans l'étuve à une température de $65^\circ C$ jusqu'à la stabilisation de la masse, et par saturation complète selon la méthode de l'AFPC AFREM modifiée. Nous avons évité de sécher notre matériau à des températures élevées par exemple à $105^\circ C$. Parce qu'à cette température, la microstructure peut être modifiée comme résultat de la décomposition de l'ettringite, qui modifiait aussi la porosité et la distribution des pores (*Gallé 2001*).

III.8.1.2 Saturation des échantillons et la stabilisation de masse par les solutions salines saturées (étape 02).

De nouveaux échantillons sont partiellement et progressivement saturés, jusqu'au rapprochement des masses humides calculées dans l'étape 01. Un équilibre total est obtenu en

utilisant la méthode des solutions salines saturées. Cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un dessiccateur bien étanche, qui contient une solution saline saturée de volume de 1.25 litres. Cette solution permet d'imposer une humidité relative constante. Le contrôle se fait à l'aide d'un hygromètre. Les solutions utilisées dans notre travail expérimental ainsi que les humidités relatives théoriques correspondantes sont présentées dans le *Tableau III-8*.

Tableau III-8: Les solutions salines saturées et les humidités relatives théoriques correspondantes

N°	Les solutions utilisées	Les humidité théoriques à T :20 °C (%)
01	Sulfate de Potassium K_2SO_4	97
02	Chlorure de Sodium $NaCl$	76
03	Nitrate de Magnesium hydraté $MgNO_3 \cdot 6H_2O$	55
04	Chlorure de Magnesium hydraté $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33

Lors de la préparation des solutions salines à partir des sels et de l'eau distillée dans un dessiccateur fermé, il nous fallait attendre quelques heures à quelques jours pour que l'humidité se stabilise à sa valeur d'équilibre. La valeur et la stabilité de l'humidité relative régnant à l'intérieur des dessiccateurs contenant les solutions salines sont vérifiées avec un hygromètre avant toute utilisation.

La température dans notre travail risque de fluctuer pendant l'essai, parce que nous n'avons pas utilisé une enceinte climatique. Afin de rattraper les fluctuations, nous avons choisi les sels d'une façon que l'humidité relative donnée varie légèrement dans le domaine de la température envisagée.

Pour le choix des humidités relatives, nous avons retenu :

- HR = 97 % présente un matériau presque saturé.
- HR = 76% présente un matériau partiellement saturé.
- HR= 55% présente un matériau partiellement saturé.

- HR = 33% présente un matériau presque sec.

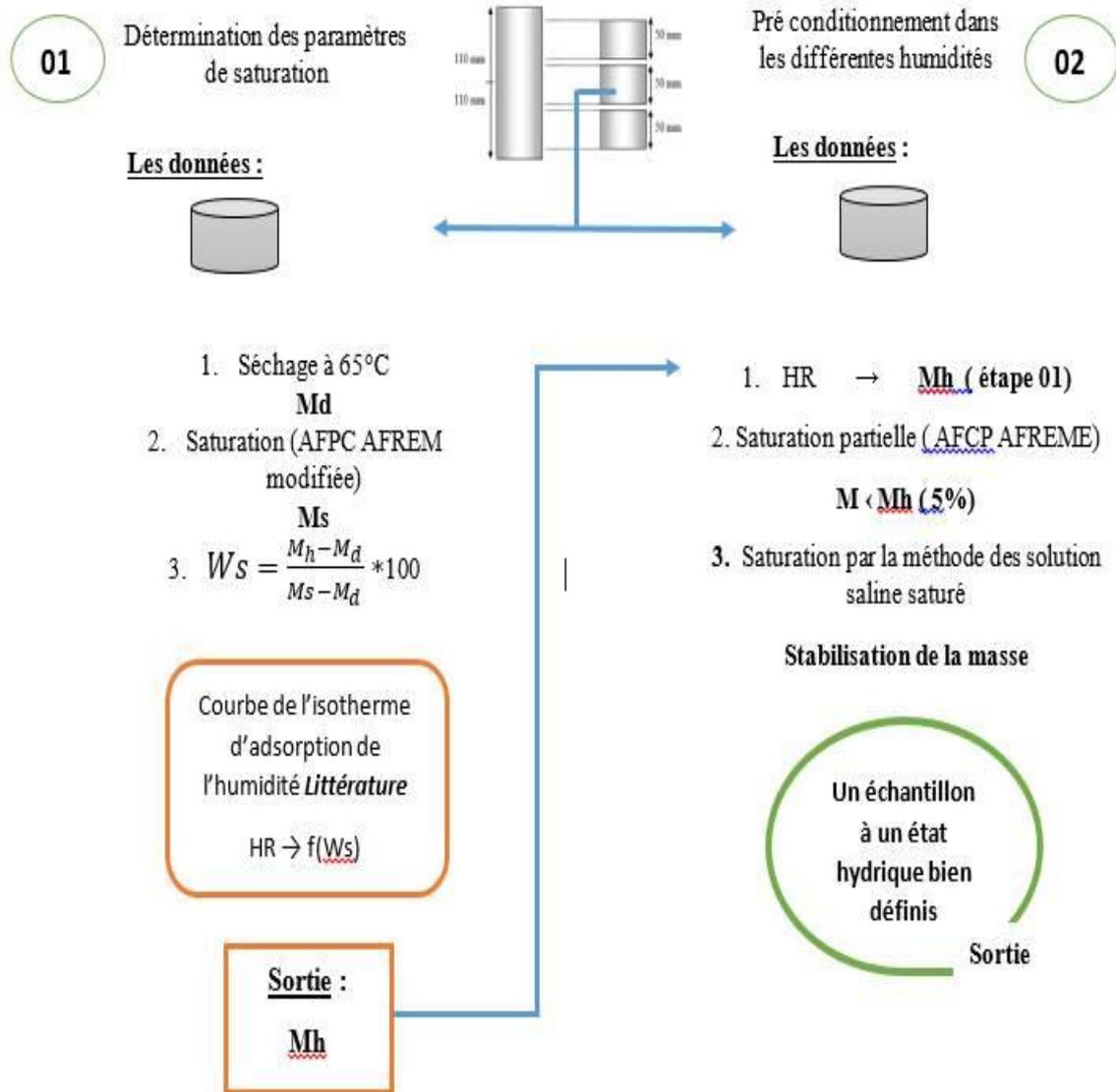


Figure III-16 : Préconditionnement des échantillons dans la deuxième partie du transfert des chlorures

La stabilisation de la masse est atteinte après quelques mois. Cette technique de preconditionnement assure d'une part une teneur en eau homogène au sein du matériau sans endommager sa microstructure, d'autre part, elle réduit l'influence de l'âge des échantillons sur les propriétés du transport (*Page, Short et al. 1981; Nilsson, Poulsen et al. 1996; Jensen, Hansen et al. 1999; Nielsen and Geiker 2003*). Ainsi, nous pouvons supposer par la suite qu'il n'y aura pas des réactions entre les chlorures et l'Ettringite. Aussi, la fixation des chlorures devient indépendante de l'âge (*Arya, Buenfeld et al. 1990; Suryavanshi, Scantlebury et al. 1996*) parce que durant la cure, la capacité de fixation augmente en fonction du temps (*Song, Lee et al. 2008*).

III.8.2 Essai de transfert

Après le préconditionnement des échantillons à différents états de saturation, le transfert des chlorures est assuré par le contact maximal et continu de la base de l'échantillon avec la solution saline de NaCl de concentration 30g/l. Les échantillons sont surélevés par des supports en verre. Ces supports assurent une petite surface de contact avec l'échantillon procurant ainsi un contact maximal avec la solution. L'ensemble est placé dans un bac fermé et étanche. Le contrôle de l'humidité se fait à l'aide des solutions saturées. Le renouvellement de la solution se fait régulièrement pour assurer une concentration constante durant toute la période d'essai allant de 15 à 540 jours.

III.8.3 Détermination de la teneur en chlorures

Cette partie du travail expérimental a été réalisée au sein de notre laboratoire EOLE. Le dosage des ions chlorures est déterminé en passant par les mêmes étapes, citées précédemment dans le paragraphe (§III.7.4) à l'exception :

III.8.3.1 Grignotage

Cette fois ici, nous avons grignoté à l'aide d'une perceuse à colonne (*Figure III-17*), c'est un instrument fiable qui permet de récupérer à partir d'un disque de béton, un matériau très fin. Aussi, elle est précise suite à la bague graduée qui nous permet de travailler avec une précision de 1 mm en profondeur. Le disque du béton est bien fixé par un système d'appui.



Figure III-17: Le broyage du béton

III.8.3.2 La titration des solutions

La titration a été faite manuellement, en utilisant la méthode gravimétrique. Elle est basée sur la quantité du chlorure d'argent précipité. Le dispositif du titrage est constitué d'une burette graduée munie d'un robinet, qui permet l'ajout progressif de la solution du nitrate d'argent d'une concentration de 0,05M.

Un bécher est placé au-dessous de la burette contenant le volume de la solution à titrer. Cette solution est maintenue à l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pour assurer une bonne dispersion du titrant. La titration est obtenue en ajoutant l'AgNO₃ goutte à goutte, juste après l'ajout de quelques gouttes de Chromate de Potassium (1M), la fin de la réaction est identifiée par l'apparition de la couleur rouge brique.

Il est important de noter que la vérification de la valeur du pH au cours de la titration est nécessaire, parce que la méthode gravimétrique donne des résultats seulement si la valeur du pH est entre 07 et 10. Dans le cas contraire, aucune signification d'analyse ne peut être donnée, pour rester dans cette gamme de pH :

- ✓ Nous avons ajouté une à deux gouttes d'acide nitrique dilué à 20% pour les chlorures libres.
- ✓ Nous avons ajouté un volume de NaOH de concentration 1M pour neutraliser la solution des chlorures totaux contenant l'acide nitrique dilué à 20% et enregistrant un pH = - 0.

III.8.4 La concentration initiale des chlorures dans le béton

Pour connaître la concentration réelle des chlorures, il faut déterminer leur concentration initiale dans le béton, deux méthodes peuvent être utilisées. La première se base sur la mesure de la concentration initiale à partir des concentrations en chlorures de l'eau de gâchage ainsi que les différents composants entrants dans la formulation du béton. La deuxième méthode qui peut être utilisée consiste à déterminer la teneur en chlorure d'un échantillon de béton neutre, n'ayant pas été soumis au contact des chlorures. Dans notre travail, nous avons retenu la deuxième méthode et la même procédure permettant la détermination de la concentration des chlorures citée auparavant est utilisée.

Le but principal de la partie décrite dans la §III-8 est d'évaluer la pénétration des chlorures en traçant leurs profils. La méthode utilisée pour la détermination de la concentration des chlorures demande un temps important, le grignotage d'un échantillon de 5 cm demande une journée et la filtration de 100 g de chlorures totaux nécessite une journée.

III.9 Détermination du front de propagation des ions chlorures

Une méthode très simple et rapide peut être utilisée pour déterminer le front de pénétration des chlorures à l'aide de la pulvérisation par le AgNO_3 d'une concentration de 0,1M. L' AgNO_3 peut être utilisé seul ou en association avec le Chromate de Potassium K_2CrO_4 (procédure de Maultzsh) (*Maultzsch 2003*) citée dans (*Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007*) , ou avec Fluorescéine (procédure de Collepardi) (*Collepardi 1997*) citée dans (*Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007*).

Nous avons utilisé dans nos essais l' AgNO_3 seul. Avant la pulvérisation des échantillons, les disques du béton fendus axialement en deux parties, perpendiculairement à la surface de contact à l'aide de la presse présentée dans la *Figure III-18*. La surface obtenue n'est pas assez rugueuse. Le front de pénétration des chlorures libres est déterminé en pulvérisant la surface de l'échantillon par le nitrate d'argent d'une concentration de 0.1M. Nous avons pulvérisé la surface en deux temps successifs pour assurer une bonne apparition de la couleur. Ensuite, nous avons attendu environ 10 mn pour observer le changement de couleur. La zone contaminée par les chlorures prend une couleur grise claire, par contre, la zone non contaminée prend une couleur grise foncée (Voir *Figure III-19*). La profondeur de la pénétration des chlorures est mesurée entre la surface exposée aux chlorures et la frontière entre les deux zones ; contaminée et non contaminée. La limite entre les deux zones est irrégulière suite à la présence des granulats. À cet effet, il faut prendre plusieurs points par une règle millimétrique pour assurer que la moyenne soit logique et aussi représentative. La RILEM recommande d'utiliser au moins quatre points.



Figure III-18: Dispositif de fendage

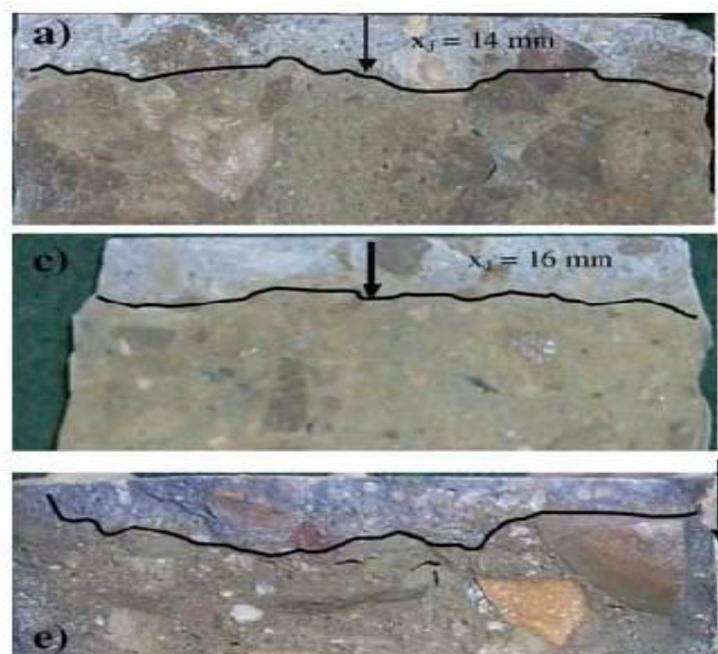


Figure III-19: Zone contaminée par les chlorures relevée par l'utilisation de AgNO_3 (Baroghel-Bouny, Belin et al. 2007)

III.10 Isotherme d'adsorption d'humidité

III.10.1 Principe

Vu l'importance de ce paramètre et son influence sur le transfert des chlorures dans le milieu non saturé, nous avons procédé dans notre travail à la mesure des isothermes d'adsorption de l'humidité. Le tracé d'isotherme représente la teneur en eau massique de l'échantillon à

l'équilibre (équation **III-4**) en fonction de l'humidité relative. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des isothermes (*Sing, Everret et al. 1985*). Parmi ces méthodes, la méthode gravimétrique utilisant les solutions salines saturées a été choisie dans notre travail. Elle consiste à placer l'échantillon dans un dessiccateur bien étanche contenant une solution saline saturée de 1.25 l de volume permettant d'imposer une humidité relative constante (*Figure III-20*). Le contrôle de l'humidité se fait à l'aide d'un hygromètre. Nous avons effectué des pesées régulières sans ouvrir complètement le dessiccateur, afin de ne pas perturber l'ambiance. L'équilibre est atteint lorsque la masse de l'échantillon se stabilise. Les solutions salines saturées utilisées sont présentées dans le *Tableau III-8*. Nous avons choisi cette méthode, vu sa fiabilité et l'absence des contraintes issues de l'épaisseur de l'échantillon, mais en contrepartie, la stabilité de l'échantillon demande une longue durée de l'essai.

$$W(HR) = \frac{Mh - Md}{Md} \quad (\text{III-4})$$

Avec : $W(HR)$ est la teneur en eau à l'équilibre



Figure III-20 : Dessiccateur pour l'adsorption de l'humidité

III.10.2 La définition de l'état sec du matériau

L'état sec du matériau est un paramètre délicat. En général dans l'étude des isothermes d'adsorption, il est nécessaire de distinguer entre les deux formes de l'eau ; évaporable et non évaporable. L'eau non évaporable comprend ; l'eau adsorbée la plus liée, l'eau inter-feuillet et l'eau chimiquement liée ; cette eau reste dans le matériau même s'il subit à un D-séchage (*Baroghel-Bouny 1994*). L'eau capillaire et l'eau adsorbée sont considérées comme évaporables. La meilleure méthode pour sécher le matériau est celle qui est réalisée dans une ambiance à humidité relative nulle, dans le vide, dans un dessiccateur et à basse température, l'inconvénient de cette méthode est que l'équilibre nécessite une longue durée.

Pour tous nos essais, nous avons considéré que le matériau est à l'état sec lorsqu'il est mis en séchage dans une étuve à une température de 65°C pendant une durée suffisante pour assurer une stabilisation de la masse.

III.10.3 Préparation des échantillons

Dans le premier chapitre, nous avons parlé de plusieurs recherches effectuées sur le transfert de l'humidité dans le béton. Ce qui ressort de ces recherches, c'est que les essais d'adsorption et de désorption nécessitent une durée importante, ce qui a conduit les chercheurs à travailler sur plusieurs échelles et parfois sur le broyat du matériau, pour réduire la durée de l'essai. De ce fait, nous avons opté d'étudier l'influence de l'échelle sur les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau.

Dans notre programme expérimental, nous avons choisi de travailler sur différentes tailles de l'échantillon de forme cylindrique. Aussi de travailler sur le broyat des éprouvettes 11Øx22 cm, comme il est montré dans la *Figure III-21*. Les échantillons soumis à l'adsorption sont :

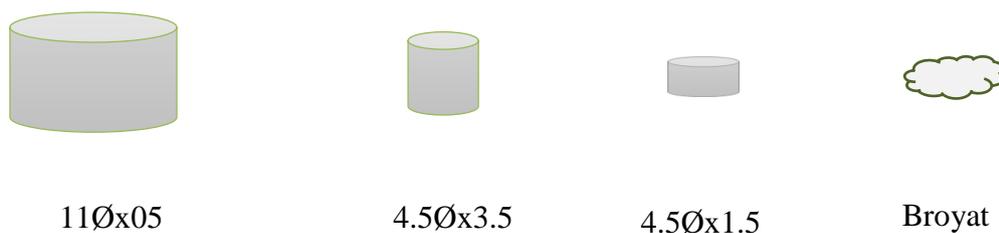


Figure III-21 : Les différentes échelles des échantillons utilisés pour l'essai d'adsorption de l'humidité.

- Des disques en béton ordinaire de dimension (11Øx 05) cm dont la composition est présentée dans le *Tableau III-2*.
- Des disques en béton de dimension (3.5Øx 4.5) cm dont la même composition.
- Des disques en béton de dimension (1.5Øx 4.5) cm.
- Une poudre fine du béton ; nous avons grignoté le centre de l'échantillon pour obtenir une poudre fine. Nous avons utilisé une masse d'environ de 7 g.

Avant de placer ces échantillons de différentes dimensions dans le dessiccateur, nous les séchons à l'étuve dans une température de 65°C jusqu'à la stabilisation de la masse.

La *Figure III-22* présente les différents échantillons utilisés



Figure III-22: Les différents échantillons utilisés pour l'adsorption de l'humidité

III.11 Isotherme de fixation des chlorures

Les chlorures dans le béton se trouvent sous deux formes : fixés sur la matrice cimentaire physiquement ou chimiquement et libres dans la solution interstitielle du béton. Ces derniers sont les plus néfastes pour l'armature vis-à-vis de la corrosion. La relation entre les chlorures libres et fixés est généralement exprimée par les isothermes de fixation des chlorures qui peuvent être obtenues par plusieurs méthodes expérimentales. Nous avons procédé dans notre travail à la mesure de ces isothermes de fixation par deux méthodes ; la méthode des équilibres et la méthode des profils :

III.11.1 Méthode des équilibres

III.11.1.1 Principe

Cette méthode consiste à immerger une quantité du matériau dans une solution de chlorure à différentes concentrations. Des prélèvements sont effectués jusqu'à l'obtention de l'équilibre, qui aura lieu lorsque la concentration des chlorures devient constante. Cette méthode est basée sur les deux hypothèses suivantes :

- La diminution de la concentration des chlorures est le résultat de l'interaction chlorure/matrice.
- A l'équilibre, la concentration en chlorures libres dans le matériau est égale à la concentration en chlorures dans la solution saline.

Nous avons procédé à la mesure des isothermes par l'immersion du broyat du béton dans une solution de NaCl, à différentes concentrations. Du fait, nous sommes passé par les étapes citées ci-après :

III.11.1.2 Préparation du matériau

Des éprouvettes de 11Øx22 cm ont été sciées en disques de 11Øx5 cm. La zone centrale de chaque disque a été broyée afin d'obtenir un matériau fin dont les dimensions sont comprises entre 0,25 et 2 mm. Dans cette opération, nous avons utilisé une perceuse à béton pour grignoter le centre de l'échantillon (*Figure III-17*).

Le broyat du matériau est séché dans l'étuve à une température de 40°C jusqu'à la stabilisation de la masse.

III.11.1.3 Préparation des solutions

Nous avons préparé des solutions en NaCl de différentes concentrations. Le volume préparé est de 400 ml. Nous avons choisi les concentrations d'une façon à couvrir les milieux non agressifs (faibles concentrations), le milieu agressif (la concentration de l'eau de mer) et les milieux très agressifs (hautes concentrations) pour être bien en sécurité. Les concentrations utilisées dans notre travail sont parmi les concentrations recommandées par (*Arliquie and Hornain 2007*). Elles sont présentées dans le *Tableau III-9*.

Tableau III-9: Les milieux de NaCl utilisés

Milieu	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Concentration (M)	0,05	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00

III.11.1.4 La mise en place

Nous avons introduit une masse de 100g du matériau, et 400 ml de la solution de NaCl de chaque milieu dans un flacon bien étanche et placé dans une ambiance à une température de 20°C (*Figure III-23*). Nous avons mis cette masse dans un volume de 400 ml du façon à assurer que le rapport entre la masse utilisée et le volume de la solution doit être un quart (1/4). Selon les recommandations de (*Arliquie and Hornain 2007*), ce rapport est suffisant pour donner des résultats satisfaisants.



Figure III-23: La méthode d'équilibre

III.11.1.5 Le dosage des chlorures fixés

Au bout de deux mois, nous avons effectué des prélèvements de la solution pour vérifier l'équilibre du milieu. La même quantité de solution était prélevée de l'ensemble des flacons.

Au cours de nos prélèvements, nous avons évité le plus possible la présence de suspension dans les prélèvements, pour ne pas perturber l'état initial et assurer un état statique pour la solution dans les flacons. Le dosage des chlorures se fait par titration.

La concentration de chlorure est calculée par la formule **III-5** :

$$C_B = \frac{35.45 \cdot (C_i - C_e)}{M_d} \quad \text{(III-5)}$$

C_B : concentration des chlorures fixés

C_i : concentration initiale

C_e : concentration à l'équilibre

M_d : masse du broyat sec

III.11.2 Méthode des profils

La méthode de la détermination des isothermes de fixation des chlorures par la méthode d'équilibre est largement utilisée dans les recherches liées au transfert des chlorures. Mais cette méthode a des inconvénients, dont deux sont pertinents.

– Le matériau utilisé est une poudre, qui ne peut pas représenter le béton, ce dernier est un matériau poreux hétérogène par excellence.

