

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID - TLEMCCEN



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL



MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER
EN GENIE CIVIL
OPTION : MATERIAU BETON

Présenté et soutenu le / /2009 par :

M^r TOUIL Brahim

**ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHLORURES
DANS LES BETONS LOCAUX**

JURY DE SOUTENANCE

M^r BEKKOUCHE Abdelmalek Université Aboubekr Belkaïd Tlemcen	Professeur	Président
M^r MEGNOUNIF Abdellatif Université Aboubekr Belkaïd Tlemcen	Maître de Conférence	Examineur
M^r MISSOUM Hanifi Université de Mostaganem	Maître de Conférence	Examineur
M^r GHOMARI Fouad Université Aboubekr Belkaïd Tlemcen	Maître de Conférence	Encadreur
M^r KHELIDJ Abdelhafid Université de Nantes	Professeur	Encadreur
M^r BEZZAR Abdelillah Université Aboubekr Belkaïd Tlemcen	Chargé de Cours	Encadreur

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents,

A ma femme Tsouria,

A mes fils Islam et Nadjib.

A mes frères et sœurs,

Brahim

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à manifester ma profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire Dr GHOMARI Fouad, qui m'a encadré tout au long du développement de ce travail. J'ai apprécié son aide précieuse quotidienne, ainsi que sa bonne humeur. Je le remercie de ses conseils très pertinents et surtout de sa patience, notamment lors de la phase de rédaction plutôt laborieuse...

Je remercie également mon premier Co-encadreur le Professeur KHELIDJ Abdelhafid qui a su m'accorder sa confiance et d'avoir accepté de mettre toutes ses compétences et orienter mes travaux de recherches.

Aussi, Je remercie vivement mon deuxième Co-encadreur Mr BEZZAR Abdelillah pour son immense implication et d'avoir suivi de près mon travail de recherche.

Monsieur le Professeur BEKKOUCHE Abdelmalek m'a fait l'honneur de présider mon jury de soutenance, qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens à remercier également Mrs MEGNOUNIF Abdelatif et MISSOUM Hanifi pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je les en remercie sincèrement.

J'associe également à mes remerciements l'équipe de l'IUT de Saint-Nazaire, plus particulièrement le Professeur KHELIDJ Abdelhafid directeur adjoint du laboratoire GeM, UMR CNRS 6183 de l'IUT de l'université de Nantes de m'avoir bien accueilli au sein de son équipe, pour toute l'aide qu'il a apporté pour la réalisation du banc d'essai à Tlemcen et l'expérimentation que j'ai effectué à Saint-Nazaire.

Je ne voudrais pas oublier de remercier également Mr BEN FRAJ Amor, Dr BONNET Stéphanie et Dr CHOINSKA Marta, qui m'ont aidé et assister à mes expériences au laboratoire GeM.

Je me dois de remercier les membres du Laboratoire EOLE, particulièrement Dr HAREK Yahia pour sa coopération dans mes différentes démarches expérimentales et Mr HENNAOUI Mustapha pour son aide lors de mes expérimentations.

RESUME

Le principal risque identifié en terme de durabilité des bétons armés en milieu marin est lié à la pénétration d'un agent sévèrement agressif : les chlorures. Ce phénomène a pour conséquence la corrosion des armatures. Le sujet est largement étudié dans le monde car l'enjeu économique est très important.

La nouvelle normalisation en recours européenne (EN206-1) et les recommandations AFGC viennent répondre à une préoccupation des maîtres d'ouvrages, en mettant en plus des classes d'expositions des ouvrages, une démarche de détermination de certains indicateurs de durabilité.

Notre étude s'inscrit au centre de cette démarche en vue de mener des recherches sur le mécanisme de transport diffusif des ions chlorures qui a une influence prépondérante sur la durabilité des ouvrages en bétons. L'étude concerne plus particulièrement les transferts de matière ou seul le transport sous gradient de concentration est considéré, afin de déterminer un indicateur crucial de durabilité qui est la diffusivité (coefficient de diffusion).

A l'aide d'un essai de migration sous champ électrique, le coefficient de diffusion (D_e) est déterminé en régime stationnaire à partir de l'équation de Nernst-Planck basée sur des mesures des flux de chlorures et de temps. De ce fait trois bétons à matériaux locaux ont été formulés : un béton ordinaire, un béton auto-plaçant, un béton à haute performance (avec fumée de silice). Aussi la détermination des isothermes d'interactions pour un béton ordinaire ont été faites.

Les essais ont mis en évidence une très bonne corrélation entre les essais de migration menés au sein de notre laboratoire à l'image des essais menés au laboratoire GeM de L'IUT de Saint-Nazaire à l'université de Nantes.

Les résultats de cette étude ont montré que les bétons à haute performance avec fumée de silice présente une diminution du coefficient de diffusion et une augmentation du temps de retard par rapport à un béton ordinaire, ceci est dû principalement à une porosité faible (caractérisé par l'essai de porosité accessible à l'eau) engendrée par un rapport E/C faible, et une microstructure dense contrairement à un béton ordinaire.

L'étude de détermination des isothermes d'interactions ont mis en évidence une adsorption de chlorure sur la matrice cimentaire (chlorures fixes et les chlorures libres), ce qui a expliqué en partie les échanges ioniques et les réactions chimiques telles que celles qui conduisent à la formation de sel de Friedel.

Enfin, l'étude menée sur différents bétons a contribué à une meilleure compréhension du comportement du béton dans un milieu chlorhydrique.

Cette expérience constitue un outil de base qui permet de prédire la pérennité des structures des bétons en milieu salin.

Mots clés : Durabilité, performance, béton, diffusion des ions chlorure, migration, coefficient de diffusion.

ABSTRACT

The main risk identified in terms of durability of reinforced concrete in marine environment is linked to the penetration of a severely aggressive agent : chlorides. This phenomena cause the corrosion of reinforcement of concrete. The subject is widely studied in the world because the economic part is very important.

The new European standards (EN206-1) and AFGC recommendations in use give a response to the constructions owners by putting in more classes exhibitions of building, an approach for the determination of certain indicators of sustainability.

Our study is the focus of this approach to conduct research on the mechanism of diffusive transport of chloride ions, which has an influence on the durability of concrete structures. The study focuses on the transfer of material, and only the transport concentration gradient is considered to determine a crucial indicator of sustainability wich is the diffusivity (diffusion coefficient).

Using a migration test under electric field, the diffusion coefficient (D_e) is determined by steady state from the equation of Nernst-Planck based on flux measurements of chloride and time. Three specimens of concrete materials were formulated: a ordinary concrete, a self-consolidated concrete, and high-performance concrete (with silica fume). Also the determination of isotherms interactions for ordinary concrete were made.