– Cette méthode ne tient pas compte de plusieurs paramètres par exemple l'état hydrique du matériau.

Nous avons choisi aussi de traiter la fixation des chlorures par la méthode des profils pour étudier l'influence de l'état de saturation sur la fixation des chlorures.

Dans les deux parties de transfert des chlorures, traitées dans les paragraphes (§III-7 et §III-8), nous avons déterminé la teneur en chlorures libres et totaux à la fois. Les teneurs en chlorures libres sont utilisées pour déterminer les isothermes de fixation des chlorures.

Nous déterminons la quantité des chlorures fixés en utilisant les profils de concentrations totaux et libres, calculée par l'équation (III-6).

$$C_B = C - C_F \quad \text{(III-6)}$$

C_B , C et C_F sont respectivement les concentrations des chlorures fixés, totaux et libres.

III.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé l'ensemble des matériaux et des méthodes utilisés au cours de cette thèse nous permettant l'étude de l'influence de l'état hydrique sur la pénétration des ions chlorures.

Nous avons entamé ce programme expérimental par l'identification des matériaux utilisés dans la confection du béton. Après la confection des échantillons, la résistance mécanique et la porosité du béton ont été déterminés.

Dans le but d'évaluer le transfert des chlorures dans le milieu non saturé, nous nous sommes initiés au transfert des chlorures par un essai sur des échantillons préparés à des différents degrés de saturation.

Au cours de la recherche bibliographique, il s'avère que la méthode de préconditionnement joue un rôle primordial dans le transfert des chlorures. A cet effet, nous avons choisi une méthode de préconditionnement fiable. Nous avons présenté toute la procédure qui permet de déterminer la teneur en chlorures libres et totaux en passant par l'essai de transfert, grignotage, filtration et titration.

Le travail expérimental a été réalisé sur des échantillons partiellement saturés où la cinétique de transfert de la vapeur d'eau a été suivie par le biais de l'essai gravimétrique. En dernier lieu,

nous avons utilisé la méthode d'équilibre pour évaluer la fixation des chlorures, qui est un paramètre important dans le transport des chlorures.

Nous allons dans le chapitre suivant présenter l'ensemble des résultats de nos différentes expérimentations, ainsi que les analyses associées et les interprétations.

CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux, interprétations et analyses

IV.1 Introduction

Malgré que l'étude de transfert des chlorures dans les milieux non saturés a été traitée plusieurs années, beaucoup d'interrogations liées à ce sujet restent sans réponses. Le matériau cimentaire non saturé présente un milieu très complexe à étudier vu que sa porosité est remplie par deux fluides. Les observations ainsi que les interprétations en allant d'un état de saturation à autre changent suite aux changements du mécanisme de pénétration des chlorures.

Ce chapitre regroupe tous les résultats obtenus des essais définis dans le programme expérimental. Les propriétés du béton utilisé sont d'abord présentées dans un premier lieu. La deuxième partie présente le cœur de la thèse qui est le transfert des chlorures. La troisième partie est réservée aux résultats obtenus sur l'adsorption de l'humidité. Enfin, une dernière section résume les différents résultats relatifs à la fixation des chlorures.

IV.2 Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau

Le *Tableau IV-1* présente les caractéristiques mécaniques du béton utilisé ainsi que les résultats de l'essai de la porosité pour deux âges différents (à 28 jours et à 90 jours).

Tableau IV-1: Caractéristiques mécaniques du béton utilisé

Caractéristique	28 jours	90 jours
Résistance à la compression (MPa)	39,14	44,00
Porosité accessible à l'eau (%)	11,30	10,90

Nous remarquons que la résistance à la compression à l'âge de 90 jours est plus grande que celle de 28 jours, tandis que la porosité diminue en fonction de l'âge. Ces remarques sont dues essentiellement aux réactions pouzzolaniques de ce ciment, qui est un processus lent, permettant ainsi d'une part de donner une résistance plus grande en fonction du temps et d'autre part de former plus d'hydrates qui diminuent la porosité accessible à l'eau en fonction du temps.

IV.3 Transfert des chlorures

Le transfert des chlorures dans le béton peut être évalué soit par un coefficient de diffusion ou par des profils de concentration des chlorures. Généralement dans le cas d'un milieu

partiellement saturé, nous parlons de profils de concentrations des chlorures vu que ces derniers ne pénètrent pas seulement par diffusion. Dans notre travail expérimental, nous présentons les profils de concentrations des chlorures des échantillons à différents états de saturation soumis aux chlorures à différentes échéances. Tout profil présente la concentration des chlorures en pourcentage par rapport à la masse du béton en fonction de la profondeur de pénétration.

IV.3.1 Première partie

Nous rappelons que dans cette première partie du programme expérimental, nous avons exposé des échantillons à quatre états de saturations différents à savoir 30%, 45%, 70% et 90% aux chlorures durant 15 jours. Nous avons grignoté la section centrale de l'échantillon tous les trois millimètres. Les chlorures totaux sont extraits de la poudre issue du grignotage par l'acide nitrique alors que les chlorures libres sont extraits par dissolution de la poudre dans l'eau distillée.

Les *Figure IV-1*, *Figure IV-2*, *Figure IV-3* et *Figure IV-4* illustrent l'évolution de la teneur en chlorures totaux, libres et fixés en fonction de la profondeur de pénétration des chlorures pour une durée d'essai de 15 jours et pour les différents degrés de saturation de 30%, 45%, 70% et 90% respectivement.

Nous constatons dans tous les profils que la teneur en chlorures totaux ou libres diminue en fonction de la profondeur de l'échantillon. Nous remarquons aussi dans une première lecture des résultats que malgré la courte durée de l'essai, le taux des chlorures totaux qui ont pénétré à l'intérieur du réseau poreux ainsi le taux des chlorures libres trouvés dans la solution interstitielle du béton sont importants. Par exemple à une profondeur de 7.5 mm, nous enregistrons des teneurs en chlorures totaux de 0.13%, 0.17%, 0.10% et 0.08% respectivement pour des degrés de saturation de 30%, 45%, 70% et 90%. Nous constatons que le taux de pénétration des chlorures est important dans les échantillons partiellement saturés, le taux le plus élevé de pénétration est celui d'un échantillon à un degré de saturation de 45%. Si nous comparons le taux de pénétration des chlorures entre les deux degrés de saturation : 45% (partiellement saturé) et 90% (presque totalement saturé), nous constatons que le taux de pénétration dans le cas de DS=90% présente seulement 50% du taux de pénétration de celui de DS=45%.

Le taux de pénétration des chlorures est important seulement dans les premiers millimètres près de la surface de contact avec les chlorures. Cela est dû probablement à la durée de l'essai qui est très courte dans notre cas.

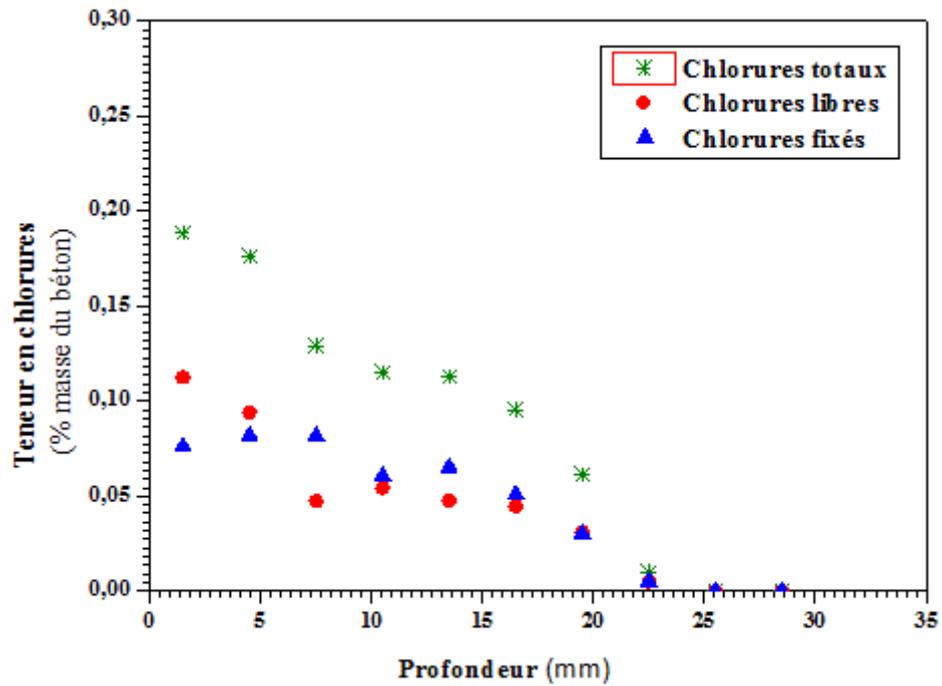


Figure IV-1: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 30% et une durée d'exposition de 15 jours.

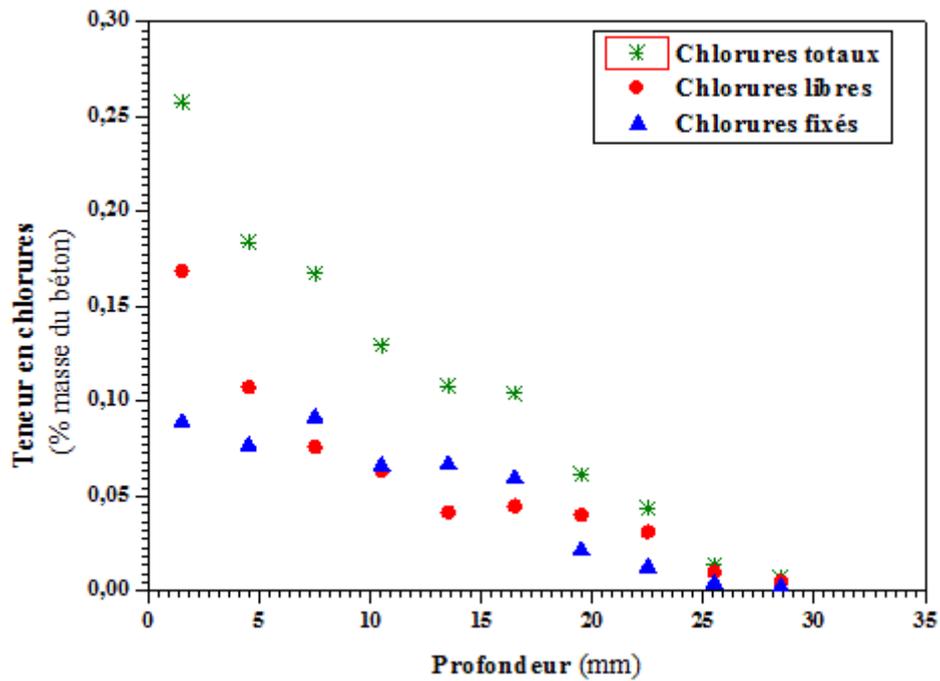


Figure IV-2: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 45% et une durée d'exposition de 15 jours.

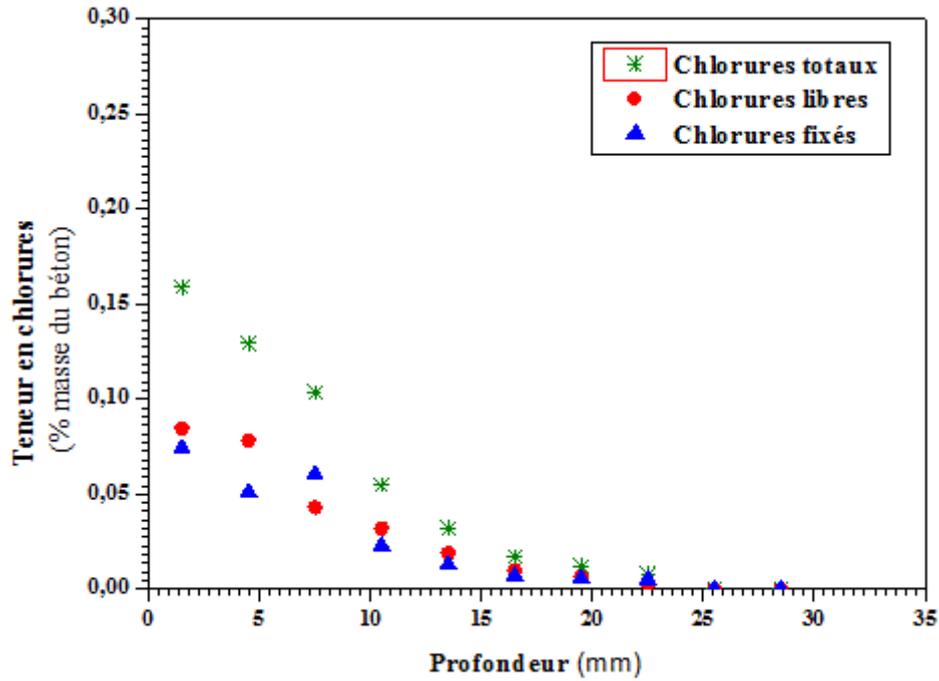


Figure IV-3: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 70% et une durée d'exposition de 15 jours.

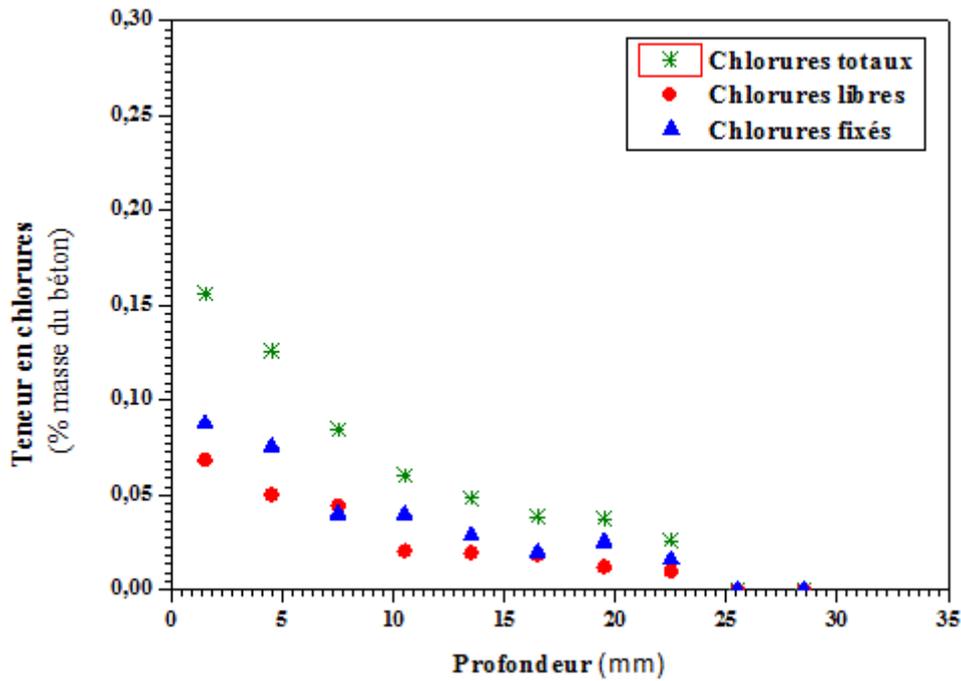


Figure IV-4: Les profils de concentrations des chlorures totaux, libres et fixés pour un degré de saturation de 90% et une durée d'exposition de 15 jours.

La *Figure IV-5* montre le diagramme de l'évolution de la teneur en chlorures totaux pour les différents états de saturation. Nous avons constaté d'une part que toutes les profondeurs présentent un pic de concentration des chlorures qui correspond au degré de saturation de 45

% et d'autre part, nous remarquons que la profondeur de pénétration des chlorures est importante dans les échantillons qui ont un degré de saturation de 45%.

D'après le diagramme, nous pouvons dire que la diminution du degré de saturation dans l'intervalle [45 % ; 90%] provoque une augmentation de la teneur en chlorures, mais en dessous de 45 % la diminution du degré de saturation de 45% à 30% provoque par conséquent une diminution de la teneur en chlorures.

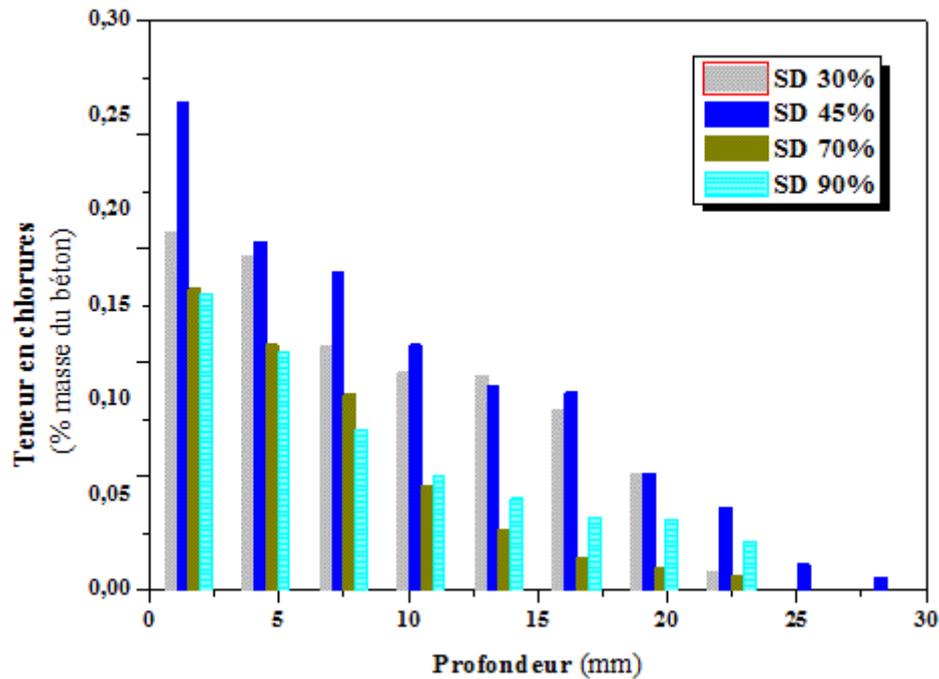


Figure IV-5: Histogramme de concentrations des chlorures totaux pour les différents degrés de saturation

Les résultats obtenus montrent l'influence non négligeable du degré de saturation sur la pénétration des chlorures. Nous avons remarqué que même si le matériau présente un degré de saturation élevé, le taux de pénétration des chlorures est plus faible par rapport à celui des autres échantillons ayant des états de saturation plus faibles. Ce résultat permet de conclure que les chlorures en milieu non saturé sont transportés à l'intérieur du réseau poreux du béton par d'autres mécanismes en complément de la diffusion pure sous gradient de concentration. Ces mécanismes peuvent être la convection sous l'effet de la pression capillaire (*Wang 2012*), mais aussi le transfert de l'humidité (*Francy 1998*) cité par (*François, Francy et al. 2001*). Le pic cité dans le paragraphe précédent est généralement lié au seuil de percolation (*Vichot, Ollivier et al. 2008*). Au-dessous de ce pic, la solution interstitielle devenue non interconnectée, par conséquent le transfert devient négligeable (*Daian and Madjoudj 2001*).

IV.4 Deuxième partie

IV.4.1 Les profils de concentration des chlorures totaux

Dans cette deuxième partie, nous avons utilisés des échantillons saturés à 33%, 55%,76% et 97% d'humidité relative. Ils ont subi des essais de transfert des chlorures pendant une durée qui varie entre 15 jours et 18 mois.

Dans cette partie, la présentation des profils de concentration des chlorures est comme suit: chaque courbe porte une légende qui indique l'humidité relative en équilibre avec l'état hydrique du matériau ; par exemple 33 % HR présente le profil de concentration des chlorures d'un échantillon en équilibre avec une ambiance de 33% d'humidité relative. Pour toutes les durées d'exposition, nous avons utilisé les mêmes couleurs et le même type de courbe pour faciliter la lecture des courbes. Pour une même durée d'exposition, les profils de concentration des chlorures des différentes conditions de l'humidité sont présentés dans la même figure.

La *Figure IV-6* illustre l'évolution de la teneur en chlorures des différents échantillons en fonction de leur profondeur pour une durée d'exposition aux chlorures de 15 jours. On constate que la concentration des chlorures des échantillons de 55%HR et 76%HR augmentent et on observe deux pics distincts, ensuite elles diminuent en fonction de la profondeur. Par contre, dans le cas de 33%HR et de 97%HR, les concentrations des chlorures diminuent avec la profondeur. La profondeur de pénétration des chlorures varie avec l'état de saturation, elle est plus importante pour 76%HR avec une teneur en chlorures de 0.08 % enregistrée à mi- profondeur malgré la courte durée d'exposition. Les échantillons préconditionnés dans les autres humidités enregistrent une teneur en chlorures moyenne de 0,025 % .

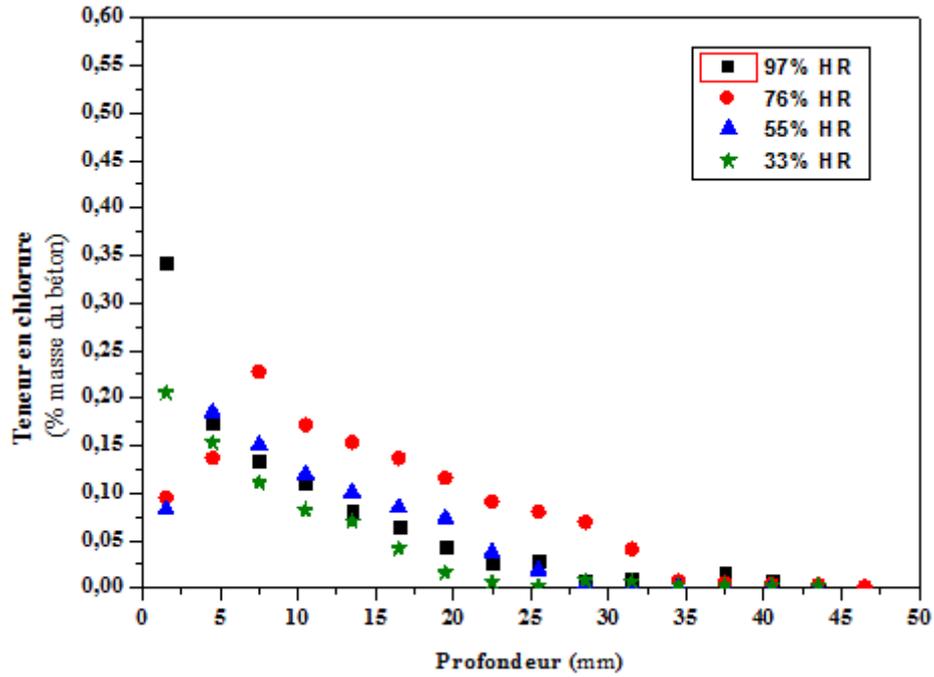


Figure IV-6: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 15 jours.

Les *Figure IV-7*, *Figure IV-8* et *Figure IV-9* présentent les profils de concentration des chlorures totaux à différents états de saturation pour des durées d'exposition aux chlorures de 40, 90 et 180 jours respectivement. Les échantillons 76%HR présentent les teneurs en chlorures les plus importantes suivis par ceux de 55%HR, 97%HR, et enfin ceux de 33%HR. La cinétique de pénétration des chlorures est plus importante dans les échantillons de 76%HR. Nous remarquons un changement de l'évolution des profils de 33%HR qui observent aussi un pic.