The tests have shown very good correlation between the migration tests conducted in our laboratory and other test at the laboratory GeM of IUT of Saint-Nazaire at the University of Nantes.

The results of this study showed that high-performance concrete with silica fume shows a decrease in the diffusion coefficient and an increase in the delay time compared to ordinary concrete, this is mainly due to a low porosity (characterized by test porosity accessible to water) caused by an E / C low, and a dense microstructure in contrast to a normal concrete. The study of determination of isotherms interactions revealed a chloride adsorption on the cement matrix (fixed chloride and free chloride), which partly explained chemical reactions exchange between ion and matrix such as those leading to the formation of Friedel salt. Finally, the study of various concrete contributed to a better understanding of the behavior of concrete in a chloride environment.

This experience is a basic tool that can predict the durability of concrete structures in saline environnement.

Keywords : Durability, performance, concrete, chloride ion diffusion, migration, diffusion coefficient.

AFGC (EN206 - 1)

.(coefficient de diffusion)

Nernst-planck

(De)

:

.()

E/C ()

()

()

. Friedel

.

.

:

S O M M A I R E

Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xv
INTRODUCTION GENERALE	1
1. Contexte générale	1
2. Problématique	2
3. Les problèmes liés à la pénétration des chlorures	3
4. Les objectifs généraux de ce mémoire	4
5. Organisation générale du mémoire	5

<p style="text-align: center;">PARTIE 1 : ETAT DE L'ART : ASPECTS THEORIQUES ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</p>

CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES BETONS.....	8
I.1 Introduction.....	8
I.2 Microstructure du béton.....	8
I.2.1 Structure de la pâte de ciment.....	8
I.2.1.1 Le ciment anhydre.....	8
I.2.1.2 Hydratation du ciment	9
I.2.2 Microstructure de la pâte de ciment hydratée	11
I.2.2.1 Silicates de calcium hydratés (C-S-H).....	11
I.2.2.2 L'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH).....	12
I.2.2.3 Les sulfoaluminates de calcium (AFt et AFm).....	13
I.2.2.4 La solution interstitielle	14
I.2.3 L'état de l'eau et son influence sur la structure du béton.....	14
I.2.4 Structure de la porosité du béton.....	15
I.2.4.1 Porosité et description du réseau poreux.....	15
I.2.4.2 Caractérisation de la porosité.....	17
I.2.4.3 Interface pâte-granulats.....	19
I.3 Ajout cimentaire.....	19
1.3.1 La fumée de silice.....	19

1.3.2 Influence de la fumée de silice sur la perméabilité.....	20
1.3.3 Influence de la fumée de silice sur la pénétration des ions chlore	20
I.4 Conclusion.....	21

CHAPITRE II : ETAT DE L'ART : ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUE ET INFLUENCE

DES CHLORURES SUR LA DURABILITE DES BETONS.....	22
II.1 Introduction.....	22
II.2 Effets de l'eau de mer sur la durabilité des bétons.....	22
II.2.1 L'eau de mer, du point de vue chimique.....	22
II.2.2 Mécanisme de dégradation en environnement marin	23
II.2.3 Conséquences des ions Cl^- sur les matériaux cimentaires	
– évolution de la microstructure-	25
II.3 Mécanisme de la corrosion induite par la pénétration des chlorures	27
II.3.1 La pénétration des ions chlorures.....	27
II.3.2 Dépassivation des aciers dans le béton.....	27
II.3.3 L'amorçage et la propagation.....	28
II.3.4 Processus électrochimique de la corrosion.....	30
II.3.5 Conclusion.....	33
II.4 Le contexte normatif.....	33
II.4.1 La durabilité des bétons dans la norme EN 206-1.....	33
II.4.2 L'approche traditionnelle ou prescriptive.....	35
II.4.2.1 Classe d'exposition et durée d'utilisation.....	35
II.4.2.2 Etat limite et indice cible.....	37
II.4.2.3 Influence de la formulation du matériau et son enrobage sur la durabilité.....	38
II.4.2.4 Limites de l'approche prescriptive.....	39
II.4.3 Indicateurs de durabilité.....	40
II.4.3.1 Indicateurs physico-chimiques de durabilité.....	40
II.4.3.2 Techniques et méthodes de durabilité.....	41
II.4.3.3 Spécifications relatives à la durabilité.....	42
II-5 Conclusion.....	45

CHAPITRE III : ETAT DE L'ART : PHENOMENES DE TRANSPORT DANS

LES BETONS	46
III.1 Introduction.....	46
III.2 Caractérisation de la porosité.....	47
III.3 La perméabilité du béton.....	47
III.3.1 Ecoulement du gaz en milieu poreux.....	50
III.3.1.1 Cas d'un fluide Compressible.....	50
III.3.1.2 Ecoulement de glissement.....	52
III.3.2 Méthodes de détermination de la perméabilité intrinsèque du béton.....	54
III.3.2.1 Perméabilité dans le cas d'un écoulement laminaire.....	54
III.3.2.2 Perméabilité dans le cas d'un écoulement turbulent.....	56
III.3.3 Conclusion.....	57
III.4 Le transport diffusif des ions chlorure.....	58
III.4.1 Introduction.....	58
III.4.2 La diffusion en solution libre.....	59
III.4.2.1 La diffusion moléculaire.....	59
III.4.2.2 La diffusion ionique.....	61
III.4.3 La mobilité ionique.....	63
III.4.4 La diffusion en terme de mobilité ionique.....	64
III.4.5 Le coefficient de diffusion effectif.....	65
III.4.5.1 Définition du coefficient de diffusion.....	65
III.4.5.2 Diffusion d'une espèce à travers un milieu poreux.....	67
III.4.6 Les méthodes expérimentales classiques de détermination de D_e	69
III.4.6.1 Introduction.....	69
III.4.6.2 Les essais basés sur la diffusion.....	69
III.4.6.2.1 Les essais de diffusion en cellule en régime permanent.....	70
III.4.6.2.2 Les essais de diffusion en cellule en régime transitoire.....	72
III.4.6.2.3 Les essais d'immersion.....	74
III.4.6.2.3.1 Le coefficient de diffusion apparent.....	74
III.4.6.2.3.2 La méthode expérimentale.....	76
III.4.6.3 Les essais basés sur la migration.....	78
III.4.6.3.1 Les essais de migration : exploitation en régime permanent.....	78

III.4.6.3.1.1 Le principe expérimental.....	78
III.4.6.3.1.2 L'exploitation par l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck.....	79
III.4.6.3.1.3 L'exploitation par l'utilisation du nombre de transport.....	80
III.4.6.3.1.4 Conclusion.....	81
III.4.6.3.2 Les essais de migration : exploitation en régime transitoire.....	82
III.4.7 Autre exploitation des méthodes expérimentales de détermination de De.....	82
III.4.7.1 L'insuffisance de l'exploitation classique des méthodes expérimentales.....	82
III.4.7.2 Méthodes numériques.....	85
III.4.8 Conclusion.....	86
III.4.9 Les méthodes expérimentales de détermination des interactions.....	86
III.4.9.1 Les interactions relatives aux chlorures.....	87
III.4.9.2. Les méthodes d'extraction de solution interstitielle.....	89
III.4.9.3 Les essais d'interactions sur poudre.....	90
III.4.9.4 Les essais d'interaction sur matériau intact.....	91
III.4.9.4.1 Exploitation d'un essai de diffusion.....	91
III.4.9.4.2 Exploitation d'un essai de migration.....	97
III.4.9.4.2.1 L'exploitation du régime permanent.....	97
III.4.9.4.2.2 L'exploitation du régime transitoire.....	98
III.4.9.5 Conclusion.....	100
III.5 Conclusions.....	101

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION	103
CHAPITRE IV : PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	104
IV.1 Introduction.....	104
IV.2 Les matériaux utilisés	104
IV.2.1 Le ciment	104
IV.2.2 Les granulats	106
IV.2.3 Les additions	106
IV.2.4 L'eau	107
IV.2.5 Plastifiant	107

IV.3 Préparation des corps d'épreuve.....	107
IV.3.1 Composition et mise en œuvre.....	107
IV.3.2 Confection des éprouvettes.....	108
IV.3.3 Cure appliquée.....	108
IV.3.4 Préparation des échantillons et Extraction des disques	109
IV.4 Description générale des méthodes et dispositif des bancs d'essais	111
IV.4.1 Porosité accessible à l'eau pour les bétons.....	111
IV.4.1.1 Saturation sous vide	112
IV.4.1.2 Pesée hydrostatique	112
IV.4.1.3 Pesée à l'air	112
IV.4.1.4 Pesée à sec	112
IV.4.2 Perméabilité au gaz des bétons.....	113
IV.4.2.1 Préparation de l'échantillon.....	113
IV.4.2.2 Protocole de mesure	114
IV.4.3 Diffusion des ions chlorure	117
IV.4.3.1 Préparation des échantillons.....	117
IV.4.3.2 Dispositif expérimental et principe de l'essai	118
IV.4.3.3 Protocole de mesure	120
IV.4.3.4 Calcul du coefficient de diffusion.....	122
IV.4.4 Les essais d'interactions chlorures/matrice	124
IV.4.4.1 Principe de l'essai	124
IV.4.4.2 Préparation des matériaux.....	125
IV.4.4.3 Préparation des solutions	125
IV.4.4.4 Dosage des chlorures	126
IV.5 Protocole d'essai	126
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS	128
V.1 Introduction	128
V.2 Evaluation de la porosité accessible à l'eau	128
V.3 Détermination de la perméabilité intrinsèque	132
V.5 Etude de la diffusion des ions chlorures dans les bétons	136
V.5.1 Evaluation du coefficient de diffusion des ions chlorure.....	136

V.5.1.1 Validation du banc d'essai	138
V.5.1.2 Influence de la nature du béton sur la diffusion	139
V.5.1.2 .1 Influence de la résistance à la compression et de la porosité	140
V.5.1.2 .2 Influence des paramètres de formulation	141
V.5.1.2.3 influence de la relation porosité- tortuosité- diffusion.....	142
V.5.1.3 Conclusion	144
V.5.2 Etude des isothermes d'interactions	144
V.5.2.1 Détermination expérimentale des isothermes d'interactions	144
V.5.2.2 Modélisation des isothermes d'interaction	147
V.5.2.3 Conclusion	149
V.6 Conclusions	150
CONCLUSION GENERALE	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	154

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	: Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté.....	10
Figure I-2	: Teneurs en Ca(OH)_2 , C-S-H, AFt et AFm en fonction du temps pour le béton ordinaire.....	11
Figure I-3	: Représentation schématique du C-S-H et de l'état de l'eau qui y est Associé.....	12
Figure I-4	: Echelle des porosités des matériaux cimentaires	16
Figure I-5	: Représentation schématique d'un milieu poreux	16
Figure I-6	: Longueur moyenne d'un pore par rapport à la longueur d'un Echantillon.....	18
Figure I-7	: perméabilité aux ions chlore en fonction du dosage en fumée de silice	21
Figure II-1	: Conditions d'exposition en environnement marin	24
Figure II-2	: Endommagement de structure causée par corrosion	25
Figure II-3	: Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps.	29
Figure II-4	: Processus de corrosion dans le béton armé.....	31
Figure II-5	: Processus électrochimique de corrosion par les chlorures.....	32
Figure III-1	: Effet des paramètres influençant la perméabilité.....	48
Figure III-2	: Conditions et grandeurs associées à la percolation unidirectionnelle d'un gaz à travers un disque de béton lors d'un essai de perméabilité.....	51
Figure III-3	: Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un Ecoulement visqueux	52
Figure III-4	: Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un écoulement visqueux et par glissement.....	53
Figure III-5	: Exemple et interprétation d'un graphe $kA = F(1/Pm)$ obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité pour un béton selon l'approche de Klinkenberg.....	56
Figure III-6	: Mesure de la perméabilité sur un disque.....	57
Figure III-7	: Transport des chlorures pour différentes zones d'expositions.....	58