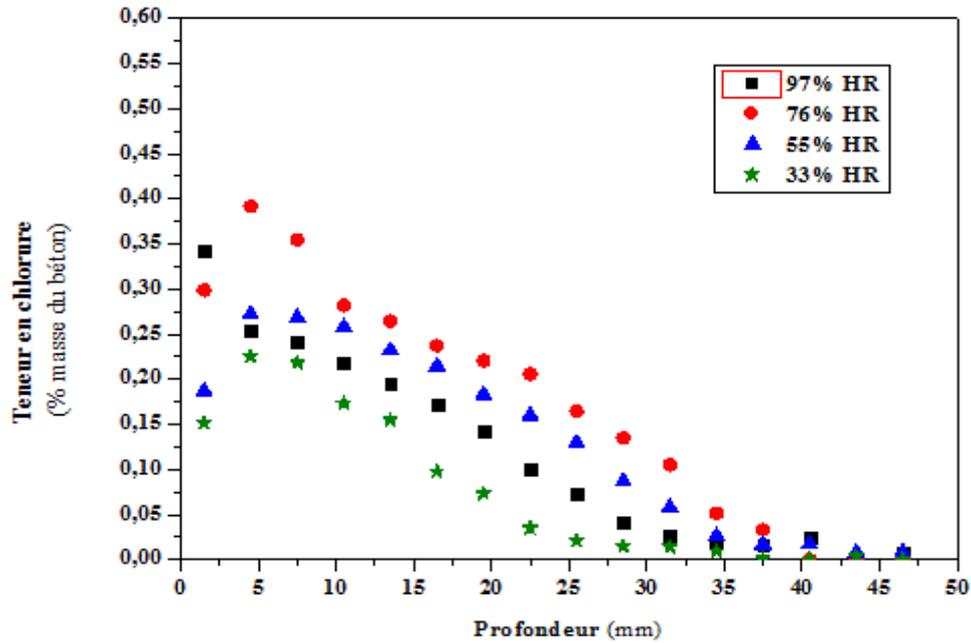


Figure IV-7: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d’humidité et pour une durée d’exposition aux chlorures de 40 jours.

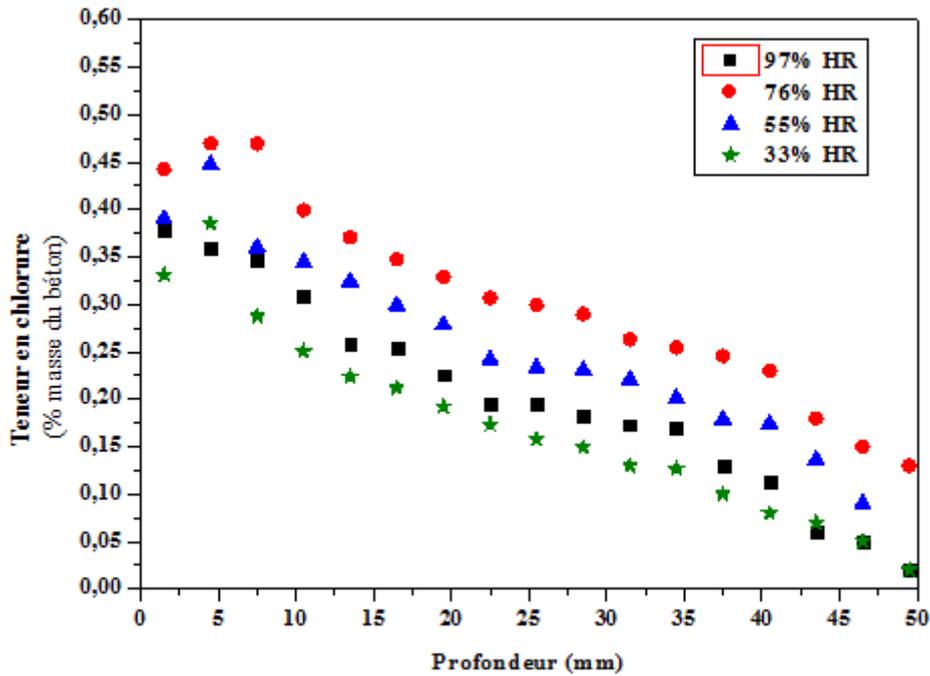


Figure IV-8: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d’humidité et pour une durée d’exposition aux chlorures de 90 jours.

Dans la *Figure IV-9*, des teneurs en chlorure de 0,25 %, 0,41%, 0,46% et 0,36 % ont été mesurées respectivement à mi- profondeur pour 33%HR, 55%HR, 76%HR et 96%HR pour une durée d’essai de six mois. Nous remarquons aussi qu’une durée de six mois est suffisante

pour que les chlorures atteignent l'extrémité des échantillons, mais avec une faible concentration.

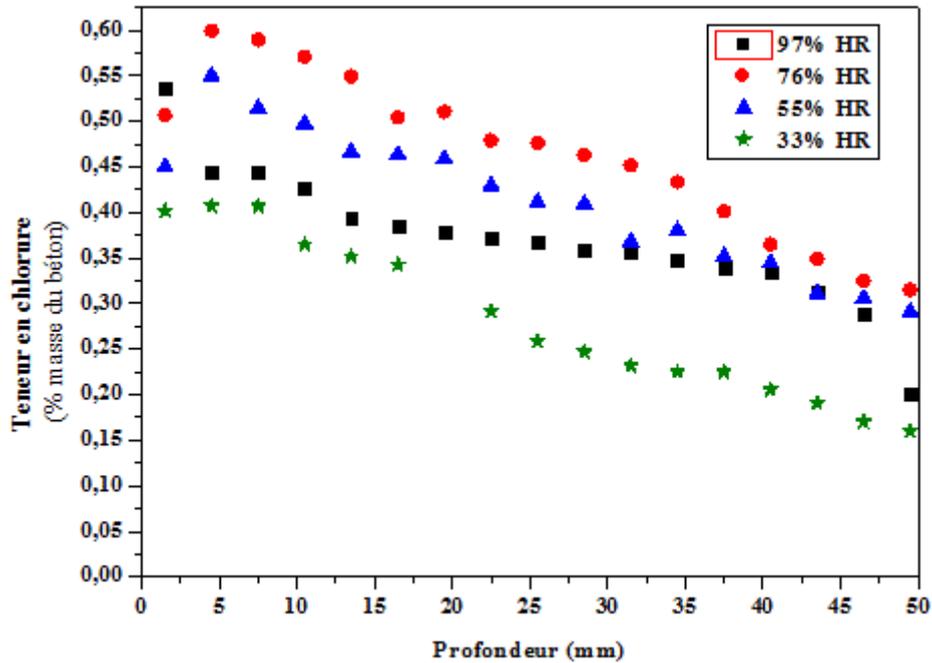


Figure IV-9: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 6 mois.

Les *Figure IV-10* et *Figure IV-11* présentent les profils de concentration des chlorures à longue durée pour respectivement 12 mois et 18 mois. Nous remarquons que l'écart entre les courbes de différentes humidité a diminué au cours du temps.

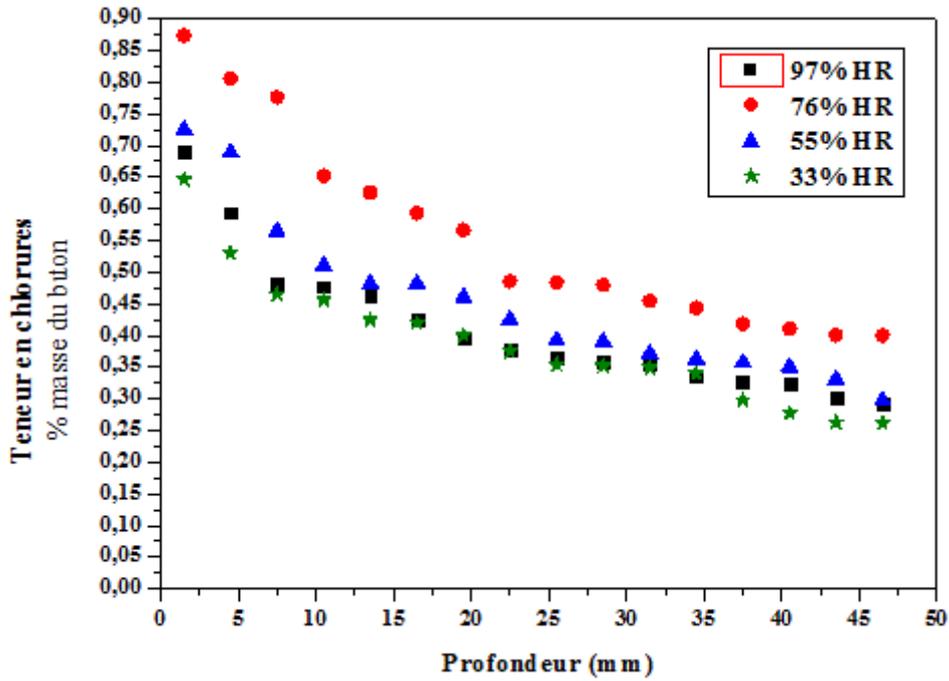


Figure IV-10: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 12 mois

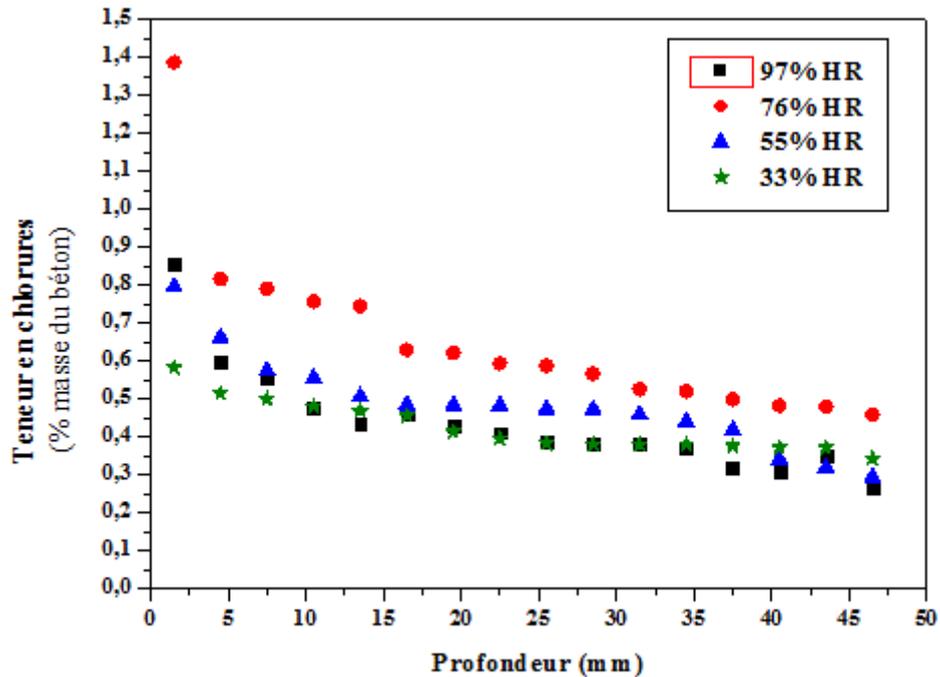


Figure IV-11: Profils de concentrations des chlorures totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour une durée d'exposition aux chlorures de 18 mois.

Nous constatons d'après les Figures VI-6 à 11 que pour des humidités relatives inférieures à 76%, l'augmentation de HR provoque une augmentation de la concentration des chlorures. Dépassant cette valeur optimum, la concentration des chlorures diminue.

IV.4.2 Concentration maximale des chlorures

Nous avons déjà parlé dans la partie bibliographique **II.7.4** d'une concentration des chlorures maximale et sa profondeur. Pour faciliter l'exploitation des résultats, nous avons récapitulé dans le **Tableau IV-2** les différentes concentrations maximales ainsi que la profondeur correspondante à cette concentration enregistrée dans les profils.

Nous remarquons que les échantillons de 97%HR et les échantillons exposés aux chlorures pour une longue durée (12 et 18 mois) n'ont pas enregistré une concentration maximale sauf dans le premier point tandis que les autres échantillons ont enregistré une concentration maximale à une profondeur entre 4,5 et 7,5 mm. Nous constatons aussi que cette concentration augmente avec l'augmentation de la durée de l'essai et qu'elle est indépendante de l'humidité relative.

Tableau IV-2: Les concentrations maximales (au pic) et les profondeurs correspondantes

Durée de l'essai	C _{max} (% masse du béton)				x (mm)			
	33%HR	55%HR	76%HR	97%HR	33%HR	55%HR	76%HR	97%HR
15 j	0,20	0,18	0,23	0,34	1,5	4,5	7,5	1,5
40 j	0,22	0,27	0,39	0,34	4,5	4,5	4,5	1,5
3 m	0,38	0,45	0,47	0,38	4,5	4,5	7,5	1,5
6 m	0,41	0,55	0,60	0,53	4,5	4,5	4,5	1,5
12 m	0,64	0,72	0,87	0,69	1,5	1,5	1,5	1,5
18 m	0,58	0,79	1,38	0,85	1,5	1,5	1,5	1,5

IV.4.3 La cinétique de la pénétration des chlorures

Dans tous les profils, nous remarquons que la cinétique de pénétration des chlorures dans la première moitié de l'échantillon située près de la surface de contact avec les chlorures est plus importante que celle de la deuxième. Nous observons aussi que la pénétration des chlorures diminue en fonction du temps.

Dans le *Tableau IV-3*, nous avons calculé le rapport entre la concentration des chlorures obtenue après 15 jours de l'essai et celle obtenue à un temps (le rapport est exprimé en %). Nous avons sélectionné trois profondeurs représentatives 4.5, 22.5 et 31.5.

Nous remarquons que le rapport diminue en fonction du temps et il tente de se stabiliser à long terme.

Nous sommes allés un peu plus loin dans l'analyse et nous avons tracé les courbes de ce rapport en fonction du temps. Les *Figure IV-12*, *Figure IV-13*, *Figure IV-14* et *Figure IV-15* présentent l'ajustement des points expérimentaux pour les trois profondeurs par une équation exponentielle de forme :

$$y = a * t^b \tag{IV-1}$$

y : le rapport C_{15j}/C (%), t : le temps de l'essai et a,b : constantes

Tableau IV-3: Le rapport entre la concentration des chlorures à 15 jours et la concentration des chlorures à un temps.

Pro	x =4.5 mm				X =22.5 mm				X =31.5 mm					
	HR	15j	40j	90j	180j	365j	545j	HR	15j	40j	90j	180j	365j	545j
HR	33%	55%	76%	97%	33%	55%	76%	97%	33%	55%	76%	97%		
15j	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
40j	67,8	67,99	39,98	68,58	19,59	23,47	44,3	26,09	49,36	1,45	39,14	33,32		
90j	36,66	41,33	29,18	48,6	3,92	15,5	29,62	13,39	5,38	0,38	15,61	5,13		
180j	37,55	33,61	22,84	39,26	2,33	8,73	18,93	6,99	3,01	0,22	9,09	2,48		
365j	28,82	26,83	17,01	29,39	1,81	8,82	18,73	6,90	2,00	0,25	9,04	2,49		
545j	29,69	27,93	16,78	29,25	1,71	7,78	15,32	6,33	1,83	0,18	7,81	2,32		

Dans le *Tableau IV-4*, nous avons exposé les résultats de l'ajustement des points expérimentaux par l'équation **VI-1**, nous remarquons qu'un coefficient de R² égal 0.99 est obtenu dans tous les ajustements ; nous remarquons aussi que les constantes a et b dépendent de la profondeur de la pénétration.

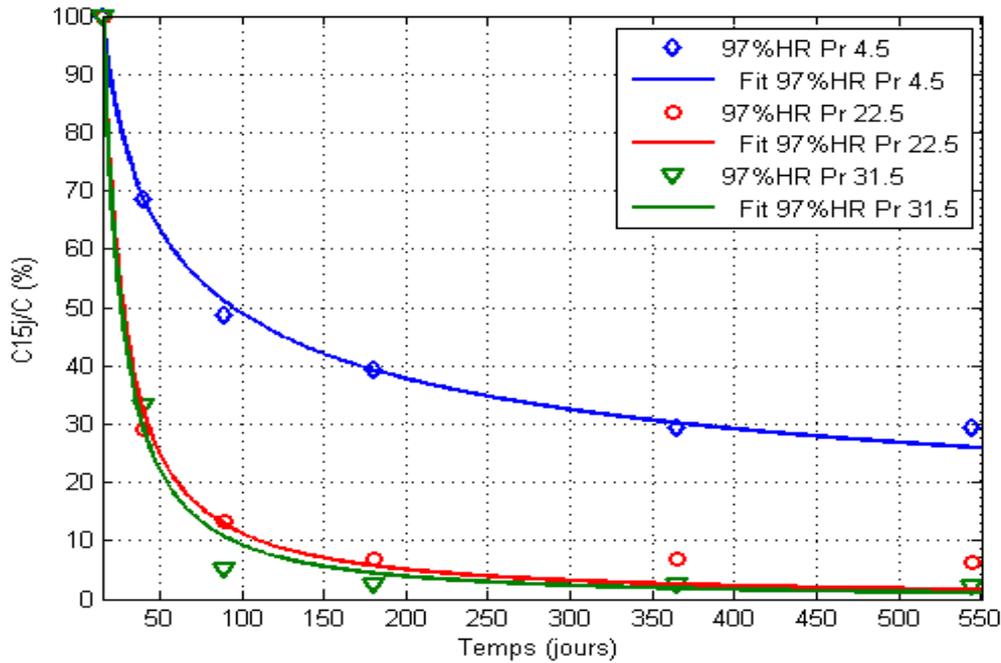


Figure IV-12: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (97%HR)

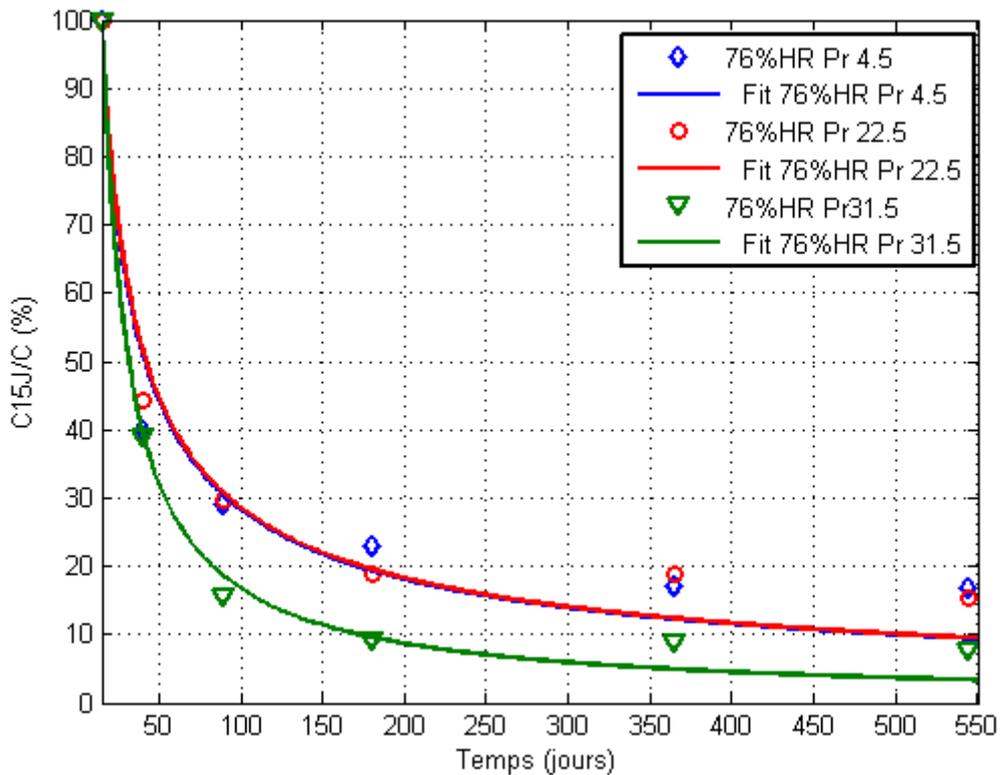


Figure IV-13: Le rapport C_{15j}/C en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (76%HR)

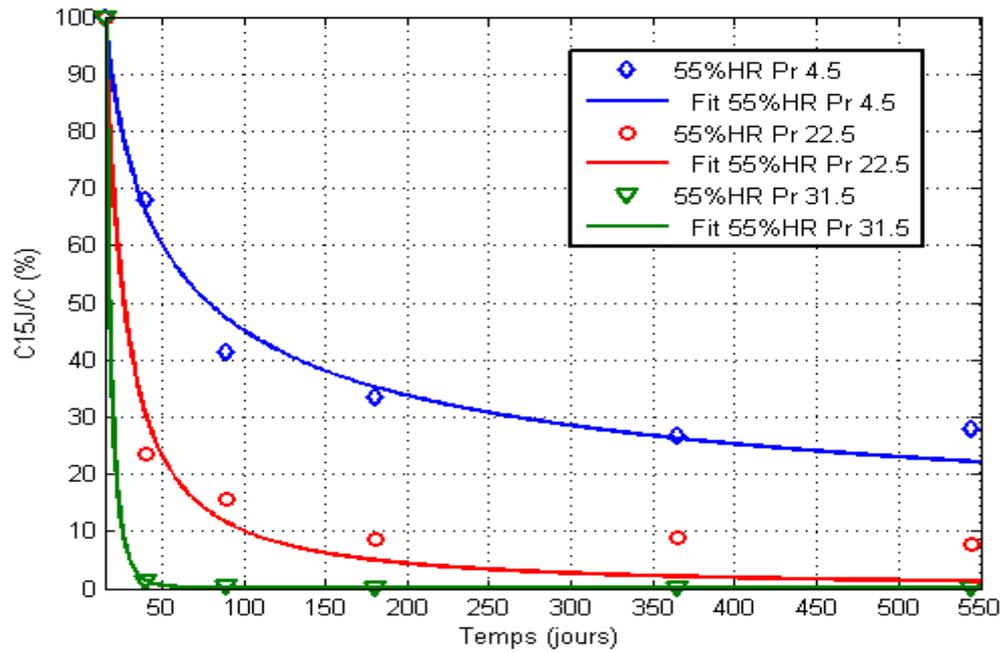


Figure IV-14: Le rapport $C15j/C$ en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (55%HR)