Figure III-8	: Influence du coefficient de diffusion en solution sur la vitesse de déplacement des ions en l'absence de potentiel de jonction liquide.....	61
Figure III-9	: Influence du potentiel de jonction liquide sur la diffusion des ions.....	61
Figure III-10	: section unité pour définir le flux de chlorure.....	66
Figure III-11	: Unités de concentration en chlorure se rapportant au poids béton, au poids de ciment ou à la quantité de l'eau évaporable dans les pores....	66
Figure III-12	: Principe d'un essai de diffusion en cellule	70
Figure III-13	: Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps.....	71
Figure III-14	: Principe d'obtention du coefficient de diffusion DC à partir des profils de teneur volumique total en chlorures et de la concentration en chlorures libres.....	74
Figure III-15	: Principe de l'essai d'immersion partielle.....	76
Figure III-16	: Profils de concentration théorique et expérimental.....	76
Figure III.17	: Schéma de principe de l'essai de migration.....	79
Figure III-18	: Courbe classique de la quantité de chlorures ayant migré à l'aval en fonction du temps.....	80
Figure III-19	: Quantités cumulées des espèces ioniques ayant diffusées en fonction du temps lors d'essai de diffusion en cellule. Influence du cation associé aux chlorures.....	83
Figure III.20	: Variation du coefficient de diffusion effectif avec la concentration dans le compartiment amont d'une cellule de diffusion : mortier de ciment Portland (E/C = 0,50).....	84
Figure III-21	: La pénétration des chlorures induit deux processus simultanés: transport et fixation avec des phases de ciment	87
Figure III-22	: Schéma d'une isotherme d'interactions des chlorures reliant la concentration en chlorures libres C_{cl^-} à la teneur en chlorures liés C_{mB,Cl^-}	88
Figure III-23	: influence des interactions sur le temps de retard.....	93
Figure III-24	: Profil de concentrations dans un échantillon soumis à un essai de diffusion en régime permanent établi	93
Figure III- 25	: Isothermes de Freundlich associées aux essais sur poudre et aux	

	essais de diffusion.....	96
Figure III-26	: comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion.....	98
Figure III-27	: Dispositif expérimental de migration utilisé	99
Figure III-28	: Isothermes d'interactions des chlorures issues d'essais de diffusion et de migration (Quantité de chlorures liés en pourcentage par masse de ciment en fonction de la concentration en chlorures libres).....	99
Figure IV-1	: Extraction des disques d'une éprouvette.....	110
Figure IV – 2	: Schéma d'une cellule du perméamètre, vue en coupe.....	115
Figure IV-3	: exemple et interprétation d'un graphe $k_a = f(1/P_m)$	117
Figure IV-4	: Saturation de l'échantillon en solution basique.....	118
Figure IV -5	: Variation de la concentration aux ions Cl^- dans le compartiment aval en fonction du temps.....	124
Figure V-1	: Corrélation porosité accessible à l'eau et résistance à la compression.....	130
Figure V-2	: Perte en masse en fonction de la durée de séchage à 105°C.....	131
Figure V-3	: Graphe représentant la perméabilité $K_a = f(1/P_m)$	133
Figure V- 4	: Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton (BO,BAP,BHP).....	137
Figure V- 5	: Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois échantillons de béton ordinaire.....	138
Figure V- 6	: Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de bétons.....	139
Figure V-7	: Diffusivité effective des ions chlorure en fonction de la porosité accessible à l'eau; mesurées sur les bétons à l'âge de 28 jours.....	140
Figure V-8	: Relation tortuosité-diffusivité des bétons étudiés.....	143
Figure V-9	: Tracé de l'isotherme d'interaction du béton BO.....	146
Figure V-10	: Isotherme d'interaction expérimentale et modélisée selon Freundlich obtenue pour le béton BO.....	148

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1	: Classes d'environnement en fonction de la résistance à la compression	34
Tableau II-2	: Classes d'exposition XS1, XS2 et XS3.....	37
Tableau II-3	: Spécifications relatives aux bétons immergés dans l'eau de mer	38
Tableau II-4	: Spécifications relatives aux ciments CEM I PM et CEM II/A P.....	39
Tableau II-5	: Modes opératoires d'essais de durabilité liés aux chlorures	42
Tableau II-6	: Exemple de spécifications proposées pour la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures induite par les chlorures, en fonction du type d'environnement et de la durée de vie exigée	43
Tableau II-7	: Recommandations pour des valeurs isolées admises du coefficient de migration mesuré au moyen du test ibac	44
Tableau III-1	: Coefficients de diffusion effectifs pour différentes solutions salines....	83
Tableau IV-1	: Composition chimique du ciment de Béni Saf CEMII CPJ 42.5.....	105
Tableau IV-2	: Composition minéralogique de ciment de Béni Saf CEMII CPJ 42.5....	105
Tableau IV-3	: Composition chimique des fillers ENG EL-Maleh.....	106
Tableau IV-4	: Composition des bétons étudiés.....	108
Tableau IV-5	: Propriétés mécaniques et caractéristiques des bétons.....	109
Tableau IV-6	: Présentation de l'utilisation des éprouvettes dans l'élaboration des résultats expérimentaux.....	127
Tableau V-1	: Porosité accessible à l'eau des trois bétons.....	129
Tableau V-2	: Conversion des débits massiques en débits volumiques.....	132
Tableau V-3	: Récapitulatif des résultats des perméabilités apparentes en fonction de l'inverse pression moyenne et la perméabilité intrinsèque.....	133
Tableau V-4	: Comparaison des perméabilités intrinsèques pour un béton ordinaire...	134
Tableau V-5	: Comparaison entre les paramètres physiques des échantillons bétons..	137
Tableau V-6	: Propriétés mesurées à l'âge de 28 jours sur la série de bétons étudiés..	141
Tableau V-7	: Valeurs des tortuosités calculées à partir des caractéristiques microstructurales des bétons.....	142
Tableau V-8	: Détermination de l'isotherme d'interaction des ions chlore sur le BO...	145

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte générale

Ponts, ports de pêche, de commerce ou de plaisance, bassins nautiques, terminaux pétroliers, sites de débarquement de conteneurs, ouvrages de protection, quais, jetées... autant d'exemples d'ouvrages implantés en site maritime. Autant d'aménagements utilisant le béton, armé ou précontraint, comme matériau de construction principal (Photo 1).

La première singularité des constructions en site maritime est d'être complexe dans leur conception, souvent fortement armés et réalisées en présence d'eau. Mais leur principale caractéristique est d'être exposée, pendant toute leur durée d'utilisation à des conditions climatiques et environnementales sévères. Attaques chimiques de l'eau de mer, impacts physiques de l'eau (vagues, houle, courant, marées), agressions du vent, de l'humidité et l'ensoleillement.



Photo 1 : ouvrages implantés en site maritime en France métropolitaine (Rolland, 2009).

Il est d'abord important de souligner que la durabilité de telles structures est conditionnée par le béton qui protège physiquement et chimiquement l'acier de la corrosion. En effet, la forte alcalinité ($\text{pH} \approx 13$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, la pénétration des ions chlorure, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, perturber la stabilité chimique de la couche passivante et corroder les armatures.

Face à un tel problème, l'arrivée des nouveaux textes normatifs (Eurocode 2 et norme béton NF EN 206-1 en particulier), nombre de choses ont changé. Ainsi, la prise en compte de la

durabilité qui s'appuie sur les notions des classes d'expositions (à déterminer) et les classes structurales (résistance, enrobage,..) qui permettront d'optimiser les performances du béton en sélectionnant les formules, les caractéristiques et les propriétés intrinsèques du matériau par rapport à l'environnement auquel il sera exposé demeure insuffisantes.

Selon que les bétons sont immergés, en zone de marnage exposés aux embruns..., les opérations de recherche lancées ou poursuivies par de nombreux auteurs traduisent des tendances lourdes, telles que l'intégration, dans les projets, des exigences en terme de performance et durabilité donnant naissance à plusieurs nouveaux paramètres dénommés « indicateurs de durabilité » (Photo 2).



Photo 2 : Pont vasco de gamma sur le Tage à Lisbonne au Portugal réalisé en 1998 pour une durée de vie de 120 ans ; (Indicateurs de durabilité : coefficient de diffusion par la méthode Tang Luping $D_{app} = 12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et Perméabilité à l'oxygène $< 12 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$) (Hornain, 2006).

2. Problématique

La problématique générale de ce mémoire concerne la durabilité des matériaux cimentaires et plus particulièrement les transferts de matière. Ils peuvent être caractérisés par deux propriétés : la perméabilité et la diffusion. L'étude de perméation se focalisera sur la perméabilité au gaz, l'étude de diffusivité est considérée en un transport sous gradient de concentration. En effet, nous nous attachons, dans ce travail, à répondre à un enjeu scientifique lié à la pénétration d'un agent agressif pour les armatures du béton armé : les chlorures.

Avant de préciser les objectifs généraux de ce mémoire et son organisation, un bref rappel du contexte et des origines des problèmes liés à la pénétration des chlorures est effectué.

3. Les problèmes liés à la pénétration des chlorures

De nos jours, la construction d'ouvrages d'art conventionnels ou plus exceptionnels est de plus en plus souvent associée à une démarche qualité dans laquelle la durabilité de l'ouvrage revêt un caractère très important. Il est donc nécessaire de pouvoir prédire le comportement des ouvrages à très long terme vis à vis des agressions extérieures dont ils font l'objet (pénétration de chlorures, gel-dégel, actions de sulfates, actions mécaniques répétées telles que celles subies par les structures situées en zone de marnage, ...). En cas de sous-estimation des risques d'agressions et des conséquences engendrées sur l'ouvrage, des coûts très importants de réparation ou même de reconstruction partielle ou totale peuvent être engagés. Focalisons-nous sur le cas de l'endommagement de structures en béton armé par des chlorures. Ce problème peut être associé à de multiples configurations d'actions externes à l'ouvrage qu'elles soient naturelles, cas typique du contact de structures en béton armé avec de l'eau de mer, ou non. Dans ce cas, les structures sont soumises à la pénétration de chlorures, à l'origine de la corrosion des armatures en acier et de problèmes d'écaillage des surfaces en béton. Aussi, pouvoir prédire à partir d'outils théoriques et d'essais de caractérisation expérimentaux adaptés et maîtrisés, l'aptitude des chlorures à pénétrer le béton, c'est se prémunir de ces désordres futurs.

La pénétration des chlorures peut être causée par plusieurs processus, combinés ou non :

- La succion capillaire, mouvement de liquide lié aux phénomènes de tension superficielle,
- La perméation, mouvement de liquide lié à un gradient de pression,
- La convection, mouvement des solutés lié à un gradient de température,
- La diffusion, mouvement des solutés lié à un gradient de concentration.

Dans un premier temps, du fait de la complexité des processus mis en jeu, les phénomènes sont, bien souvent, étudiés séparément. Nous ne nous intéressons, dans ce mémoire, qu'à l'aspect diffusif du problème. De ce fait, il nous faut donc pouvoir caractériser théoriquement et expérimentalement la diffusion des chlorures dans le béton.

Pour mener cette recherche, un certain nombre de restrictions majeures sont cependant effectuées :

- Etude du transfert d'éléments par diffusion seule,
- Les matériaux sont saturés et non chargés mécaniquement,
- Les échantillons testés sont obtenus par sciage c'est à dire représentatifs du cœur du matériau et non de la surface (béton de peau).

Les essais de diffusion aux chlorures sont, eux, plus faciles à réaliser et présentent l'avantage de pouvoir être testés par de multiples méthodes (diffusion, migration). Ils comportent cependant des inconvénients majeurs, que ce soit au niveau de la complexité des interactions physico chimiques dont ils font l'objet avec les matériaux cimentaires ou que ce soit à cause de leur nature ionique. Ainsi, le travail de recherche sur la détermination des coefficients de diffusion de chlorures reste encore important comme le montrent les nombreux auteurs travaillant sur ce domaine restreint (Andrade, 1994), (Castellote, 2001), (Tang, 1992), (Yang, 2002), (Zhang, 1994).

De ce fait, un certain nombre d'objectifs généraux à ce mémoire ont pu être dégagés. Ils font l'objet du paragraphe suivant.

4. Les objectifs généraux de ce mémoire

L'objectif principal de ce travail est d'établir un programme expérimental afin de caractériser l'influence de la diffusion des chlorures dans un béton à matériaux locaux.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail au cas des matériaux saturés. Lorsqu'un matériau cimentaire saturé est exposé à une solution contenant des chlorures sans gradient de pression, la pénétration des chlorures en son sein s'effectue par diffusion. Cette pénétration peut être décomposée :

- un processus physique qui correspond à la mobilité des ions présents en solution.
- un ou des processus chimiques d'interactions entre les espèces présentes et le matériau cimentaire.

Le déplacement des ions présents en solution peut être caractérisé par le coefficient de diffusion effectif.

Ce travail de mémoire constitue une réflexion sur les méthodes d'essais existantes, qui permettent de déterminer un paramètre fondamental qui est le coefficient de diffusion. Les essais expérimentaux ne doivent pas être de simples boîtes aveugles dont l'utilisation quelquefois simpliste cache des phénomènes physiques complexes. Ainsi, même si ce travail est limité à l'étude de matériaux saturés et à la détermination des coefficients de diffusion, bien des questions relatives à la pertinence des essais menés ou même à l'optimisation de leur exploitation restent en suspens.