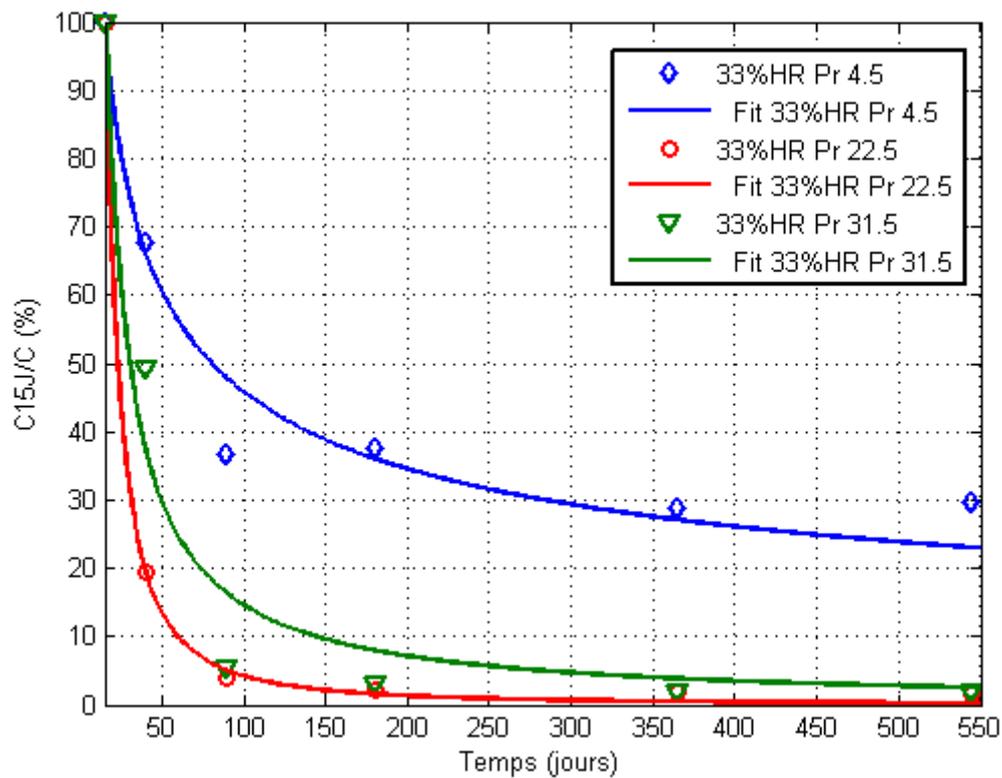


Figure IV-15: Le rapport $C15j/C$ en fonction du temps et l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1 (33%HR)

Tableau IV-4: les résultats de l'ajustement des points expérimentaux par l'équation IV-1

HR (%)	Profondeur (mm)	a	b	R ²
33	4,5	293,7	-0,404	95,6
	22,5	9242	-1,671	99,93
	31,5	1653	-1,028	96,36
55	4,5	307,6	-0,4171	98,26
	22,5	2563	-1,202	97,45
	31,5	1,149 ^{e7}	-4,303	100
76	4,5	549,4	-0,6447	95,5
	22,5	557,2	-0,6452	97,39
	31,5	1280	-0,9427	99,31
97	4,5	272,5	-0,373	99,55
	22,5	2236	-1,15	99,21
	31,5	3026	-1,257	99,32

Pour les différents états de saturation, nous pouvons exprimer la relation entre la concentration des chlorures et le temps par une relation empirique :

$$97\% \text{ HR} : C/C_{15J} = 0.0005 t^{0.92}$$

$$76\% \text{ HR} : C/C_{15J} = 0.0012 t^{0.74}$$

$$55\% \text{ HR} : C/C_{15J} = 0.0007 t^{0.80}$$

$$33\% \text{ HR} : C/C_{15J} = 0.0002 t^{1.03}$$

IV.4.4 Interprétation des résultats obtenus dans cette deuxième partie

Comme suite aux résultats obtenus, nous pouvons dire que l'évolution des profils de concentration des chlorures pour les échantillons en équilibre avec les HR comprises entre 55% et 76% présente une concentration des chlorures maximale dans les premiers

millimètres, cette concentration n'a pas été remarquée dans les profils de concentrations des chlorures issus des essais de diffusion avec HR de 97 %. La zone entre la surface de contact et la profondeur correspond à la concentration maximale appelée zone de convection définie par (Vichot, Ollivier et al. 2008) et remarquée aussi par (Conciatori, Sadouki et al. 2008; Ben Fraj, Bonnet et al. 2012; Sleiman, Amiri et al. 2012). Dans nos profils, la zone de convection est réduite suite au contact continu de l'échantillon non saturé avec la solution de NaCl. Cette zone est plus importante lorsque le matériau est exposé aux cycles séchage/humidification (Ye, Jin et al. 2016), sa profondeur dépend de plusieurs paramètres (Lu, Gao et al. 2015). Cette zone est aussi présente dans les profils de concentration des chlorures des échantillons en équilibre avec une humidité relative de 33% mais elle est faible. Dans les profils à longue durée (12 mois et 18 mois), nous n'avons pas constaté la présence de la zone de convection, elle très réduite. Cela peut être dû à l'humidification totale de la zone voisine de la surface de contact.

Pour la cinétique de transfert, nous pouvons dire que la pénétration des chlorures en milieu partiellement saturé où les échantillons sont en équilibre avec une HR de 76% et de 55% est importante. En effet, en réduisant l'HR en désaturant les pores, on favorise l'adsorption capillaire dans le béton et donc une pénétration des chlorures importante et plus profonde. Ce taux important de pénétration est dû à la combinaison des deux mécanismes de transport des chlorures : la diffusion sous gradient de concentration et la convection sous gradient de pression capillaire. Dans le cas de la présence de deux phases : gazeuse et liquide et en parallèle un degré de saturation supérieur à 0,5, la perméabilité de l'eau (Sleiman 2008; Kameche, Ghomari et al. 2014; Moreira, António et al. 2014) devient un paramètre dominant dans le transfert des chlorures dans le milieu poreux, ce dernier est assuré par capillarité (Conciatori, Sadouki et al. 2008). Ce résultat est mis en évidence aussi par (Oh and Jang 2007) où ils montrent que le transport est très important dans les zones de marnage comparativement aux zones immergées. Les chlorures pénètrent plus profondément dans le milieu partiellement saturé et cela est dû à la convection qui est un processus très rapide (Wang 2012). Pour les échantillons en équilibre avec une humidité relative de 97%, le milieu poreux présente un fort degré de saturation. Dans ces conditions, la considération d'un gradient de pression gazeux n'a pas une influence significative sur le transfert ionique, le mécanisme dominant dans ce cas est la diffusion. Pour les échantillons en équilibre avec une humidité relative de 33 %, le milieu est presque sec i.e. la solution porale est non interconnectée, et la phase gazeuse est la phase dominante, la pénétration des chlorures est faible puisque la perméabilité à l'eau est presque nulle, par conséquent, le transport des chlorures par convection devient nul (Sleiman, Amiri et al. 2012). Dans les profils de concentration des chlorures en fonction de l'état hydrique, nous avons enregistré un pic rencontré aussi dans la littérature. Ce pic correspond à un état hydrique où le transfert des chlorures est le plus important, il est généralement lié au seuil de percolation où le milieu

passé d'un état non conducteur à un état conducteur. Pour les échantillons ayant de faibles degrés de saturation, le transport est possible puisque nous avons enregistré un transfert avec des faibles concentrations de chlorures pour les échantillons en équilibre avec HR de 33%, constaté aussi par (*Oh and Jang 2007*). Ce taux faible de chlorures est issu à la fois du transport des chlorures dans les fils de liquide minces trouvés autour de la matrice cimentaire et sous l'effet du gradient de l'humidité.

Il est clair dans tous les profils que la profondeur de pénétration des chlorures augmente avec l'augmentation de la durée d'exposition aux chlorures. Aussi le taux de pénétration des chlorures diminue en fonction du temps, une relation puissance peut être utilisée pour l'exprimer.

IV.5 L'adsorption d'humidité

Dans cette partie, nous exposons les résultats relatifs à l'essai gravimétrique pour déterminer les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau :

IV.5.1 Solutions salines saturées

Avant l'utilisation des solutions salines, l'humidité relative à l'intérieur de chaque dessiccateur a été vérifiée, nous avons procédé aussi à l'enregistrement des humidités relatives au cours de l'essai d'adsorption durant tout l'essai. Au début de l'essai, la fréquence de l'enregistrement a été une fois par semaine et elle diminue au cours du temps. Nous rappelons que nous avons choisi quatre ambiances d'humidité à savoir 97%, 76%, 55% et 33%.

Les *Figure IV-16*, *Figure IV-17*, *Figure IV-18* et *Figure IV-19* présentent une comparaison entre les humidités relatives théoriques et expérimentales développées dans les dessiccateurs, données respectivement par les solutions salines saturées du Sulfate de Potassium, Chlorure de Sodium, Nitrate de Magnésium hydraté et Chlorure de Magnésium hydraté.

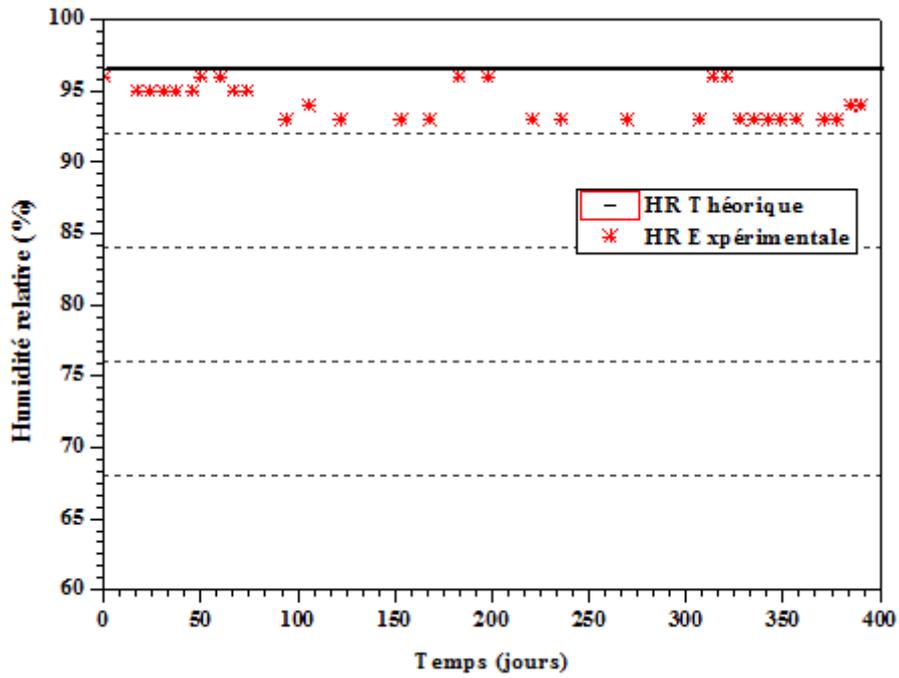


Figure IV-16: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du sulfate de potassium

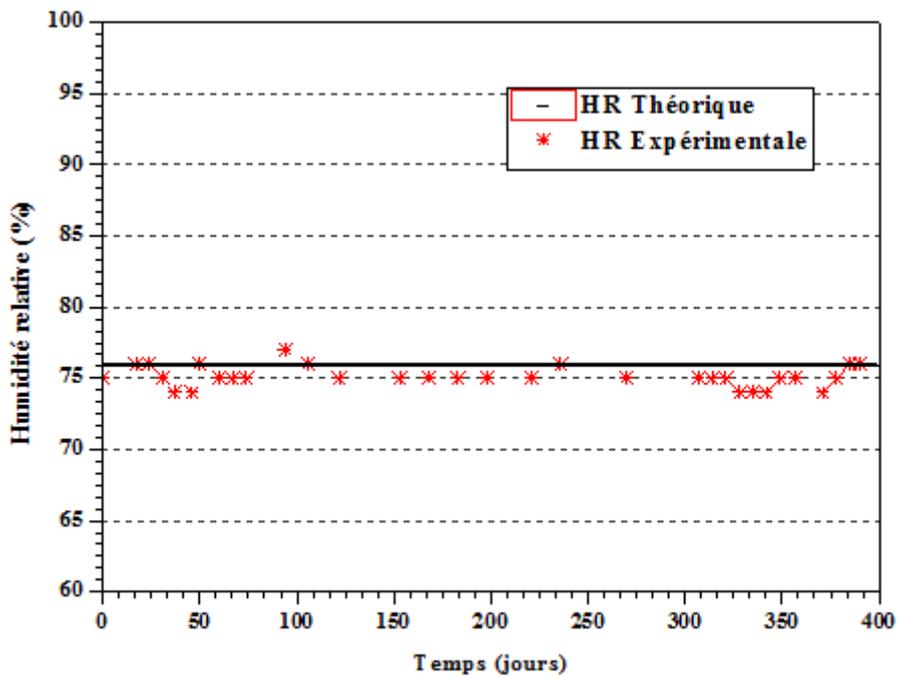


Figure IV-17: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du chlorure de sodium

Nous remarquons que le décalage entre l'humidité relative théorique et les humidités expérimentales varie entre -1% et -4 % pour une humidité relative de 97% (Figure IV-16), entre +1% et -2% (Figure IV-17, Figure IV-18) pour les humidités relatives données par le

NaCl et MgNO₃ et entre 0 et +3% pour une humidité relative de 33% (*Figure IV-19*). Nous constatons que l'écart relatif aux valeurs d'humidité de 33% et de 97% est important.

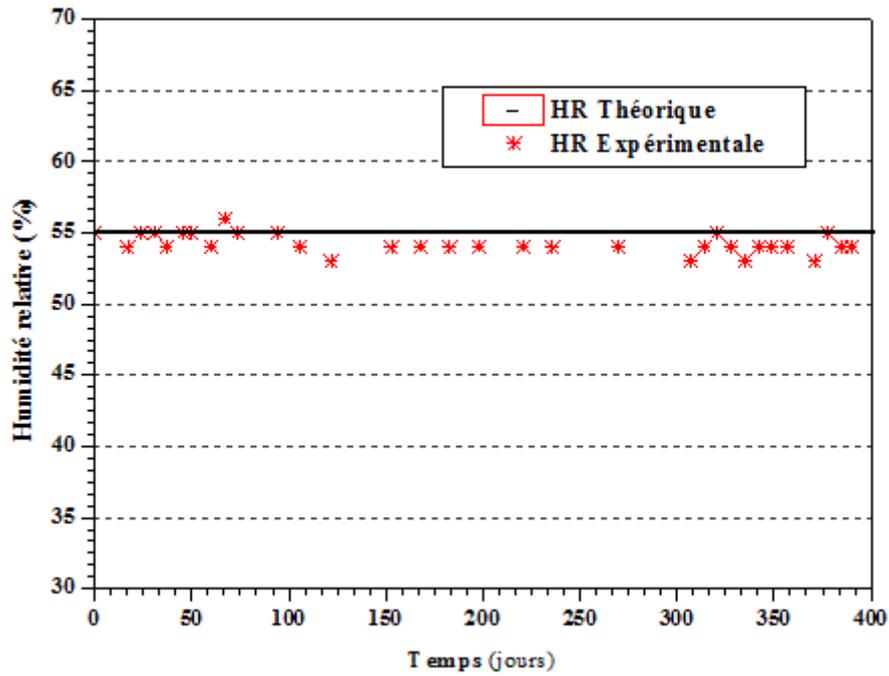


Figure IV-18: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du nitrate de magnésium hydraté

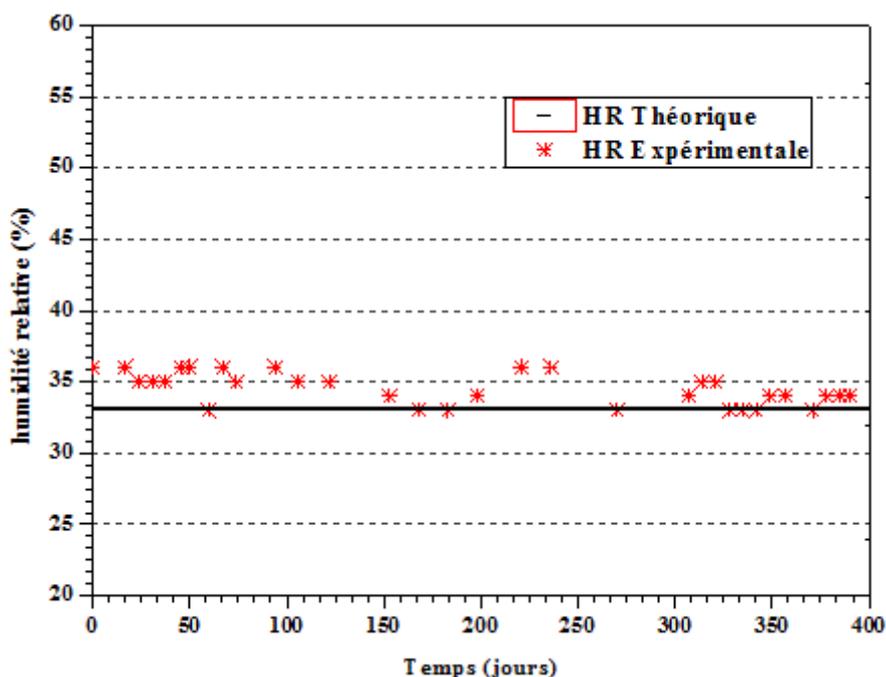


Figure IV-19: Comparaison entre l'humidité théorique et expérimentale donnée par la solution du chlorure de magnésium hydraté

Comme conclusion, nous pouvons dire que l'humidité relative expérimentale coïncide bien avec l'humidité relative théorique de 55% et de 76 %, par contre les humidités relatives expérimentales données par les solutions de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et K_2SO_4 enregistrent un certain écart avec les valeurs théoriques (33% et 97%). Cet écart a été observé par (*Fabien 2012*) pour les humidités faibles et par (*Ben Fraj, Bonnet et al. 2012*) pour l'humidité donnée par une solution K_2SO_4 . Cette différence peut être due d'une part à la dominance de la phase gazeuse pour l'humidité relative de 33% et la dominance de la phase liquide pour l'humidité 97% et d'autre part à l'influence de la variation de la température. Les valeurs moyennes des humidités relatives théoriques 33%, 55%, 76% et 97 % enregistrées sont respectivement 34 %, 54%, 75% et 94 %.

IV.5.2 La cinétique d'adsorption de l'humidité

Nous rappelons que dans cet essai, nous avons utilisé trois échantillons de différentes tailles et une masse du broyat du matériau. L'essai d'adsorption a été réalisé dans des dessiccateurs laissés dans la température ambiante au laboratoire. Trois échantillons sont placés dans un dessiccateur contenant un volume important de solution saline pour favoriser le transfert de l'humidité. Les pesées d'un échantillon au cours de l'essai risquent de perturber le processus de l'humidification suite au déplacement de l'échantillon en dehors du dessiccateur malgré les précautions prises au cours de la pesée. Afin de limiter ces perturbations, nous avons pesé les échantillons deux fois par semaine durant les premières semaines parce que la cinétique du transfert est importante, puis nous avons diminué la cadence du pesage au cours du temps. Ce

qui concerne la précision des pesées, nous avons utilisé une balance de précision 0,1 g pour les disques de 5Øx11 cm, alors que la précision de la balance utilisée pour les autres éléments et le broyat est de 0,0001g. Cette précision est suffisante pour déterminer des faibles teneurs en eau.

La cinétique de l'adsorption présente la variation de la teneur en eau en fonction du temps, elle est difficile à obtenir au cours de l'essai. L'équilibre est atteint lorsque la pente de la courbe est devenue négligeable et aucune variation significative de la masse n'est enregistrée.

La **Figure IV-20** montre la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau des disques 11Øx5 cm exposés aux différentes ambiances d'humidités relatives, nous avons présenté dans la même figure le zoom des courbes de HR55% et de HR33% pour assurer une bonne lisibilité des résultats. Le choix des disques de dimension 11Øx5 cm est venu de son utilisation dans tout notre travail expérimental.

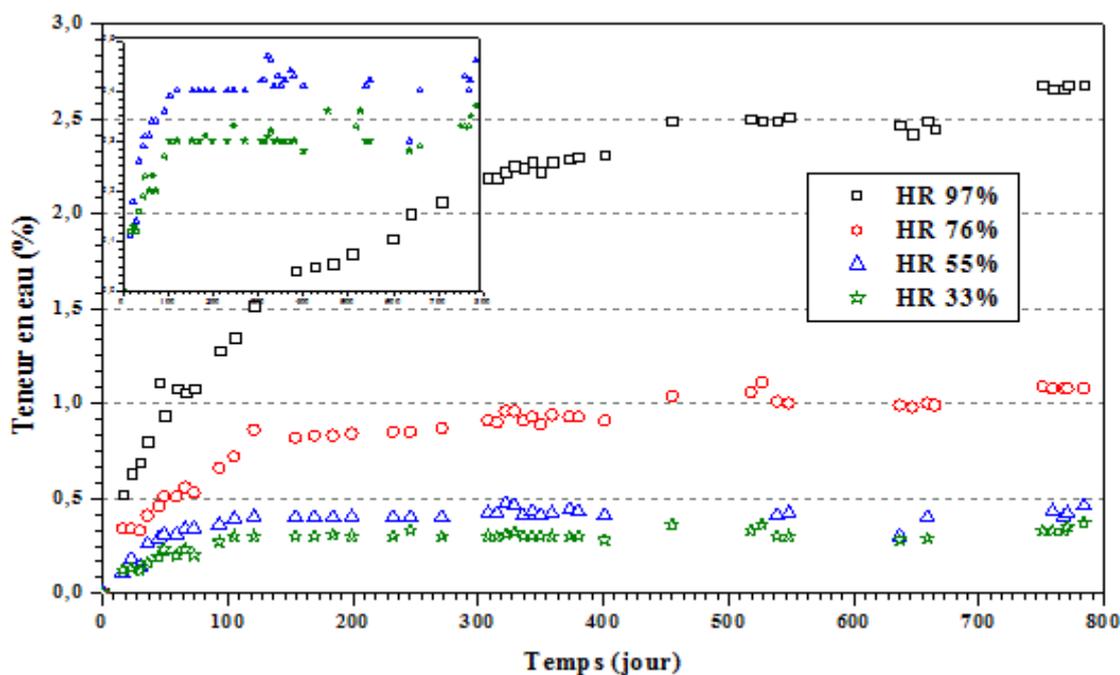


Figure IV-20: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton de dimension 11Øx05 cm

Nous remarquons que toutes les courbes dans leur évolution enregistrent deux phases : la première présente une pente accentuée où la cinétique d'adsorption est très importante, dans la deuxième phase, cette pente diminue en fonction du temps. Lorsque la pente est devenue négligeable, la cinétique tend vers une stabilisation, nous pouvons dire que l'équilibre est atteint. Nous remarquons que la stabilisation des échantillons à l'humidité relative de 97% et de 76% commence à apparaître dans 460 jours, tandis qu'elle est dans 144 jours et 100 jours respectivement pour les échantillons en équilibre avec les humidités relatives de 55% et de 33%.

Les *Figure IV-21*, *Figure IV-22* et *Figure IV-23* présentent respectivement la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau pour les disques d'une masse de 150g et 107g et pour la masse du broyat de 7 g. Nous remarquons toujours que l'adsorption commence avec une très forte et très rapide cinétique puis elle tend vers une stabilisation.

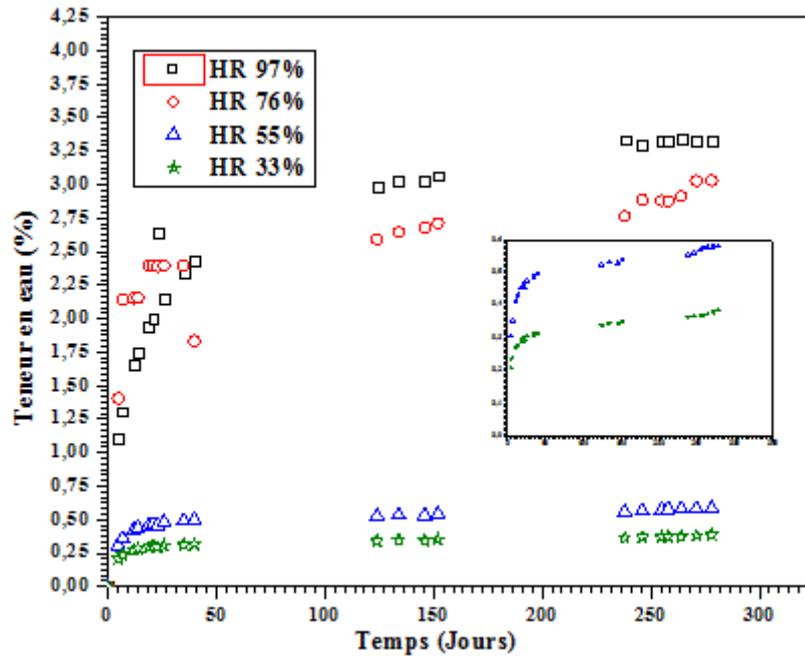


Figure IV-21: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 150g

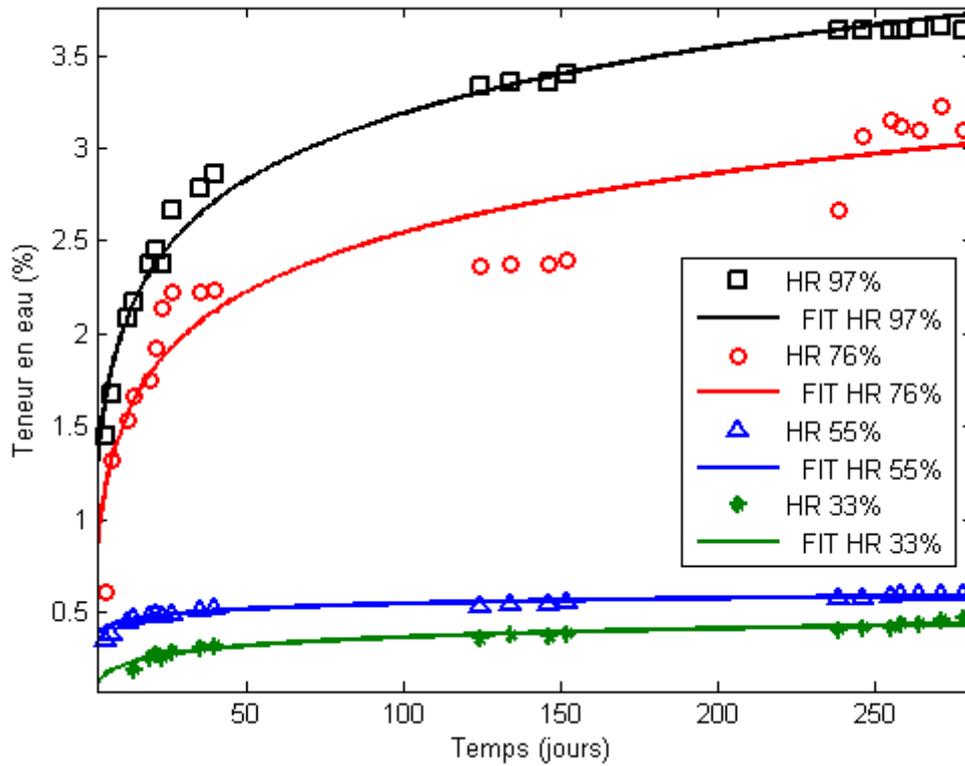


Figure IV-22: La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 107g

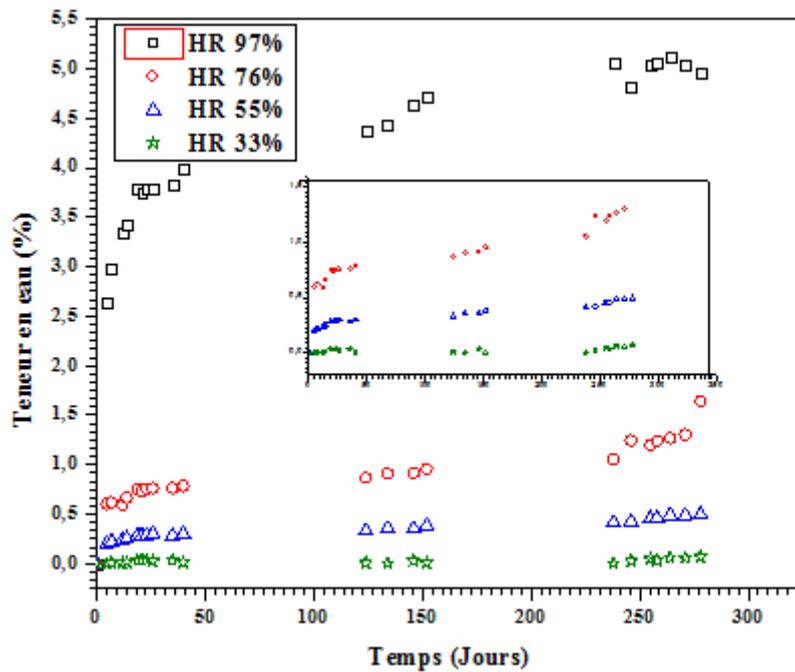


Figure IV-23 : La cinétique d'adsorption de l'humidité pour des disques de béton d'une masse de 7g

Dans la *Figure IV-22*, nous avons présenté l'ajustement des courbes de l'adsorption de la vapeur d'eau, une tendance logarithmique avec des coefficients de corrélation qui sont très proches de 1 a été obtenue. Comme l'adsorption capillaire est exprimée par une relation logarithmique de l'humidité relative ; l'adsorption de la vapeur d'eau peut être aussi exprimée en fonction du logarithme du temps.

Nous constatons que malgré qu'il s'agit d'un seul matériau, les teneurs en eau varient d'une échelle à autre ; elles augmentent avec la diminution de l'échelle mais elles restent dans le même ordre de grandeur.

Durant l'essai, nous n'avons pas enregistré de fluctuations de la teneur en eau dans tout le domaine de l'humidité ; ceci dit que notre milieu est pratiquement neutre en chlorures (*Bonnet and Perrin 1999*), dans le cas de leur présence, ils perturbent l'état hydrique de l'échantillon et ils accentuent par conséquent leur transfert.

IV.6 La fixation des chlorures

La pénétration des chlorures est le résultat du transport des chlorures et leur fixation par la matrice cimentaire, la combinaison de ces deux phénomènes nous donne la distribution des chlorures à différentes profondeurs i.e. profils de concentration.

Les *Figure IV-24*, *Figure IV-25*, *Figure IV-26* et *Figure IV-27* montrent les profils de concentrations des chlorures libres, fixés et totaux pour les différentes ambiances d'humidité et pour deux durées d'exposition aux chlorures : 3 mois et 18 mois. Cela a été fait pour constater l'influence de l'état hydrique du matériau sur la fixation des chlorures.

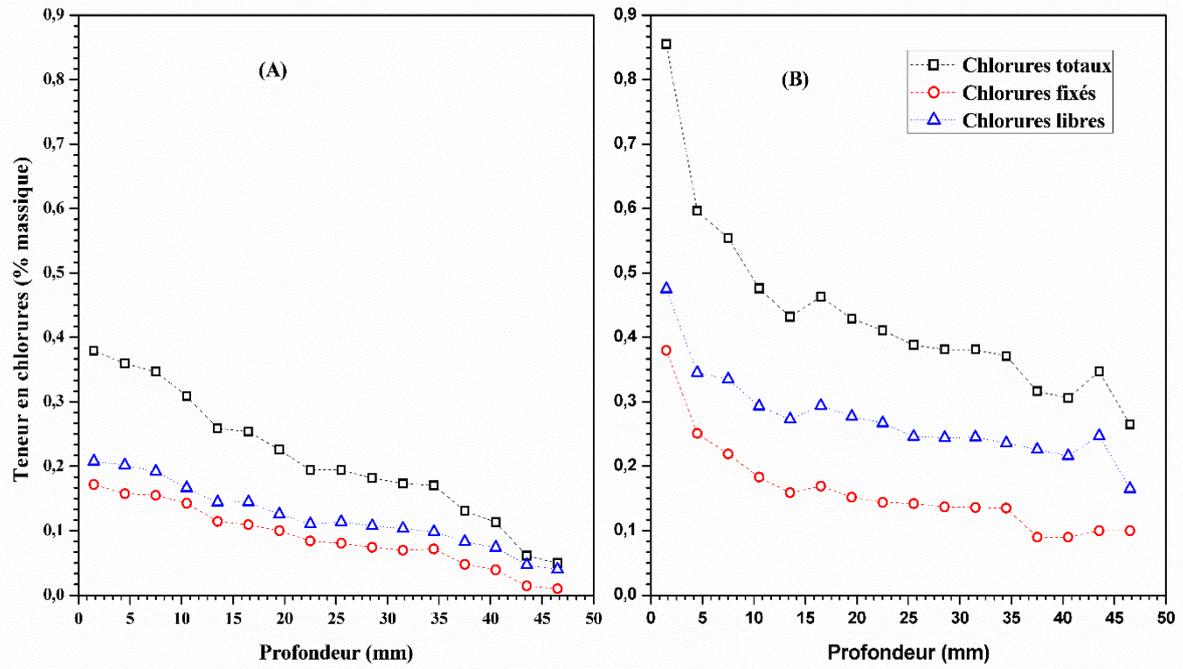


Figure IV-24: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 97% A: 3 mois et B: 18 mois

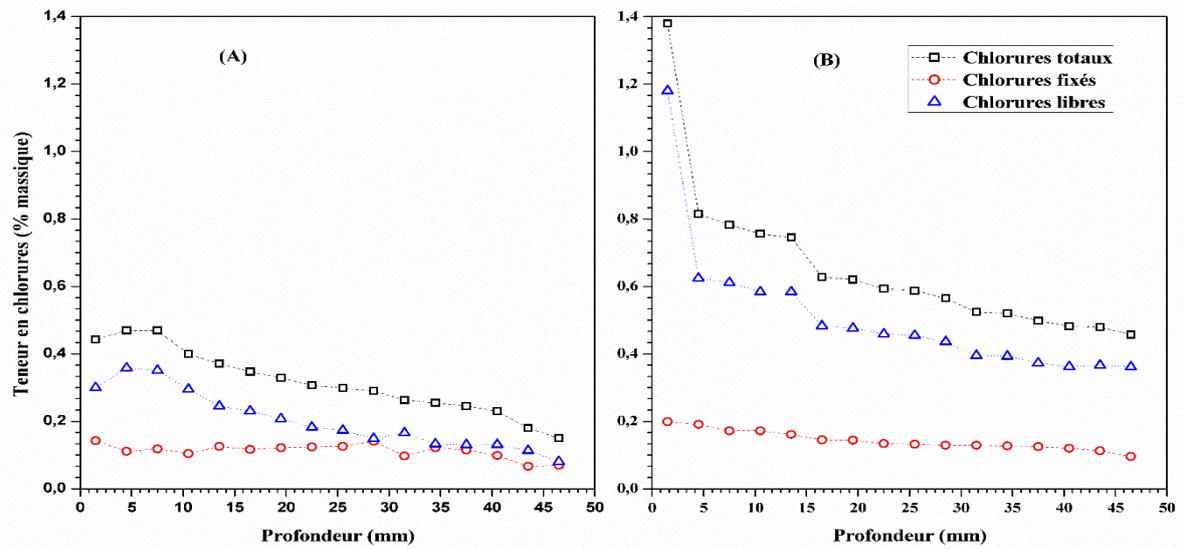


Figure IV-25: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 76% A: 3 mois et B: 18 mois

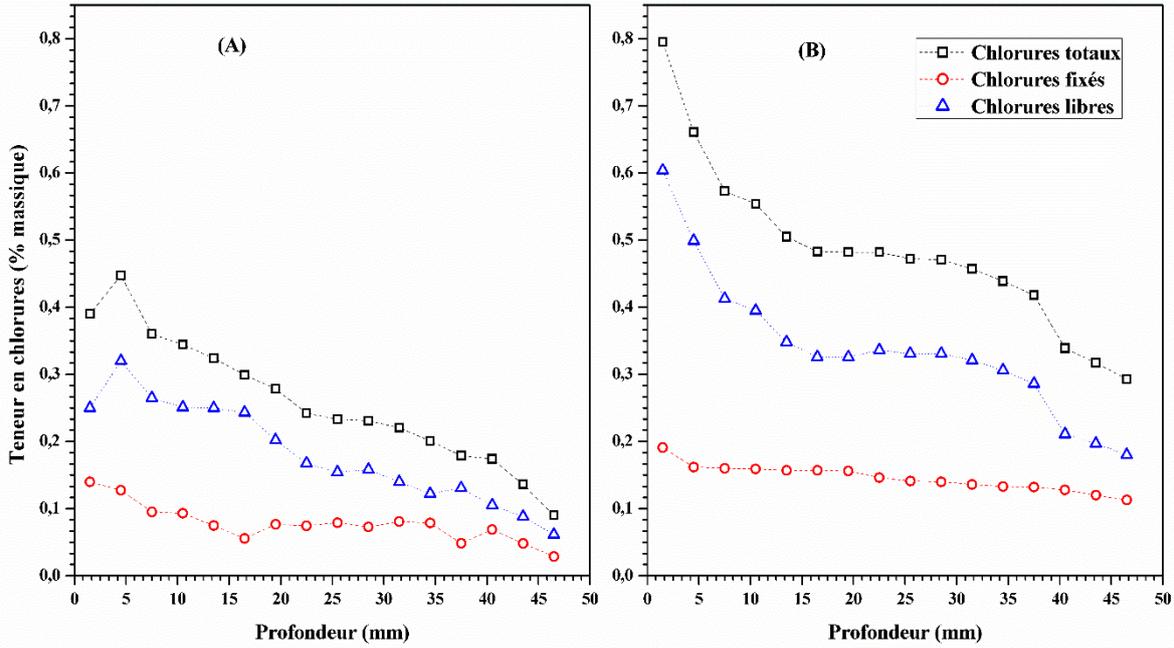


Figure IV-26: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 55% A: 3 mois et B: 18 mois

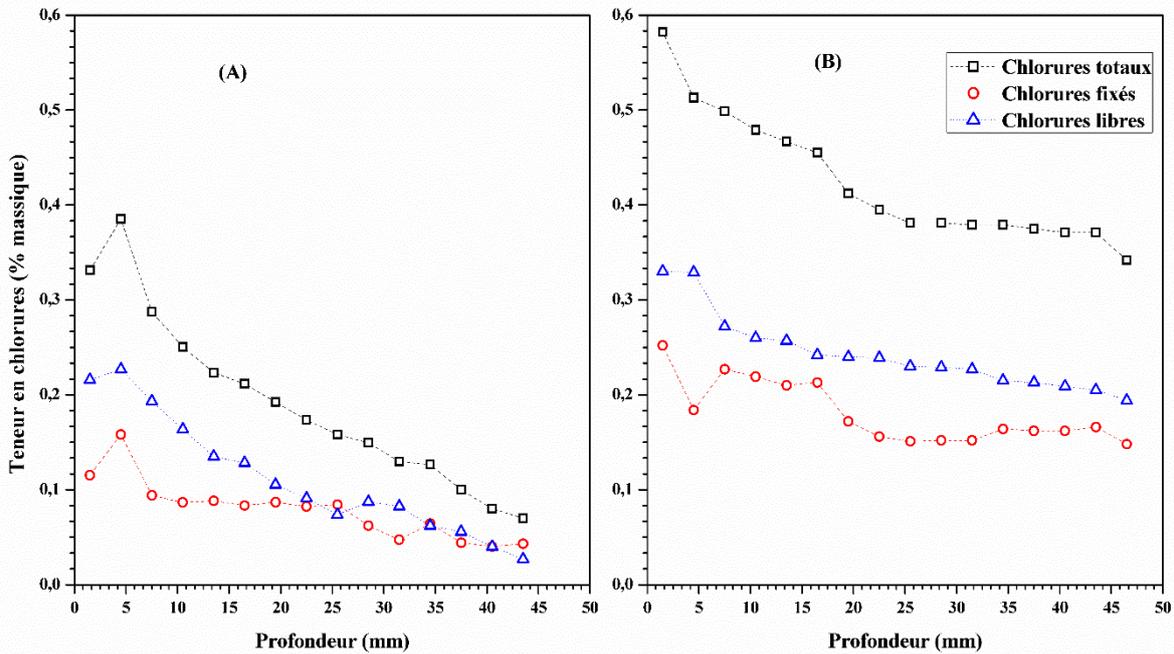


Figure IV-27: Profils de concentration des chlorures pour une ambiance d'humidité HR 33% A: 3 mois et B: 18 mois

Dans la *Figure IV-27* où le matériau est en équilibre avec une HR 33%, l'écart entre les deux profils de concentration des chlorures libres et fixés n'est pas important, il augmente avec l'augmentation de l'humidité relative (cf. *Figure IV-25* et *Figure IV-26*), sauf pour

l'échantillon en équilibre avec HR 97%, cet écart est négligeable (cf. *Figure IV-24*). Pour une durée de trois mois, les chlorures fixés présentent 40%, 38%, 31% et 44% des chlorures totaux respectivement pour HR 97%, HR76%, HR55% et HR 33%.

Nous remarquons que les échantillons à HR 76% enregistrent les plus faibles pourcentages de fixation des chlorures.

Nous rappelons aussi que nous avons déterminé les teneurs en chlorures libres et fixés dans la première partie du transfert. Le même constat a été enregistré, c'est-à-dire que le milieu partiellement saturé qui enregistre un transport important, enregistre aussi un taux important de chlorures dans sa solution interstitielle.

Nous pouvons conclure que la fixation des chlorures dans le milieu partiellement saturé est différente de celle dans les milieux complètement saturés, la fixation des chlorures dépend du degré de saturation qui confirme les constatations du (*de Vera, Climent et al. 2007*). En effet, dans le milieu partiellement saturé où le transport des chlorures se fait par la combinaison de différents mécanismes, la fixation des chlorures est moins importante, cela est dû essentiellement à la convection qui accélère le transfert des chlorures, ces derniers n'auront pas assez de temps pour réagir avec la matrice cimentaire. Ainsi, les ions chlorures préféreront le chemin le plus facile qui est le déplacement dans la phase liquide vers les gros pores (*Luping and Nilsson 1993*) que la fixation sur matrice de C-S-H constituant les pores fins. La diminution de la fixation des chlorures dans les derniers millimètres confirme que la fixation des chlorures dépend aussi de leur concentration dans la solution porale (*Arya, Buenfeld et al. 1990*).

IV.7 Détermination du coefficient de diffusion

Nous avons tracé auparavant les profils de concentration des chlorures pour les différents degrés de saturation et pour des échéances variant de quelques jours à quelques mois. Pour quantifier le taux de pénétration des chlorures, nous avons utilisé la solution de la deuxième loi de Fick.

Pour un transfert par diffusion unidirectionnelle dans un milieu semi-infini, isotrope, La seconde loi de Fick s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IV-2})$$

Avec, D : coefficient de diffusion, C : concentration des chlorures totaux dans l'échantillon, t : temps et x : profondeur.

La solution analytique de l'équation de diffusion (IV-2) pour une source plane instantanée dans un milieu semi-infini est donnée par l'équation (IV-3) (Crank 1975). Cette dernière sera utilisée pour ajuster les profils de concentration obtenus expérimentalement.

$$C(x, t) = \frac{C_s}{\sqrt{\pi * Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{IV-3})$$

Avec : C(x, t), la concentration des chlorures totaux a une profondeur (x) et une durée d'exposition (t), Cs : la quantité des chlorures à la surface, D : coefficient de diffusion apparent (m²/s).

Le **Tableau IV-5** présente les résultats de l'ajustement des profils expérimentaux par l'équation (IV-3). Le coefficient de diffusion peut être appelé dans ce cas un coefficient de transport, il n'est pas constant, il dépend du temps d'exposition aux chlorures et de l'état hydrique du matériau.

Tableau IV-5 : Les résultats de l'ajustement des profils de concentration des chlorures libres par l'équation (IV-3)

	Temps (Jours)	Cs (%)	D*10 ⁻¹¹ (m ² /s)	R ²	Dmoyen*10 ⁻¹¹ (m ² /s)
HR 97%	15	0,1765	5,00	0,96	
	40	0,2785	4,05	0,98	
	90	0,3455	3,86	0,95	
	180	0,4470	7,41	0,86	
	360	0,4979	2,54	0,81	
	540	0,5320	1,22	0,86	3,33
HR 76%	15	0,2313	10,25	0,97	
	40	0,3839	5,89	0,95	
	90	0,4169	7,26	0,94	
	180	0,5745	6,11	0,97	
	360	0,6068	3,12	0,84	
	540	0,6623	2,96	0,93	5,93
HR 55%	15	0,1828	6,12	0,98	
	40	0,2582	5,87	0,95	
	90	0,3751	5,63	0,91	
	180	0,5097	6,25	0,95	
	360	0,5814	2,13	0,75	
	540	0,5797	1,81	0,87	4,63
HR 33%	15	0,1883	2,92	0,97	
	40	0,2514	2,19	0,99	
	90	0,3027	3,56	0,91	
	180	0,3778	4,03	0,94	
	360	0,4702	2,51	0,92	
	540	0,4782	2,99	0,73	3,03

Nous remarquons dans le **Tableau IV-5**, que le coefficient de transport moyen obtenu pour HR76% est plus grand que celui de HR55%, de HR97% et de HR33%.

Les coefficients de transport des chlorures pour une HR 33% augmentent en fonction du temps (entre 15 jours et 180 jours), expliquant une pénétration des chlorures par flux de l'humidité à l'intérieur du réseau poreux, qui est du principalement au gradient de l'humidité qu'au gradient de concentration libre (*Ababneh and Xi 2002*). Ce qui confirme que l'humidité participe aussi au transport des chlorures dans le réseau poreux et que l'humidification d'un matériau sec par une solution saline durant une journée peut faire pénétrer les chlorures plus profondément que ne le feront plusieurs mois de diffusion en milieu saturé (*Francy 1998*) cité par (*Ben Fraj 2009*).

IV.7.1 La relation entre le temps et le coefficient de transport

Dans la *Figure IV-28*, nous avons présenté le coefficient de transport en fonction du temps. Nous remarquons qu'il diminue en fonction du temps, une relation exponentielle peut être utilisée pour ajuster la variation de ce coefficient en fonction du temps, avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,96 comme il est montré dans le *Tableau IV-6*, dans ce dernier, nous avons présenté les résultats de l'ajustement pour les différents états de saturation sauf pour HR 33%, cela est dû aux perturbations enregistrées du coefficient de transport dans cette ambiance d'humidité.