Pour tenter d'apporter des réponses à ces interrogations, plusieurs points principaux de réflexion ont été dégagés :

- Développer un banc d'essai permettant d'exploiter au mieux les essais expérimentaux conventionnels tels que les essais de diffusion. A noter la nécessité de sa vérification par l'utilisation de dispositifs expérimentaux déjà existants.
- Mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu durant les essais. Ce point est particulièrement pertinent pour les essais de migration des chlorures sous champ électrique pour lesquels la complexité des phénomènes physiques est importante.
- Récolte de l'information en terme de performance en étudiant des échantillons d'éprouvettes de béton à matériaux locaux.
- Etudier d'éventuelles passerelles pouvant exister entre les résultats établis lors de notre recherche avec d'autres études.
- Développer en parallèle, des protocoles expérimentaux en relation avec la durabilité des matériaux. Parmi ces protocoles envisagés qui peuvent être cités : la porosité accessible à l'eau, la perméabilité aux gaz, les isothermes d'interaction.

Enfin, il convient de préciser que le but n'est pas ici de rechercher un matériau pouvant convenir à tel ou tel usage par divers essais mais bien de déterminer par ce dispositif de voies rapides de caractérisation de la diffusivité des bétons.

5. Organisation générale du mémoire

Pour répondre aux objectifs généraux fixés initialement dans le cadre de ce mémoire, l'organisation suivante a été adoptée :

- Une état de l'art regroupant la synthèse bibliographique a fait l'objet d'une première partie, elle est scindée en trois chapitres :
 - Le premier chapitre présente une caractérisation microstructurale des matériaux à base de ciment qui va constituer une étape clé pour l'étude de leur durabilité.
 - Le second chapitre vise, d'une part, à expliciter les mécanismes de dégradation des bétons dans un environnement marin et les paramètres influant les processus de corrosion et, d'autre part à définir le contexte normatif correspondant à l'analyse des techniques et méthodes d'évaluation de la durabilité.
 - Un troisième chapitre expose les lois régissant les processus de transfert de matière à travers le béton en abordant le phénomène de perméabilité, puis la diffusion en commençant par le cas le plus simple des diffusions moléculaire et ionique en solution puis l'extension en milieu cimentaire en prenant seulement le cas du milieu saturé ; à rappeler que les principaux dispositifs expérimentaux permettant de quantifier les

coefficients de diffusion et les isothermes d'interactions seront exposés. Parmi ces méthodes, une partie est destinée au choix des essais.

➤ Le programme de recherche élaboré dans le cadre de ce mémoire est présenté dans la deuxième partie :

- Le détail des dispositifs expérimentaux employés y est à cette occasion développé tout comme la caractérisation des matériaux retenus pour les travaux expérimentaux seront exposés en chapitre IV. Le développement d'un dispositif d'essai « cellule de migration » étudiant le phénomène mis en jeu lors de la diffusion est présenté.
- L'évaluation de quelques indicateurs de durabilité généraux des bétons sont présentés dans le chapitre V. Ces indicateurs sont influencés par la microstructure des bétons.
- Enfin, pour achever notre mémoire une conclusion générale est présentée dans laquelle nous rappelons les principaux enseignements que nous avons pu tirer de ce travail expérimental, aussi quelques perspectives pour de futures travaux sont proposées.

PARTIE 1

ETAT DE L'ART :

ASPECTS THEORIQUES ET
SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES BETONS

I.1 INTRODUCTION

La plupart des propriétés, et aspects physico-chimiques de béton, sont directement liés aux caractéristiques de la pâte de ciment durci. Cette dernière qui représente 25% à 40% du volume de béton à une microstructure très complexe, qui semble dépendre non seulement de sa composition chimique hydraté mais aussi de sa structure physiques des produits d'hydratation. Cette affirmation est valable aussi bien pour les caractéristiques et propriétés mécaniques que pour la durabilité.

En outre, la durabilité à une grande relation à la microstructure du béton et l'identification de sa structure poreuse simulant l'état de la microstructure hydratée est une clef à la compréhension de beaucoup de phénomènes liés au transport. Ceci permettra certainement à la conception d'un matériau béton plus performant.

A l'aide des éléments bibliographiés, le présent chapitre décrit le béton durci, en premier lieu comme étant un matériau poreux, en montrant l'importance de l'analyse de l'hydratation à l'échelle microscopique de la pate cimentaire, avec notamment les aspects théoriques concernant le phénomène de pénétration des chlorures, lesquelles décrivent les propriétés de transport dans le béton, et ses conséquences sur la dégradation, aussi le contexte normatif. Puis une étude descriptive de différents travaux effectués sur la mesure de la perméabilité et la diffusion, ainsi que les lois proposées pour estimer leurs coefficients correspondant à partir des essais expérimentaux.

I.2 MICROSTRUCTURE DU BETON

Le béton est un matériau composé de ciment, d'eau, d'adjuvants et des granulats. Les granulats ont des comportements généralement stables dans le temps. Le comportement d'un béton dépend alors de la structure physico-chimique de la pate de ciment; d'où l'intérêt de connaitre ses caractéristiques.

I.2.1 Structure de la pate de ciment

I.2.1.1 Le ciment anhydre

A l'état anhydre le ciment Portland est essentiellement composé de clinker, sa composition chimique est constitué de deux grandes familles d'oxydes, la première de la calcination de

l'argile et donnant un caractère acide au ciment tel que les SiO_2 , les Fe_2O_3 , les Al_2O_3 , etc. La deuxième résulte du calcaire sous forme de CaO , ayant un caractère chimique basique.

Sous forme simplifiée, les principaux constituants chimiques résultant, ainsi que leur notation cimentière, sont les suivants :

- le silicate tricalcique (ou alite) : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) 50 – 70 %
- le silicate bicalcique (ou belite) : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) 15 – 30 %
- l'aluminate tricalcique : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) 5 – 15 %
- l'aluminoferrite tétracalcique : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 5 – 10 %
- Autres en faibles quantités tels que les alcalins, sulfates, filler calcaire, impuretés, ...

Les ciments couramment utilisés en génie civil contiennent en majorité du clinker Portland, à l'origine des propriétés liantes du ciment ou du liant composé. Ce clinker est constitué d'une proportion massique au moins égale à 2/3 (norme NF EN 197-1) de silicates de calcium (C_3S et C_2S en notations conventionnelles de la chimie des ciments), la partie restante contenant du C_3A et C_4AF .

I.2.1.2 Hydratation du ciment

La pâte de ciment hydraté est le résultat de la réaction chimique entre l'eau et le ciment (la réaction d'hydratation). En fait, plusieurs mécanismes sont à l'origine de la réaction d'hydratation : adsorption, hydrolyse, dissolution, solvatation, cristallisation (Baron, 1995).

Ce processus de réaction chimique est complexe où les principaux composés du ciment C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF en présence de gypse (comme régulateur de prise) réagissent pour former de nouveaux composés insolubles aboutissant à la formation de la pâte de ciment durcie, milieu poreux composé de phases solides hydratées et d'une solution poreuse interstitielle.