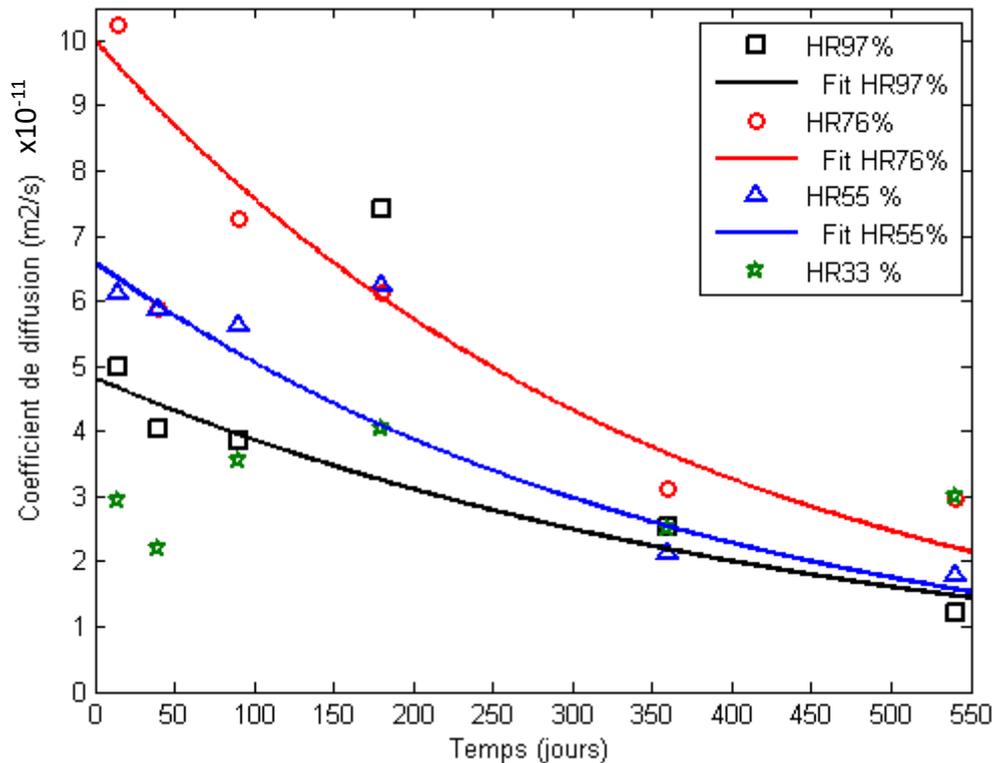


Figure IV-28: Relation entre le temps et le coefficient de transport

Cette diminution de la valeur du coefficient de transport en fonction du temps peut être due à l'hydratation du ciment et comme peut être due aussi à la concentration des chlorures dans le matériau qui augmente en fonction du temps.

Tableau IV-6: Les résultats de l'ajustement de la variation du coefficient du transport en fonction du temps

HR	L'équation	R ²
HR 97%	$D = 4,81 e^{-0,0021t}$	0,95
HR 76%	$D = 10,00 e^{-0,0027t}$	0,96
HR 55%	$D = 6,58 e^{-0,0026t}$	0,97
HR 33%	/	/

IV.7.2 La relation entre le coefficient de transport et l'humidité relative

Nous rappelons que le but principal de ce travail de recherche est d'étudier l'influence de l'état hydrique du matériau sur la pénétration des chlorures.

Dans la *Figure IV-29*, nous avons ajusté la variation du coefficient de transport des chlorures en fonction de l'humidité relative entre 33% et 76% par une relation logarithmique. Nous pouvons lier cette tendance à l'adsorption capillaire qui est en fonction du logarithme de l'humidité relative.

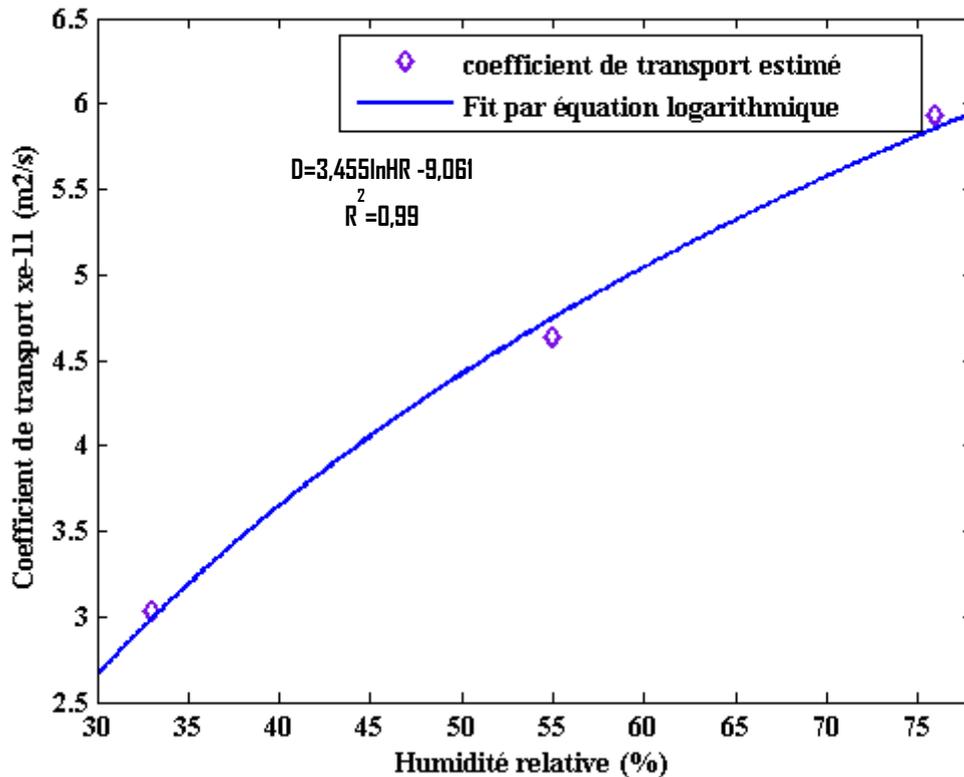


Figure IV-29: La relation entre le coefficient de transport et l'humidité relative du matériau

IV.8 La détermination de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau

Dans le paragraphe (VI-4), nous avons présenté la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau, dans cette présente section, nous allons présenter les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau.

La *Figure IV-30* représente les points expérimentaux obtenus, nous optons pour la présentation de l'isotherme de sorption la plus connue, qui présente la teneur en eau massique à l'équilibre en fonction de l'humidité relative. Nous remarquons que l'allure de la variation de la teneur en eau en fonction de l'humidité est conforme à la plupart des observations expérimentales d'adsorption (*Poyet 2009; Moreira, António et al. 2014*) étudiées sur le béton.

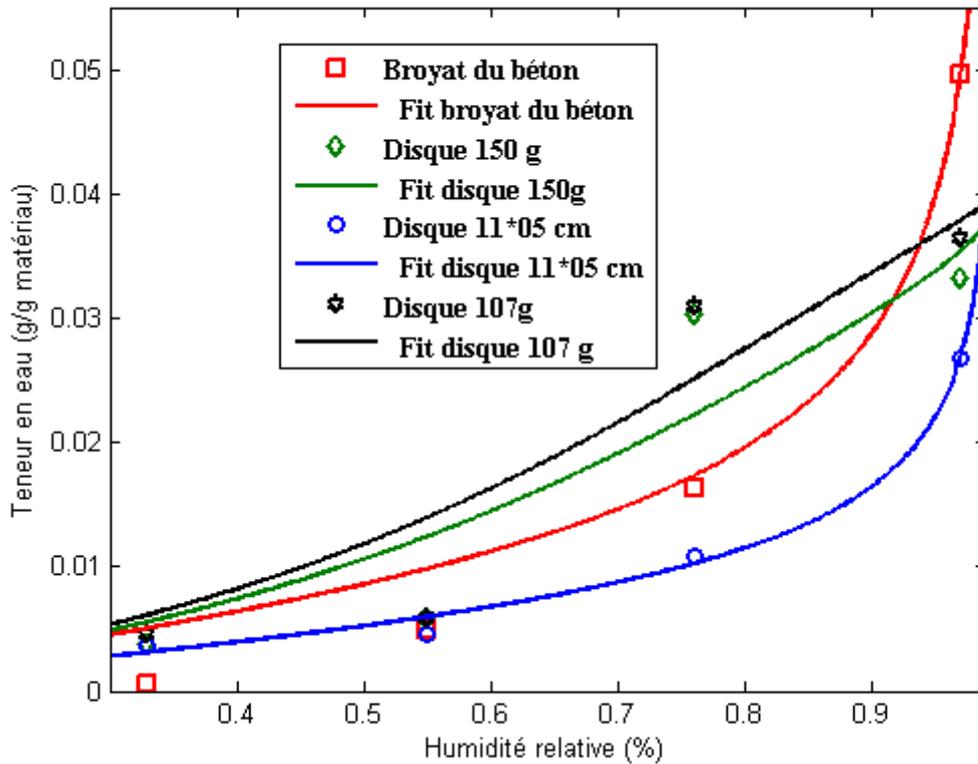


Figure IV-30: Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau

Dans la *Figure IV-30*, nous avons ajusté les points expérimentaux par le modèle de *GAB* (*Miquel 1997*) cité dans (*Bonnet and Perrin 1999*) exprimé par l'équation *IV-4* :

$$W(HR) = \frac{HR}{aHR^2 + bHR + c} * \frac{1}{(1-HR)^d} \quad (IV-4)$$

$W(HR)$: la teneur en eau à l'équilibre, a , b , c et d : les paramètres du modèle, et HR : l'humidité relative.

Dans la figure, nous remarquons que l'augmentation de l'humidité provoque une augmentation de la teneur en eau, au-delà de HR 55%, cette augmentation devient accentuée, ceci signifie que nous sommes passé à une fixation de la vapeur d'eau par multicouche. Pour l'intervalle de HR 0% et HR 33%, nous ne sommes pas intéressés à la détermination de la teneur en eau puisque la fixation de la vapeur d'eau est généralement monocouche, la teneur en eau dans ce cas est très faible, ce qui rend le transfert non significatif.

Nous remarquons dans la même figure que les dimensions et la forme du matériau influent sur fixation de la vapeur d'eau. À HR 33%, les teneurs en eau des différents éléments coïncident sauf pour le broyat du matériau qui a enregistré une teneur en eau très faible en la comparant aux autres. À HR 55%, tous les éléments ont enregistré presque la même teneur en eau. Pour

HR 76% et HR 96%, nous avons enregistré une différence entre la teneur en eau des disques qui ont une masse de 107g et des disques ont une masse de 150g ; alors que le décalage entre la teneur en eau de ces derniers et celle de disque 11Øx5 cm ainsi le broyat du matériau est important. Ce décalage peut être dû soit à l'équilibre total qui n'est pas atteint dans les disques de 11Øx5 cm, soit aux dimensions de l'échantillon qui peuvent provoquer une sur ou sous-estimation de la teneur en eau.

Pour faire une comparaison entre les quatre échantillons utilisés, nous avons calculé la surface spécifique de chaque matériau en utilisant l'équation de **BET** (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) (*Brunauer, Emmett et al. 1938*) qui présente une généralisation de l'équation de Langmuir et de l'adsorption sur une couche mono moléculaire à une adsorption multicouche comme déjà il est cité dans le chapitre I.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c*HR}{(1-HR)(1-HR+c*HR)} \quad \text{(IV-5)}$$

Avec : W_m : c'est la teneur en eau adsorbée sur la couche monomoléculaire

Nous avons utilisé l'équation **IV-5** qui nous permet de trouver la valeur W_m en ajustant les points expérimentaux. Les paramètres de l'ajustement sont présentés dans le **Tableau IV-7**.

A partir de la courbe de l'isotherme d'adsorption de l'humidité, nous pouvons calculer la surface spécifique par l'équation **IV-6** (Saeidpour and Wadsö 2015):

$$S = \frac{A*N_A*v_m}{M_w} \quad \text{(IV-6)}$$

Avec :

A : la surface occupée par une molécule d'eau ($1,06 \times 10^{-19} \text{ m}^2$), N_A : le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), M_w : la masse molaire de l'eau (g/mol^{-1}).

Tableau IV-7: Les paramètres de l'ajustement des courbes de l'isotherme et la surface spécifique

Elément	C	W _m (%)	HR correspond à W _m	S (m ² /g)
Broyat du béton	10,24	0,1529	19	8,17
Disque 107g	40,61	0,1200	13	6,42
Disque 150g	90,61	0,1102	10	5,89
Disque 11Øx5 cm	80,59	0,0840	9	4,49

Nous remarquons que l'humidité relative correspond à la teneur en eau adsorbée sur la couche monomoléculaire est compris entre 9 et 19%. Nous constatons que les disques 11Øx5 cm ont la petite surface spécifique.

Les équations **IV-6** et **7** permettent de calculer le nombre de couche et l'épaisseur de la couche adsorbée :

$$n = \frac{W}{W_m} \tag{IV-6}$$

n: nombre de couche

$$E = n * \text{encombrement surfacique par une molécule d'eau} \tag{IV-7}$$

Nous avons pris la valeur de l'encombrement surfacique par une molécule d'eau :3.5 Å (*Daian 1986*).

Dans cette partie, nous avons utilisé des disques 11Øx5 cm qui sont soumis à des solutions salines saturées pendant une durée supérieure à 3 ans.

L'utilisation des courbes de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau permet de définir aussi la structure des pores suivant l'état hydrique du matériau (*Baroghel-Bouny 2007*). Nous remarquons dans le **Tableau IV-8** qu'à partir de HR 55%, l'eau capillaire commence à se former. Nous remarquons aussi qu'à HR 97%, le nombre de couches est important.

Tableau IV-8: les valeurs de n : nombre de couches et E: épaisseur de la couche adsorbée

	HR 97%	HR 76%	HR 55%	HR 33%
n : nombre de couches	44	23	13	04
E : épaisseur de la couche adsorbée (nm)	15,4	7,82	4.55	1,40

IV.8.1 La détermination de la perméabilité relative du béton

La perméabilité du béton est un paramètre clé dans le transfert des chlorures en milieu partiellement saturé. Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau permettent de modéliser la perméabilité relative du matériau soit du gaz ou du liquide. A cet effet, nous avons utilisé les résultats relatifs aux disques 11Øx5 cm.

Nous avons utilisé l'approche de VGM (Van Genuchten Mualem) (*Genuchten 1980*) :

Le degré de saturation peut être calculer par l'équation **IV-8**

$$DS = \frac{W(t)}{W(s)} \tag{IV-8}$$

Avec :

DS : degré de saturation, W(t) : teneur en eau à l'instant t et W(s) : teneur en eau à la saturation

La pression capillaire peut être calculée par la loi de Laplace :

$$P_c = -\frac{R*T*M_w}{M} \ln HR \tag{IV-9}$$

R : constante des gaz parfaits (8.3144 J/Mol.k), T : température en Kalvin, M_w : masse volumique de l'eau (Kg/m³), M : masse molaire de l'eau (Kg/mol).

Dans la *Figure IV-31*, nous avons tracé la courbe des pressions capillaires et la courbe des degrés de saturation en fonction de l'humidité relative.

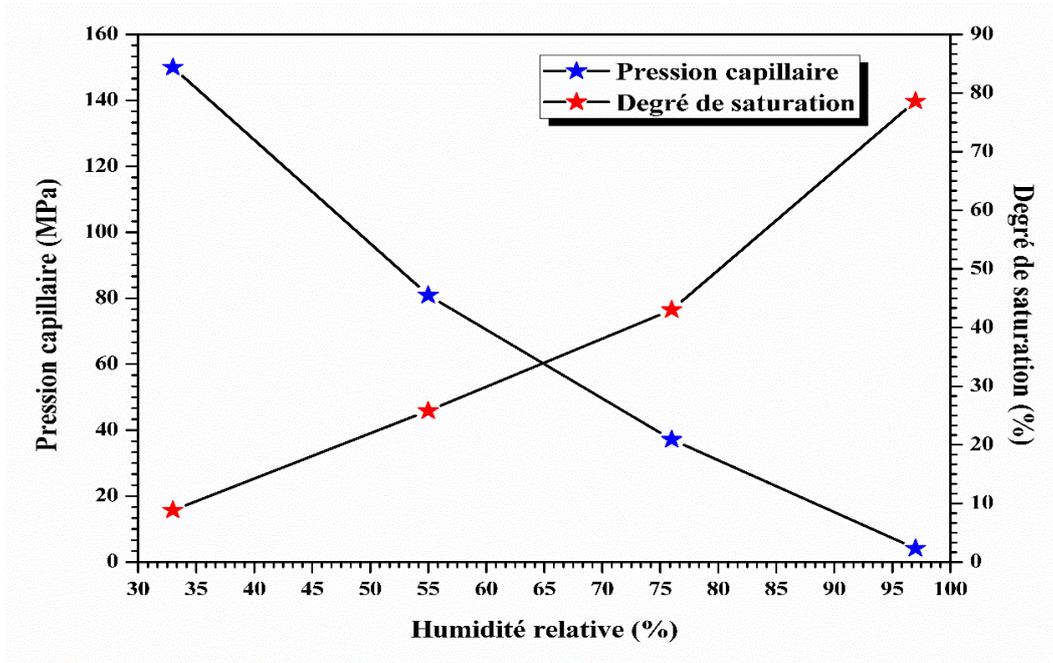


Figure IV-31: Courbes de pression capillaire et degrés de saturation en fonction de l'humidité relative

Dans cette approche, la pression capillaire peut être exprimée en fonction du degré de saturation par l'équation **IV-10**

$$Pc = a * (DS^{-b} - 1)^{1-1/b} \tag{IV-10}$$

a et b sont deux coefficients qui peuvent être déduits en ajustant la courbe de la pression capillaire par l'équation **IV-10**.

L'ajustement de la courbe a donné : a = 24.570, b= 1.750 avec un R²=0.96

Nous pouvons maintenant calculer la perméabilité relative au gaz par l'équation **IV-11** et au liquide par l'équation **IV-12** pour chaque état de saturation.

$$K_{rgaz} = (1 - DS)^\varepsilon (1 - DS^{\frac{1}{m}})^{2m} \tag{IV-11}$$

$$K_{rliq} = \sqrt{DS} (1 - (1 - DS^{\frac{1}{m}})^m)^2 \tag{IV-12}$$

Avec :

K_{rgaz} : la perméabilité relative au gaz, K_{rliq} : la perméabilité relative au liquide et m =1/b.

$$0 < m < 1$$

La **Figure IV-32** présente la courbe de la perméabilité relative au gaz et au liquide en fonction de l'humidité relative.

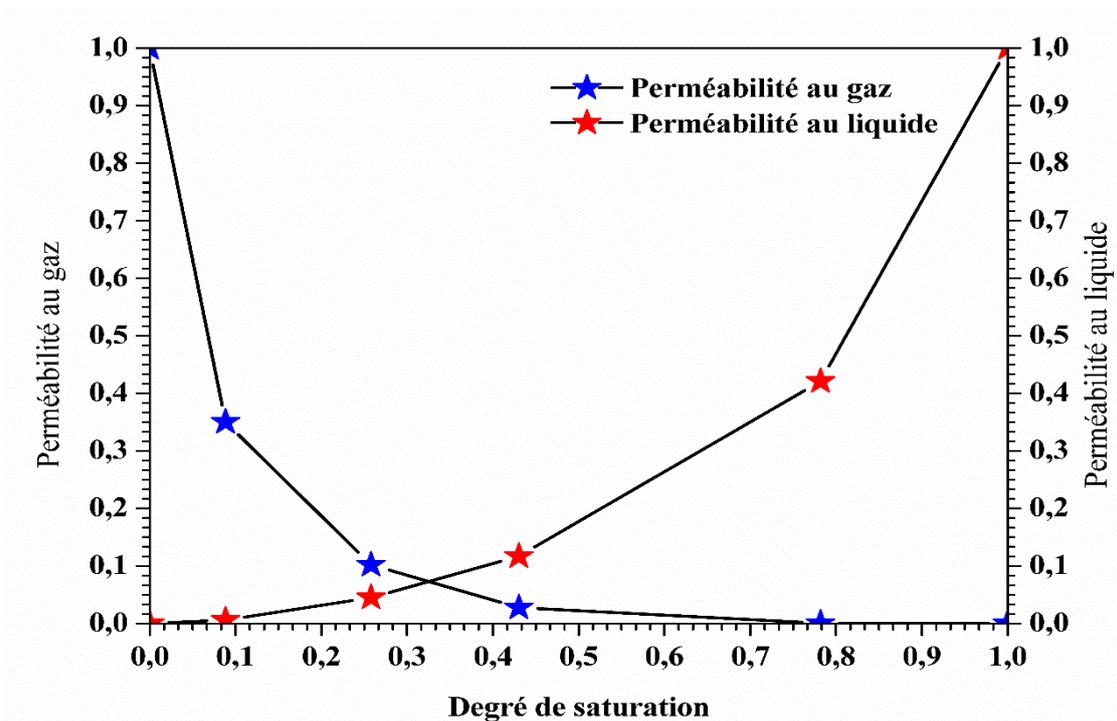


Figure IV-32: La perméabilité relative au liquide et au gaz en fonction de l'humidité relative

IV.8.2 La relation entre le transfert des chlorures et l'état hydrique du matériau

Nous avons présenté l'isotherme de fixation de la vapeur d'eau pour clarifier la relation entre l'état hydrique du béton et le transfert des chlorures. Pour des degrés de saturation élevés, la condensation capillaire génère une phase continue et fortement connectée, par contre la phase gazeuse se présente dans des îlots séparés, qui ne participent pas au transfert, dans cette situation, la diffusion devient le processus dominant dans la pénétration des chlorures. Lorsque le degré de saturation diminue, la solution porale constitue des couches adsorbées avec des gros pores, ces derniers sont partagés entre la vapeur d'eau et le liquide. Dans cette condition, la perméabilité de la phase liquide est importante, qui rend par conséquent le transfert possible par la combinaison de l'adsorption capillaire et la diffusion dans la phase liquide. Lorsque le degré de saturation est faible, l'eau capillaire occupe les pores dans un ordre croissant en fonction de leurs rayons, mais elle ne forme pas un amas connecté entre eux, elle se présente sous forme d'îlots séparés les uns des autres, la phase gazeuse devenue la phase dominante, le transfert des chlorures est possible à travers cette solution, mais il est faible, il est possible aussi à travers l'humidité. Nous avons présenté dans la *Figure IV-33* un récapitulatif de la relation entre l'état hydrique du matériau et le transfert des chlorures en utilisant les isothermes d'adsorption de la teneur en eau.

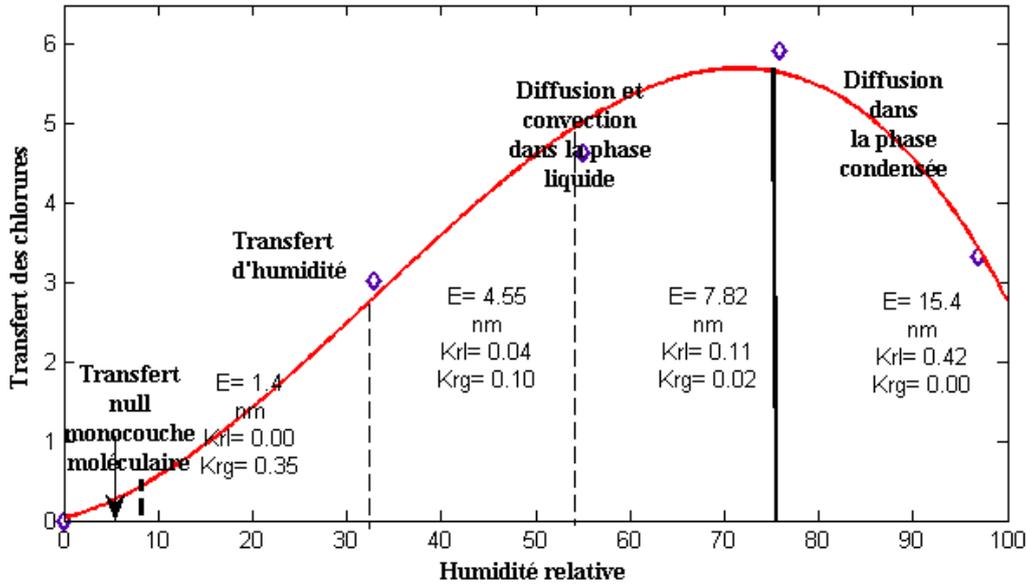


Figure IV-33: Schématisation de la relation entre l'état hydrique et le transfert des chlorures

IV.9 Isotherme de fixation des chlorures

IV.9.1 La méthode d'équilibre

La méthode d'équilibre est la méthode la plus utilisée pour la détermination des isothermes de fixation des chlorures, nous rappelons qu'elle consiste à immerger le broyat du béton dans des solutions de différentes concentrations initiales connues. Selon (*Arliguie and Hornain 2007*), une durée de deux mois est suffisante pour atteindre l'équilibre. Dans le travail de (*Ben Fraj 2009*) l'auteur a suivi la cinétique de fixation des ions chlorures, il a observé qu'une durée qui varie entre 2 et 3 mois est suffisante pour atteindre l'équilibre. Dans notre cas, nous avons laissé l'essai plus de deux mois sans vérifier l'équilibre pour qu'il n'y ait pas une modification de la concentration de la solution qui peut être provoquée par les prélèvements. Après quatre vérifications, nous avons constaté l'équilibre.

Dans la *Figure IV-34*, nous avons présenté les concentrations des chlorures fixés en fonction des concentrations des chlorures libres. Nous avons ajusté ces points expérimentaux par le modèle de Freundlich. Nous rappelons que ce dernier se présente sous forme d'une relation exponentielle. L'équation **IV-13** présente l'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.99.

$$C_B = 0.0003346 * C_F^{0.715} \quad \text{(VI-13)}$$

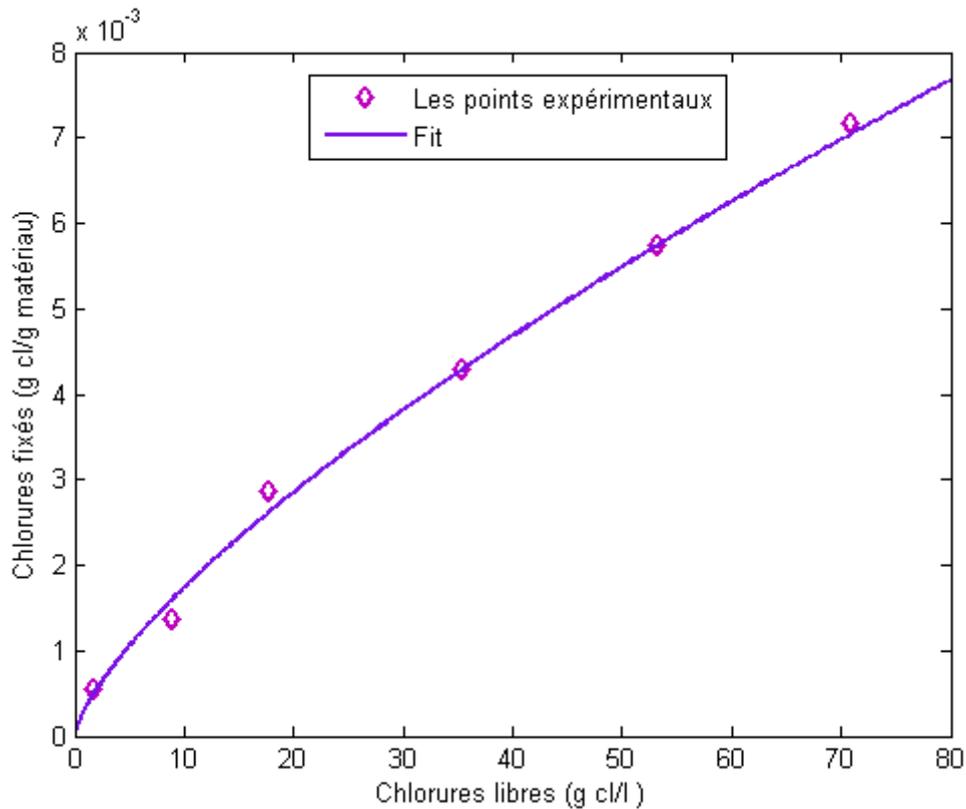


Figure IV-34: Modélisation des isothermes de fixation des chlorures (méthode d'équilibre)

IV.9.2 La méthode des profils

IV.9.2.1 Degré de saturation

La relation entre les chlorures libres et fixés peut être exprimée par l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations des chlorures libres.

La *Figure IV-35* montre l'isotherme de fixation des chlorures pour les quatre degrés de saturation à savoir 30%, 45%, 70% et 90% et leur ajustement en utilisant le modèle de Langmuir. Le *Tableau IV-9* présente les résultats de l'ajustement.

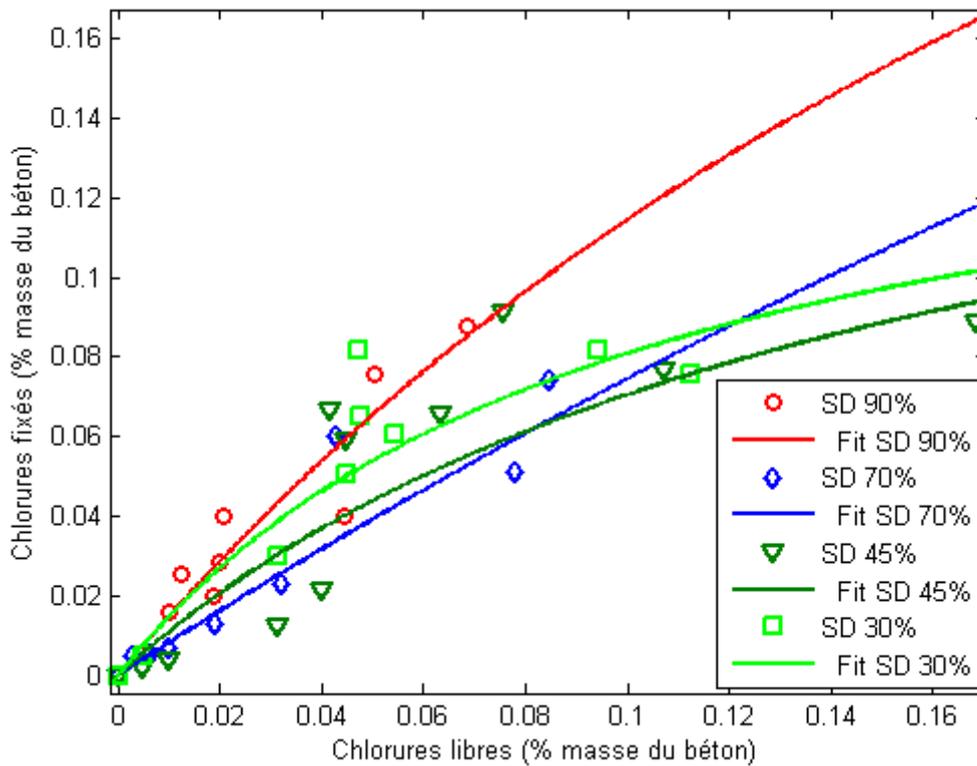


Figure IV-35: Isothermes de fixation des chlorures

Tableau IV-9: Résultats de l'ajustement des isothermes de fixation des chlorures en fonction des degrés de saturation

Degré de saturation	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
	K	C _{bm}	R ²	a	b	R ²
90%	3,343	0,456	0,90	0,860	0,863	0,90
70%	1,072	0,770	0,96	0,974	1,091	0,96
45%	6,438	0,180	0,88	0,346	0,710	0,85
30%	9,996	0,161	0,95	0,310	0,588	0,92

Nous remarquons que la capacité de fixation des chlorures augmente par l'augmentation du degré de saturation entre 45% et 90%. Quoique, à un degré de saturation de 30%, la capacité de fixation des chlorures est importante.

Dans le *Tableau IV-9*, nous avons aussi montré les résultats de l'ajustement des isothermes par le modèle de Freundlich, nous remarquons que les deux modèles s'adaptent à la fixation des chlorures avec un coefficient de corrélation de 0.92 pour Langmuir et de 0.9 pour Freundlich. Nous constatons que les paramètres du modèle varient avec la variation du degré de saturation.

Nous pouvons conclure que l'état hydrique du matériau a une influence significative sur les isothermes de fixation des chlorures.

IV.9.2.2 Humidité relative

Dans cette partie, nous avons toujours continué à déterminer les isothermes de fixation des chlorures, mais cette fois-ci, pour trois durées d'exposition aux chlorures, à savoir 3, 12 et 18 mois, et pour les différentes ambiances d'humidité relative.

Nous avons évalué la fixation des chlorures en milieu non saturé en ajustant les points expérimentaux par des courbes d'isotherme de fixation des chlorures comme il est montré dans les *Figure IV-36*, *Figure IV-37* et *Figure IV-38*. Dans la *Figure IV-36*, les courbes Fit HR 33%, Fit HR 55% et Fit HR 76% présentent respectivement l'ajustement des points expérimentaux pour HR 33%, HR 55% et HR 76% par le modèle de Langmuir, tandis que Fit HR 97% présente l'ajustement des points expérimentaux de HR 97% par la relation de Freundlich, c'est applicable aussi aux *Figure IV-37* et *Figure IV-38*.

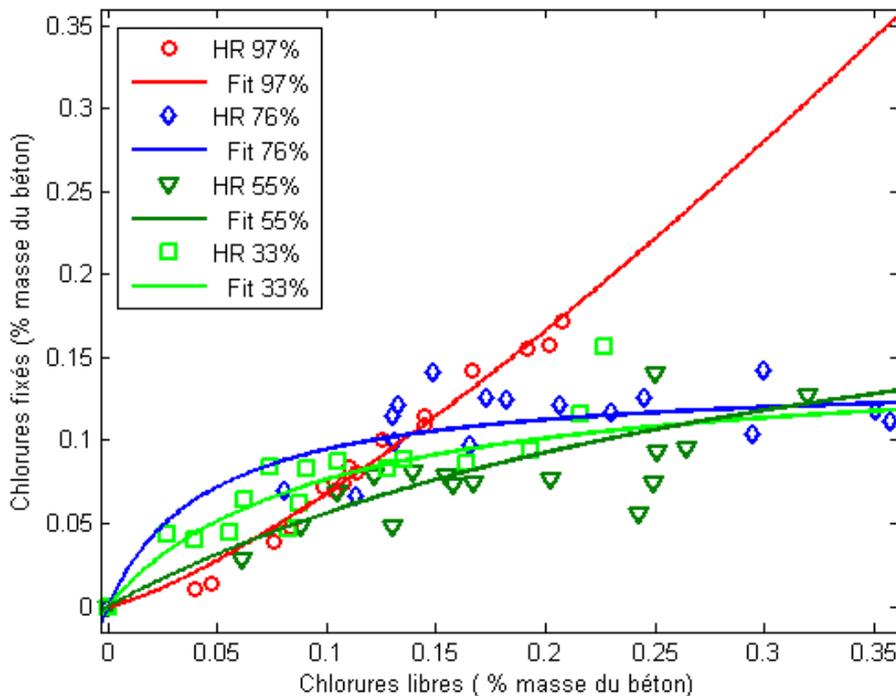


Figure IV-36: Isotherme de fixation des chlorures pour une durée de 3 mois

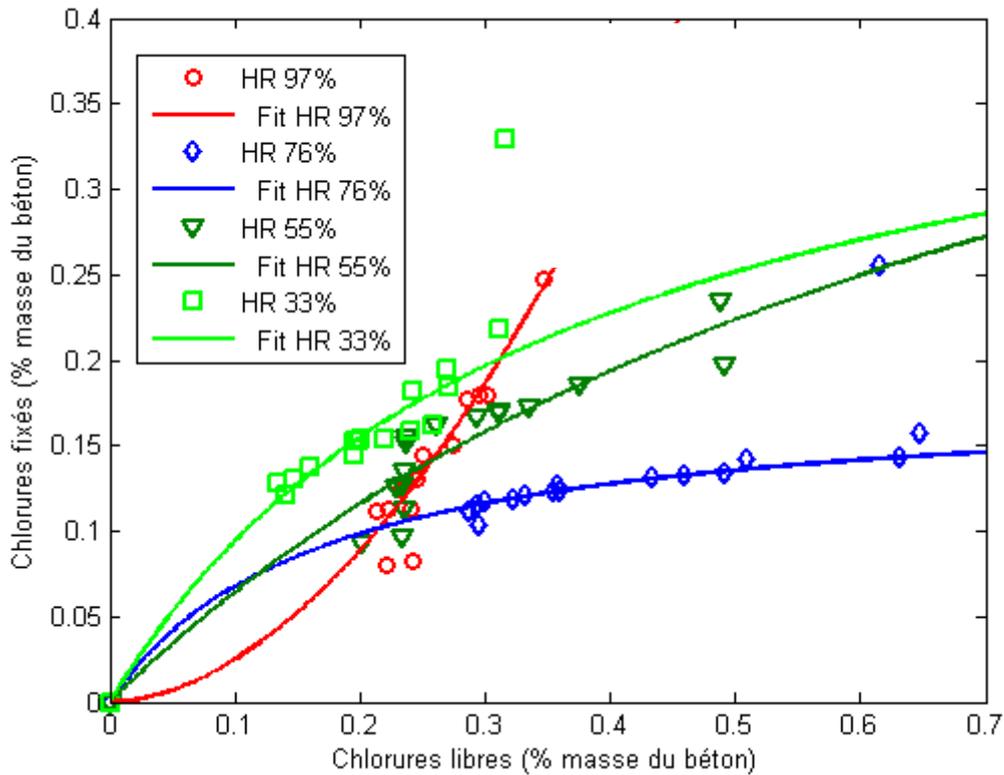


Figure IV-37: Isothermes de fixation des chlorures pour une durée de 12 mois

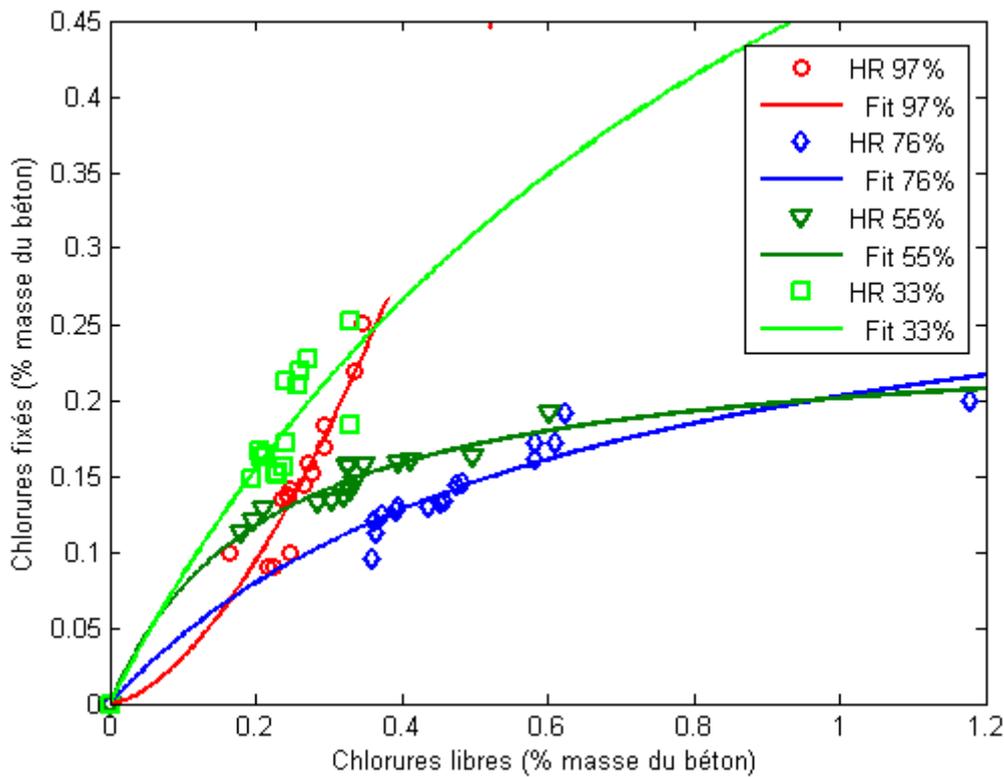


Figure IV-38: Isothermes de fixation des chlorures pour une durée de 18 mois

Après une première lecture des résultats, il est clair que la fixation des chlorures est fortement liée à l'état de saturation du matériau. Nous remarquons dans les toutes figures que la fixation des chlorures pour les échantillons de HR 76% est faible quoique la pénétration des chlorures est importante. Dans l'intervalle où HR est comprise entre 33% et 76%, l'augmentation de l'état de saturation réduit la capacité du matériau à fixer les chlorures. Pour HR 96% la fixation des chlorures est importante.

Le *Tableau IV-10* présente les paramètres d'ajustement ; le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.9.

Tableau IV-10: Les paramètres d'ajustement des points expérimentaux par la relation de Langmuir et Freundlich

Temps	3mois			12 mois			18 mois		
	C_{bm}	K	R^2	C_{bm}	K	R^2	C_{bm}	K	R^2
HR 33%	0,149	10,42	0,86	0,432	2,783	0,94	0,935	0,988	0,84
HR 55%	0,260	2,76	0,85	0,593	1,212	0,90	0,245	4,549	0,97
HR 76%	0,138	21,60	0,88	0,181	5,926	0,95	0,331	1,575	0,94
Paramètres de Freundlich	A	b	R^2	a	b	R^2	a	B	R^2
HR 97%	1,323	1,29	0,98	1,702	1,836	0,95	1,297	1,632	0,96

Suivant les résultats obtenus, la relation entre les chlorures libres et fixés est bien vérifiée par la relation de Freundlich dans le cas où le matériau tendrait vers la saturation totale. Alors que celle de Langmuir est convenable pour exprimer cette relation dans un matériau partiellement saturé. Nous remarquons aussi que les paramètres de l'ajustement varient avec le temps d'exposition.

IV.10 Front de pénétration des ions chlore

Le but de cette partie n'est pas la détermination du front de propagation des ions chlore, mais de constater visuellement la pénétration des chlorures et leur distribution.

La *Figure IV-39* présente un échantillon mis en contact des chlorures durant une courte période du temps. Nous avons déterminé le front de pénétration par la méthode colorimétrique en utilisant d' AgNO_3 . Nous voyons dans cette photo que le front de pénétration des chlorures est petit, mais nous remarquons que la zone latérale sur toute la profondeur est contaminée par les chlorures, quoiqu'elle soit isolée des chlorures par deux couches de la résine époxy. Mais tant que cette section présente une forte teneur en pâte du ciment, elle présente une porosité interconnectée importante qui rend la propagation des chlorures plus facile. A cet effet, il est important de penser à deux points pertinents :

- L'effet de la distribution des pores sur la pénétration des chlorures.
- La section grignotée : dans la détermination du dosage des ions chlorures, nous titrons le filtrat du broyat qui résulte du grignotage du centre de l'échantillon (diamètre de 7 cm), alors que, la section non grignotée présente des chlorures, qui sont localisés à des profondeurs importantes.



Figure IV-39: Front de pénétration des chlorures pour des courtes durées

La *Figure IV-40* montre la photo d'un cœur d'échantillon soumis au contact des chlorures durant 1 mois.



Figure IV-40: Photo du cœur du béton partiellement saturé soumis aux chlorures

Figure IV-40 montre clairement que la pénétration des chlorures en milieu non saturé est différente de celle en milieu saturé. Nous remarquons que le front de pénétration se situe à 1 cm, alors que les chlorures sont propagés plus profondément dans des îlots isolés.

Dans la *Figure IV-41*, toute la section est contaminée par les chlorures suite à la couleur qui se propage sur toute la surface de l'échantillon. Nous remarquons que la couleur autour des granulats est un peu différente.



Figure IV-41: Photo du béton partiellement saturé soumis aux chlorures à long terme

IV.11 Conclusion

Dans le milieu non saturé, le transport des ions et le transfert hydrique interagissent, le flux de l'eau accélère largement la propagation des ions puisque le transport advectif gouverné par le gradient de pression du liquide est beaucoup plus rapide que le transport diffusif dû au

gradient de concentration. Néanmoins, le transfert des chlorures nécessite un degré de saturation élevé pour former des chemins continus qui permettent aux chlorures de migrer au sein du milieu poreux.

La pénétration des chlorures est le résultat du transport des chlorures et de leur fixation, cette dernière dépend de plusieurs paramètres liés à la composition et à la microstructure du matériau cimentaire, mais pas seulement, elle dépend aussi de la saturation du matériau. La fixation des chlorures en milieu non saturé diminue avec l'augmentation du degré de saturation.

La relation entre les chlorures libres et fixés est bien décrite par la formule de Freundlich dans le cas où le matériau tendrait vers la saturation totale. Alors que celle de Langmuir est convenable pour exprimer cette relation dans un matériau partiellement saturé.

Conclusion générale et perspectives

La durabilité des structures en béton armé vis-à-vis de la corrosion présente sa capacité de résister à la pénétration des ions chlorures, souvent les constructions réalisées sur la façade maritime ont des taux hydriques variable, ce qui peut influencer le transfert des chlorures.

Notre travail de recherche a été réalisé suivant trois axes :

- L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'influence du degré de saturation sur le transfert des chlorures. Des essais de transfert par imbibition ont été effectués au laboratoire sur des disques de béton ordinaire simulant la pénétration des chlorures dans les milieux non-saturé. Après une étape de préconditionnement servant à assurer l'état hydrique en équilibre avec les humidités relatives : 33%, 55%, 76% et 97% ; les échantillons de béton sont mis en contact avec une solution saline de concentration de 30 g/l à partir de leurs bases. La pénétration des chlorures a été présentée avec des profils de concentration des chlorures totaux et libres pour différentes échéances. Le coefficient de diffusion a été obtenu par l'ajustement des profils obtenus en utilisant la solution analytique de la deuxième loi de Fick.

- Le deuxième objectif de ce travail est d'évaluer la capacité du matériau à fixer les chlorures, nous avons procédé à la détermination des isothermes de fixation des chlorures par deux méthodes expérimentales : la méthode de profils et la méthode d'équilibre.

- Le dernier objectif est d'identifier les isothermes d'adsorption d'humidité en utilisant la méthode gravimétrique basée sur l'utilisation des solutions salines saturées.

Ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

➤ *Influence de l'état de saturation sur la pénétration des chlorures*

L'analyse des profils de concentration des chlorures permet d'observer l'influence considérable de l'état de saturation sur la pénétration des ions chlorures. Dans le cas d'un degré de saturation élevé (HR= 97%), le réseau poreux est rempli de la phase liquide, nous pouvons dire que le matériau est à l'état de saturation. Dans ce cas, la phase « capillaire » est continue et le transfert des chlorures est géré par la diffusion sous gradient de concentration.