Par ailleurs, l'évolution progressive de l'hydratation du ciment, qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques, ne suffit pas pour remplir tout l'espace occupé initialement par l'eau, nous avons donc un corps poreux plus ou moins rempli d'eau dont une partie joue un rôle important dans la cohésion de la pâte cimentaire. En fait, la quantité d'eau de gâchage mise en œuvre sera pour le cas général multipliée par deux par rapport à la quantité qui serait strictement nécessaire pour que la réaction de l'hydratation soit achevée à 100% (Acker, 1988).

La pâte de ciment hydraté est formée essentiellement par :

- Les hydrates (C-S-H, Ca(OH)_2 , sulfoaluminates)
- Des grains de ciment non-hydraté
- Des espaces capillaires
- Des bulles d'air

La figure I-1 montre une représentation schématique d'une pâte de ciment partiellement hydraté. On y retrouve:

- Des grains de ciment (10 à 80 μm au départ) partiellement hydratés et recouverts d'une couche d'hydrates.
- Des capillaires remplis ou partiellement remplis d'eau, des hydrates surtout des C-S-H et de la chaux qui remplissent graduellement les espaces entre les grains de ciment.
- Les pores de gel ne sont pas représentés (trop petits !) et les bulles d'air sont trop grandes pour apparaître sur cette figure.

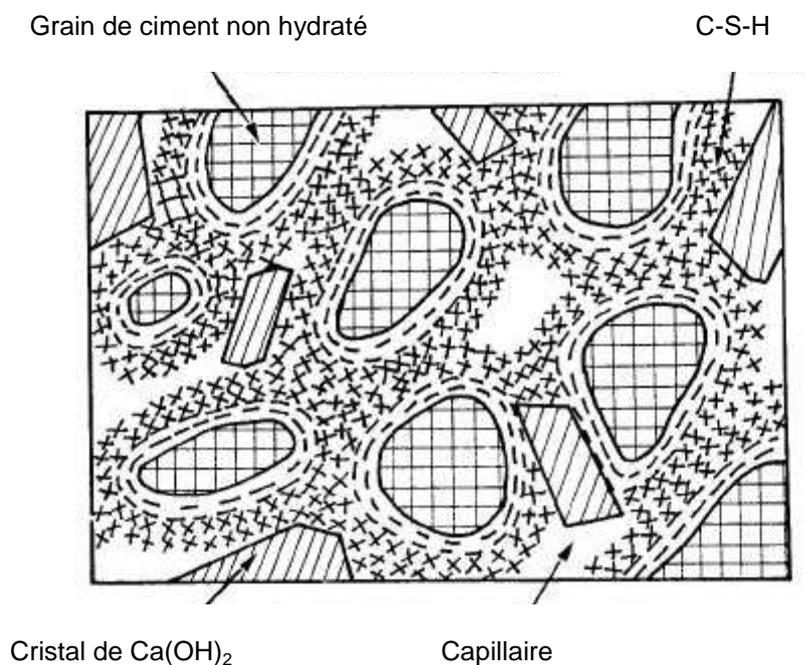


Figure I-1 : Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté (Pigeon 1981).

I.2.2 Microstructure de la pate de ciment hydratée

Les produits de l'hydratation des silicates de calcium sont des silicates de calcium hydratés de formules chimiques variables ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) notés C-S-H et la portlandite ($\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (CH en notation cimentière). Les produits des phases aluminées sont, en présence de gypse, l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, notée AFt) et le monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, notée AFm) (voir figure I-2). La consommation des sulfates lors de la formation des AFt et AFm implique que les alcalins sont présents sous forme de soude ou de potasse solubles dans la solution interstitielle.

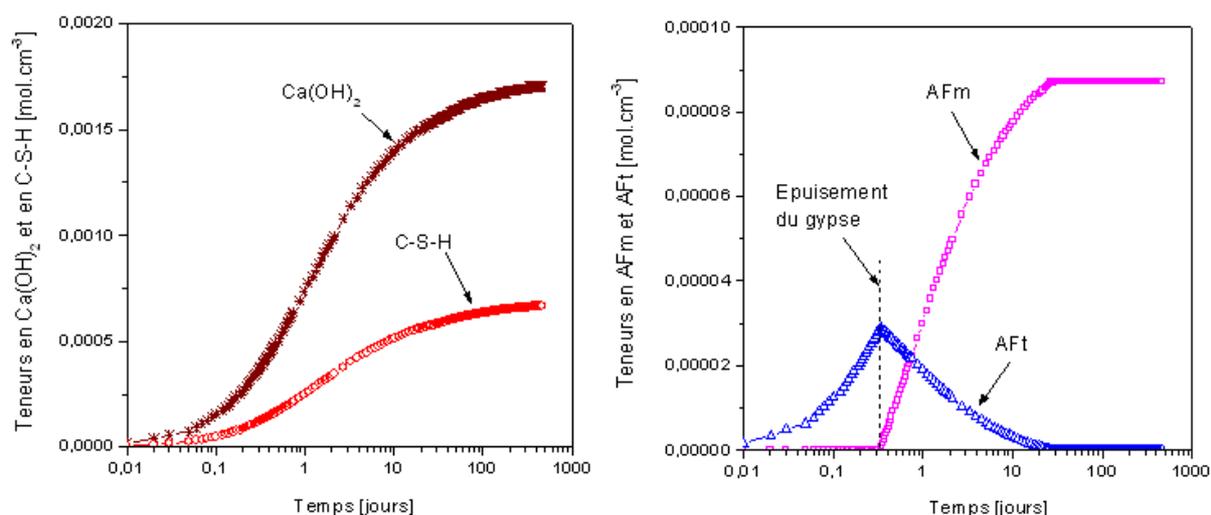


Figure I-2 : Teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H, AFt et AFm en fonction du temps pour le béton ordinaire (Papadakis, 1991).

I.2.2.1 Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les hydrates les plus importants sont les C-S-H, ils sont de formes minéralogiques stables, quasi-insolubles. et représentent les parties majoritaires des hydrates dans la pâte de ciment hydraté (50 à 70%), il s'agit d'un gel qui influence en grande partie la plupart des propriétés de la pate, notamment mécaniques et de durabilité.

Le gel de C-S-H est poreux, sa porosité représente environ 28% du volume total du gel. Les pores de gel, sont en fait les espaces qui contiennent de l'eau adsorbée sur les surfaces entre les feuillet. Ils sont de tailles très petites (20 Å à 30 Å) (Figure I-3).