Dans le cas des humidité relative (HR= 55% et 76%), les échantillons sont partiellement saturés les phases gazeuse et liquide coexistent. La réduction l'HR permet une désaturation des pores, ce qui favorise l'adsorption capillaire dans le béton et donc une pénétration des chlorures importante et plus profonde. Ce taux de pénétration est dû à la combinaison des deux mécanismes de transport des chlorures : la diffusion sous gradient de concentration et la convection sous gradient de pression capillaire.

Avec l'état de saturation (HR= 33%), la phase liquide devient discontinue (création d'îlots capillaires), alors il n'existe plus de chemin continu entre ces îlots, la pénétration des chlorures devient quasiment négligeable, quoiqu'une légère pénétration peut être enregistrée suite d'une part à la présence des fils minces de la phase liquide et d'autre part à la diffusion de l'humidité.

➤ ***Influence de l'état de saturation sur la profondeur de pénétration des chlorures***

La profondeur de pénétration des chlorures en milieu non saturé est plus importante qu'en milieu saturé, nous avons remarqué que dans des courtes durées d'expositions aux chlorures la profondeur est importante et cela est dû à la convection qui est un processus rapide, qui participe à une pénétration plus profonde.

➤ ***Influence du temps sur la pénétration des chlorures***

Le taux de pénétration des chlorures diminue en fonction du temps, cette diminution peut être attribuée à l'hydratation du ciment pouzzolanique et/ou à la variation de la concentration des chlorures dans le matériau qui réduit le gradient de concentration. Une relation de puissance peut être utilisée pour exprimer la relation entre le temps et la concentration des chlorures en milieu non saturé. La relation entre le coefficient de transport et le temps d'exposition a été définie par une équation de type exponentielle.

➤ ***Détermination du coefficient de transport des chlorures***

La solution analytique de la deuxième loi de Fick a été utilisée pour décrire la pénétration des ions chlorures dans la partie intérieure du béton au-delà de la zone de convection. Une analyse de régression des profils de chlorures expérimentaux a confirmé que la solution est efficace pour la description de la distribution des chlorures à l'intérieur du béton. Le coefficient de diffusion dépend du temps et de l'état de saturation.

➤ ***Influence de l'état de saturation sur la fixation des chlorures***

La fixation des chlorures dépend du degré de saturation. Dans les milieux partiellement saturés où le transport des chlorures se fait par la combinaison de différents mécanismes, la fixation des chlorures est moins importante, cela est dû essentiellement à la rapidité du transfert des chlorures par convection. Ainsi, les ions chlorures préféreront se déplacer dans la phase liquide remplissant les gros pores, que la fixation sur les hydrates constituant de pores fins.

➤ ***Influence de l'état de saturation sur l'isotherme d'interaction des chlorures avec la matrice cimentaire***

La relation entre les chlorures libres et fixés s'ajuste bien avec le modèle de Freundlich dans le cas des matériaux tendant à la saturation totale. Alors que le modèle de Langmuir est bien adapté pour les matériaux partiellement saturés.

➤ *Détermination de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau*

La détermination des isothermes par la méthode des solutions salines saturées nécessite une longue durée de test. Les dimensions et la forme du matériau influent sur la fixation de la vapeur d'eau. Les isothermes aboutissent à plusieurs paramètres tels que le nombre de couches, l'épaisseur de la couche adsorbée et la perméabilité relative au gaz et au liquide, ces paramètres aident à comprendre et à analyser le transfert dans le milieu non saturé.

➤ *Front de pénétration des chlorures*

Nous avons utilisé cette méthode qui est basée sur la constatation visuelle pour avoir une idée sur la pénétration et la distribution des chlorures dans le milieu non saturé. Les constatations ont montré que la pénétration des chlorures en milieu non saturé est différente et les chlorures peuvent atteindre des profondeurs importantes dans des îlots séparés au-delà du fond de pénétration des chlorures.

PERSPECTIVES

- Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour étudier l'influence du degré de saturation sur le transport des chlorures en couvrant tout le domaine de saturation.
- Des recherches supplémentaires sont nécessaires également pour mieux évaluer l'influence de la température sur le transfert des chlorures en milieu non saturé.
- Approfondir l'étude de l'influence de l'échelle sur les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau.
- Approfondir l'étude de l'influence de l'état de saturation sur la fixation des chlorures par des observations à l'aide de l'imagerie.
- Elaborer un modèle qui simule le transfert des chlorures en milieu non saturé et qui prend en considération aussi l'influence du changement de l'état de saturation sur le changement de fixation des chlorures.

Références

- Ababneh, A., F. Benboudjema, et al. (2003). "Chloride Penetration in Nonsaturated Concrete." *Journal of Materials in Civil Engineering* **15**(2): 183-191.
- Ababneh, A. and Y. Xi (2002). "An experimental study on the effect of chloride penetration on moisture diffusion in concrete." *Materials and Structures* **35**(10): 659-663.
- AFPC-AFREM (1997). groupe durabilité des bétons, " Mode opératoire recommandé,essai de perméabilité au gaz du béton durci ", Compte-rendu des journées techniques AFPCAFREM,Durabilité des bétons, « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité ». Toulouse: pp. 125-134.
- Al-Khaja, W. A. (1997). "Influence of temperature, cement type and level of concrete consolidation on chloride ingress in conventional and high-strength concretes." *Construction and Building Materials* **11**(1): 9-13.
- Amiri, O., H. Friedmann, et al. (2006). "Modelling of chloride-binding isotherm by multi-species approach in cement mortars submitted to migration test." *Magazine of Concrete Research* **58**(2): 93-99.
- Anderson, R. B. (1946). "Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation1." *Journal of the American Chemical Society* **68**(4): 686-691.
- Andrade, C. (1993). "Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements." *Cement and Concrete Research* **23**(3): 724-742.
- Andrade, C., J. M. Díez, et al. (1997). "Mathematical Modeling of a Concrete Surface "Skin Effect" on Diffusion in Chloride Contaminated Media." *Advanced Cement Based Materials* **6**(2): 39-44.
- Aranovich, G. L. (1991). "New polymolecular adsorption isotherm." *Journal of Colloid and Interface Science* **141**(1): 30-43.
- Arliguie, G. and H. Hornain (2007). *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Paris, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées.
- Arya, C., N. R. Buenfeld, et al. (1990). "Factors influencing chloride-binding in concrete." *Cement and Concrete Research* **20**(2): 291-300.
- Baroghel-Bouny, V. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.
- Baroghel-Bouny, V. (2007). "Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction." *Cement and Concrete Research* **37**(3): 438-454.

- Baroghel-Bouny, V. (2007). "Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure." *Cement and Concrete Research* **37**(3): 414-437.
- Baroghel-Bouny, V., P. Belin, et al. (2007). "AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions." *Materials and Structures* **40**(8): 759-781.
- Baroghel-Bouny, V., B. Perrin, et al. (1997). "Détermination expérimentale des propriétés hydriques des pâtes de ciment durcies—Mise en évidence des phénomènes d'hystérésis." *Materials and Structures* **30**(6): 340-348.
- Beaudoin, J. J., V. S. Ramachandran, et al. (1990). "Interaction of chloride and C-S-H." *Cement and Concrete Research* **20**(6): 875-883.
- Ben Fraj, A. (2009). Transfert dans les bétons non saturés : influence des laitiers et de l'endommagement mécanique Thèse de Doctorat, université de Nantes, France.
- Ben Fraj, A., S. Bonnet, et al. (2012). "New approach for coupled chloride/moisture transport in non-saturated concrete with and without slag." *Construction and Building Materials* **35**: 761-771.
- Bonnet, S. and B. Perrin (1999). "Chloride influence on equilibrium properties of mortars." *Materials and Structures* **32**(7): 492-499.
- BOUKLI HACENE, S. M. E. A. (2009). Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen Thèse de Doctorat, université Abou BekrBelkaid, Tlemcen.
- BRITISH-STANDARD (2000). Testing hardened concrete. Part 1: Shape, dimensions and other requirements for specimens and moulds. BS EN12390-1:2000, British Standards Institution: 1-14.
- Brunauer, S., L. S. Deming, et al. (1940). "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases." *Journal of the American Chemical Society* **62**(7): 1723-1732.
- Brunauer, S., P. H. Emmett, et al. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *Journal of the American Chemical Society* **60**(2): 309-319.
- Brunauer, S., J. Skalny, et al. (1969). "Adsorption on nonporous solids." *Journal of Colloid and Interface Science* **30**(4): 546-552.
- Buenfeld, N. R. and J. B. Newman (1987). "Examination of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortars and concrete." *Materials and Structures* **20**(1): 3-10.
- Buenfeld, N. R. and E. Okundi (1998). "Effect of cement content on transport in concrete." *Magazine of Concrete Research* **50**(4): 339-351.

- Byfors, K., C. M. Hansson, et al. (1986). "Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding." *Cement and Concrete Research* **16**(5): 760-770.
- Černý, R., J. Drchalová, et al. (2001). "The effects of thermal load and frost cycles on the water transport in two high-performance concretes." *Cement and Concrete Research* **31**(8): 1129-1140.
- Chang, H., S. Mu, et al. (2017). "Influence of pore structure and moisture distribution on chloride "maximum phenomenon" in surface layer of specimens exposed to cyclic drying-wetting condition." *Construction and Building Materials* **131**: 16-30.
- Chaussadent, T. and G. Arliguie (1999). "AFREM test procedures concerning chlorides in concrete: Extraction and titration methods." *Materials and Structures* **32**(3): 230-234.
- Climent-Llorca, M. A., E. Viqueira-Pérez, et al. (1998). "Chloride Contamination of Concrete by Interaction with PVC Combustion Gases." *Cement and Concrete Research* **28**(2): 209-219.
- Climent, M. A., G. de Vera, et al. (2002). "A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete: Part I. The instantaneous plane source diffusion case." *Cement and Concrete Research* **32**(7): 1113-1123.
- Colleparidi, M. (1997). "Quick method to determine free and bound chlorides in concrete. In: Nilsson LO, Ollivier JP (eds) Proceedings of 1st international RILEM workshop 'Chloride penetration into concrete', Oct.15–18, 1995, Saint-Re'my-le`s-Chevreuse, France." RILEM, Cachan: 10–16.
- Conciatori, D., H. Sadouki, et al. (2008). "Capillary suction and diffusion model for chloride ingress into concrete." *Cement and Concrete Research* **38**(12): 1401-1408.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford; New York, Clarendon Press ; Oxford University Press.
- Daian, J.-F. (1986). *Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux : étude expérimentale du mortier de ciment*, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Daian, J.-F. (1988). "Condensation and isothermal water transfer in cement mortar Part I — Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition." *Transport in Porous Media* **3**(6): 563-589.
- Daian, J.-F. and N. Madjoudj (2001). "Diffusion de sels dans les matériaux humides." *Revue Française de Génie Civil* **5**(2-3): 331-355
- de Vera, G., M. A. Climent, et al. (2007). "A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II: The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration." *Cement and Concrete Research* **37**(5): 714-724.
- Dhir, R. K., M. R. Jones, et al. (1990). "Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete." *Magazine of Concrete Research* **42**(152): 177-185.

- Elbahi, B. and S. M. A. B. Hacene (2016). "Influence of limestone fillers and natural pozzolan on engineering properties of concrete." *Journal of Adhesion Science and Technology* **30**(16): 1795-1807.
- Espinosa, R. M. and L. Franke (2006). "Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste." *Cement and Concrete Research* **36**(10): 1969-1984.
- Fabien, A. J. (2012). *Etude du couplage comportement hydromécanique – durabilité dans le béton de la structure : application à la maquette MAREVA* Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France.
- Feldman, R. F. and P. J. Sereda (1970). "A New Model for Hydrated Portland Cement and Its Practical Implications." *Engineering journal* **53** (8/9): 53-59.
- François, R., O. Francy, et al. (2001). "Mesure du coefficient de diffusion des chlorures." *Revue Française de Génie Civil* **5**(2-3): 309-329.
- Francy, O. (1998). *Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau*, université de Toulouse 3, France.
- Francy, O. and R. François (1998). "Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady state diffusion tests." *Cement and Concrete Research* **28**(7): 947-953.
- Frey, R., T. Balogh, et al. (1994). "Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes." *Cement and Concrete Research* **24**(5): 863-873.
- Gallé, C. (2001). "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying." *Cement and Concrete Research* **31**(10): 1467-1477.
- Gang, X., L. Yun-pan, et al. (2015). "Chloride ion transport mechanism in concrete due to wetting and drying cycles." *Structural Concrete* **16**(2): 289-296.
- Genuchten, M. T. v. (1980). "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." *The soil science society of america* **44**(5): 892-898.
- Glass, G. K. and N. R. Buenfeld (2000). "Chloride-induced corrosion of steel in concrete." *Progress in Structural Engineering and Materials* **2**(4): 448-458.
- Gonzalez, D. (2006). *Durabilité des assemblages collés du génie civil effets du vieillissement hygrothermique aux échelles micro- et macroscopiques*, Université Clermont-Ferrand.
- Graham, T. (1850). "The Bakerian Lecture: On the Diffusion of Liquids." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **140**: 1-46.
- Guénot-Delahaie, I. (1996). *Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Guimarães, A. T. C., M. A. Climent, et al. (2011). "Determination of chloride diffusivity through partially saturated Portland cement concrete by a simplified procedure." *Construction and Building Materials* **25**(2): 785-790.

- Hong, K. and R. D. Hooton (1999). "Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover." *Cement and Concrete Research* **29**(9): 1379-1386.
- Hussain, S. E. and Rasheeduzzafar (1993). "Effect of temperature on pore solution composition in plain cements." *Cement and Concrete Research* **23**(6): 1357-1368.
- Jensen, O. M., P. F. Hansen, et al. (1999). "Chloride ingress in cement paste and mortar." *Cement and Concrete Research* **29**(9): 1497-1504.
- Jensen, O. M., M. S. H. Korzen, et al. (2000). "Influence of cement constitution and temperature on chloride binding in cement paste." *Advances in Cement Research* **12**(2): 57-64.
- Kameche, Z. A., F. Ghomari, et al. (2014). "Assessment of liquid water and gas permeabilities of partially saturated ordinary concrete." *Construction and Building Materials* **65**: 551-565.
- Khanzadeh Moradllo, M., Q. Hu, et al. (2017). "Using X-ray imaging to investigate in-situ ion diffusion in cementitious materials." *Construction and Building Materials* **136**: 88-98.
- Khanzadeh Moradllo, M., B. Sudbrink, et al. (2017). "Using micro X-ray fluorescence to image chloride profiles in concrete." *Cement and Concrete Research* **92**: 128-141.
- Kim, M. J., K. B. Kim, et al. (2016). "The Influence of C3A Content in Cement on the Chloride Transport." *Advances in Materials Science and Engineering* **2016**: 8.
- Laghcha, A. (2006). Contribution à l'étude des transferts gazeux et liquide au sein des parois en béton endommagées sous sollicitation thermo-hydrique : application au cas des enceintes de confinement en conditions d'épreuve et accidentelle thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences pour l'ingénieur de Lyon.
- Lapointe, V. (2009). Initiation et propagation de la corrosion dans un élément de béton armé Maître ès sciences (M.Sc.), Laval, France.
- López, M. and J. T. Castro (2010). "Efecto de las puzolanas naturales en la porosidad y conectividad de poros del hormigón con el tiempo." *Revista ingeniería de construcción* **25**: 419-431.
- Lu, C., Y. Gao, et al. (2015). "Experimental Analysis of Chloride Penetration into Concrete Subjected to Drying–Wetting Cycles." *Journal of Materials in Civil Engineering* **27**(12): 04015036.
- Luo, R., Y. Cai, et al. (2003). "Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete." *Cement and Concrete Research* **33**(1): 1-7.
- Luping, T. and L.-O. Nilsson (1993). "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars." *Cement and Concrete Research* **23**(2): 247-253.
- Mangat, P. S. and K. Gurusamy (1987). "Chloride diffusion in steel fibre reinforced marine concrete." *Cement and Concrete Research* **17**(3): 385-396.

- Mangat, P. S. and B. T. Molloy (1994). "Prediction of long term chloride concentration in concrete." *Materials and Structures* **27**(6): 338-346.
- Mangat, P. S. and B. T. Molloy (1995). "Chloride binding in concrete containing PFA, gbs or silica fume under sea water exposure." *Magazine of Concrete Research* **47**(171): 129-141.
- Maultzsch, P. (2003). "Measurement of the colorimetric front, RILEM Technical Committee 178 Procedure. Preliminary draft."
- Mehta, P. K. (1981). "Studies on blended Portland cements containing Santorin earth." *Cement and Concrete Research* **11**(4): 507-518.
- Mehta, P. K. (2005). *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, McGraw-Hill Education.
- Miquel, A. (1997). *Détermination expérimentale des caractéristiques hydriques des matériaux du bâtiment: contribution à la raise au point et validation de techniques nouvelles*, université de Paris XII.
- Mohammed, T. U. and H. Hamada (2003). "Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete." *Cement and Concrete Research* **33**(9): 1487-1490.
- Moore, A. E. and H. F. W. Taylor (1970). "Crystal structure of ettringite." *Acta Crystallographica Section B* **26**(4): 386-393.
- Moreira, A., J. António, et al. (2014). "Lightweight screed containing cork granules: Mechanical and hygrothermal characterization." *Cement and Concrete Composites* **49**: 1-8.
- Moukwa, M. and P. C. Aïtcin (1988). "The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry." *Cement and Concrete Research* **18**(5): 745-752.
- Muller, A. C. A., K. L. Scrivener, et al. (2013). "Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste." *Microporous and Mesoporous Materials* **178**: 99-103.
- Nguyen, T. S. (2006). *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires* thèse de Doctorat, université de toulouse.
- Nguyen, T. S. (2006). *Influence of the binder nature and the temperature on the chloride transport through cementitious materials* PhD Thesis of Toulouse university, France, (in French).
- Nielsen, E. P. and M. R. Geiker (2003). "Chloride diffusion in partially saturated cementitious material." *Cement and Concrete Research* **33**(1): 133-138.
- Nilsson, L.-O., E. Poulsen, et al. (1996). *HETEK, Chloride penetration into concrete, State-of-the-Art. Transport processes, corrosion initiation, test methods and prediction models*, Rapport N°53.

- Nordtest-method (1995). Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration, NTBUILD443.
- Nordtest-method (1997). Concrete, mortar and cement based repair materials: Chloride diffusion coefficient from migration cell experiments, NTBUILD355.
- Nordtest-method (1999). Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, NTBUILD492.
- Oh, B. H. and S. Y. Jang (2007). "Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures." *Cement and Concrete Research* **37**(1): 47-53.
- Page, C. L., P. Lambert, et al. (1991). "Investigations of reinforcement corrosion. 1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete." *Materials and Structures* **24**(4): 243-252.
- Page, C. L., N. R. Short, et al. (1981). "Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes." *Cement and Concrete Research* **11**(3): 395-406.
- Perkins, R. B. and C. D. Palmer (1999). "Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(13–14): 1969-1980.
- Plusquellec, G. and A. Nonat (2016). "Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate." *Cement and Concrete Research* **90**: 89-96.
- Poyet, S. (2009). "Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete." *Cement and Concrete Research* **39**(11): 1052-1059.
- Radjy, F. and C. W. Richards (1973). "Effect of curing and heat treatment history on the dynamic mechanical response and the pore structure of hardened cement paste." *Cement and Concrete Research* **3**(1): 7-21.
- Ranaivomanana, H., J. Verdier, et al. (2011). "Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption–desorption process for cement based materials." *Cement and Concrete Research* **41**(8): 817-827.
- Rasheeduzzafar, S. Ehtesham Hussain, et al. (1991). "Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete." *Cement and Concrete Research* **21**(5): 777-794.
- Regourd, M. and H. Hornain (1975). "APPLICATIONS DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE." *Revue des Matériaux de Construction*(693): 73-87.
- Roberts, M. H. (1962). "Effect of calcium chloride on the durability of pre-tensioned wire in prestressed concrete." *Magazine of Concrete Research* **14**(42): 143-154.
- Saeidpour, M. and L. Wadsö (2015). "Moisture equilibrium of cement based materials containing slag or silica fume and exposed to repeated sorption cycles." *Cement and Concrete Research* **69**: 88-95.

- Saeidpour, M. and L. Wadsö (2016). "Moisture diffusion coefficients of mortars in absorption and desorption." *Cement and Concrete Research* **83**: 179-187.
- Sierra, R. F. (1974). Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, Rapport de recherche N°39, [Laboratoire Central des Ponts et Chaussées] (LCPC).
- Silva, A., R. Neves, et al. (2017). "Statistical modelling of the influential factors on chloride penetration in concrete." *Magazine of Concrete Research* **69**(5): 255-270.
- Sing, K. S., D. H. Everret, et al. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." *Pure and applied chemistry* **57**(4): 603-619.
- Sleiman, H. (2008). Study of the chloride transport in unsaturated cementing materials : experimental validation on concretes in tidal zone PhD Thesis of La Rochelle university, France, (in French).
- Sleiman, H., O. Amiri, et al. (2012). "Chloride transport through unsaturated concrete: chloride profile simulations and experimental validation." *Magazine of Concrete Research* **64**(4): 351-359.
- Song, H. W. S. W., C. H. L. H. Lee, et al. (2008). "Development of chloride binding capacity in cement pastes and influence of the pH of hydration products." *Canadian Journal of Civil Engineering* **35**(12): 1427-1434.
- Suryavanshi, A. K., J. D. Scantlebury, et al. (1996). "Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate." *Cement and Concrete Research* **26**(5): 717-727.
- Tang, L. (1996). "Electrically accelerated methods for determining chloride diffusivity in concrete—current development." *Magazine of Concrete Research* **48**(176): 173-179.
- Tang, L. and L. O. Nilson (1993). "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars." *Cem. Concr. Res.* **23**: 247-253.
- Tang, L. and H. E. Sørensen (2001). "Precision of the Nordic test methods for measuring the chloride diffusion/migration coefficients of concrete." *Materials and Structures* **34**(8): 479.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford.
- Thomas, M. D. A. and P. B. Bamforth (1999). "Modelling chloride diffusion in concrete: Effect of fly ash and slag." *Cement and Concrete Research* **29**(4): 487-495.
- TRAN, V. Q. (2016). Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique, université de Nantes Angers Le Mans, France.
- Vichot, A., J.-P. Ollivier, et al. (2008). *La durabilité des béton: Bases scientifiques pour la formulation*

-
- de bétons durables dans leur environnement. Paris, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées (in French).
- Wang, X. (2012). Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés, Université Paris-Est.
- Xi, Y. and Z. P. Bazant (1999). "Modeling chloride penetration in saturated concrete." *J. Mater. Civ. Eng.* **11**: 58.
- Ye, H., X. Jin, et al. (2016). "Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation." *Construction and Building Materials* **112**: 457-463.
- Yuan, Q., C. Shi, et al. (2009). "Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review." *Construction and Building Materials* **23**(1): 1-13.
- Zhang, T. and O. E. GjØrv (1994). "An electrochemical method for accelerated testing of chloride diffusivity in concrete." *Cement and Concrete Research* **24**(8): 1534-1548.