- L'eau des pores de gel n'est pas "libre" car elle est fortement retenue sur les feuillet par des forces de surface. Puisque les pores de gel sont extrêmement fins, ils contribuent très peu à la perméabilité de la pâte et du béton.

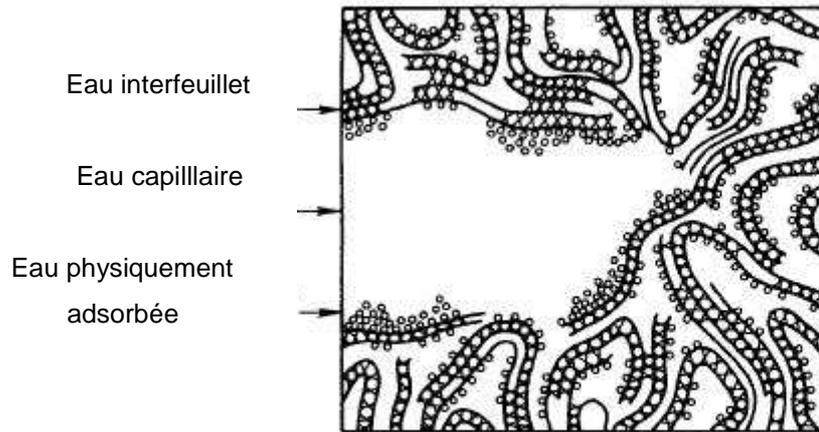
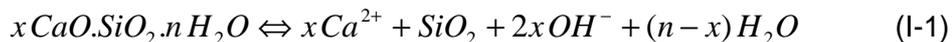


Figure I-3 : Représentation schématique du C-S-H et de l'état de l'eau qui y est associé. (Metha, 1986).

Les C-S-H jouent le rôle de colle qui solidarise les granulats entre eux pour former un matériau rigide. Cette cohésion des C-S-H est due, en partie, aux forces de Van der Waals entre les particules colloïdales des C-S-H.

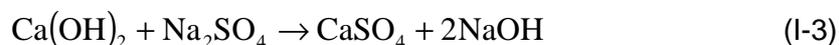
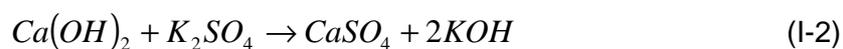
A l'équilibre (équation I-1), le pH de la solution contenant les C-S-H est très alcalin et est voisin de 12,5. Les C-S-H sont des phases peu cristallisées dont l'équilibre en solution est complexe.



À des pH plus faibles, il peut y avoir lixiviation des ions Ca^{2+} . Les C-S-H subissent alors des transformations qui peuvent augmenter leur porosité et diminuer les propriétés mécaniques.

I.2.2.2 L'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH)

Très tôt après le coulage, le pH de la solution interstitielle des bétons se situe aux environs de 13,5. Lors des réactions d'hydratation, les silicates réagissent avec l'eau pour donner des hydrates (C-S-H) et la portlandite ($Ca(OH)_2$) légèrement soluble. Cette portlandite réagit avec les sulfates alcalins présents dans le ciment pour donner les hydroxydes correspondants :



Le pH élevé est dû à la présence des ions OH^- provenant des bases alcalines et de la chaux dont la solubilité dépend précisément de la concentration en ions OH^- . Au bout de quelques heures, la solution interstitielle s'enrichit progressivement en bases alcalines NaOH et surtout KOH , alors que la concentration en chaux décroît et devient négligeable à long terme: ceci explique que le pH reste supérieur à 13 alors qu'une solution saturée de chaux n'a qu'un pH de 12,5.

La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un minéral stable en milieu basique. Elle se forme par précipitation dans l'espace poreux de la pâte de ciment. Elle représente 25 à 27 % de la pâte d'un ciment durci, et n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique, ses cristaux de taille importante sont susceptibles de limiter la résistance en compression du béton.

L'équilibre chimique de la portlandite dans un milieu cimentaire sans présence d'alcalins s'établit à un pH très basique, de l'ordre de 12,4 et la concentration en calcium (21 mmol/kg) de la solution interstitielle s'écrit par l'équilibre suivant :



En présence d'alcalins (Na^+ , K^+), ces éléments fixent le pH de la solution interstitielle entre 13,5 et 14. La portlandite fixe alors uniquement la concentration totale en calcium en solution. L'équilibre de la portlandite (équation I-4) indique que cette concentration décroît de manière significative avec la hausse du pH.

Grace à la présence de la chaux qui va en partie se trouver en équilibre de dissolution précipitation dans le réseau poreux rempli de l'eau de gâchage en excès qu'il sera possible de noyer les armatures d'acier dans la solution interstitielle du béton qui va passiver les aciers et inhiber leur corrosion.

De plus, la portlandite est très sensible à un abaissement du pH de la solution interstitielle et, du fait de sa grande solubilité (solubilité 1,4 g/l), se dissout pour compenser le départ de certains ions surtout le calcium lors d'une agression chimique. Des essais expérimentaux (Chaussadent, 2000) sur une pâte de ciment ont montré que la seule dissolution de la portlandite conduit à diviser par deux le module de Young de la pâte de ciment, ce qui a pour conséquence une diminution de la durabilité d'un béton.

I.2.2.3 Les sulfoaluminates de calcium (AFt et AFm)

Ces hydrates sont minoritaires et occupent 15 à 20 % du volume solide de la pâte de ciment hydraté. On les retrouve généralement sous deux formes :

- Ettringite (trisulfoaluminates).aiguilles prismatiques
- Monosulfoaluminates (plaquettes hexagonales).

L'ettringite est le seul minéral ternaire stable dans le système, par contre le monosulfoaluminate même dans les conditions normales n'est pas une forme stable et participe peu au développement de la résistance.

Par ailleurs la coexistence de ces deux minéraux contrôle la teneur en aluminat et sulfate en solution à de faibles teneurs.

I.2.2.4 La solution interstitielle

Lors de l'hydratation, l'eau de gâchage se charge en ions. Ces ions ont pour origine les anhydres qui se sont dissous : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et gypse. La précipitation des hydrates se produit suivant des processus de germination et croissance de cristaux, en fonction de la concentration des ions de cette solution aqueuse, nommée dans la pâte de ciment hydratée la solution interstitielle.

La composition de la solution interstitielle pour une pâte de ciment hydratée se caractérise par une forte concentration en alcalins (de l'ordre de 100 à 300mmol.l⁻¹), un pH très élevé (>13, 5 en présence d'alcalins) et une concentration en calcium assez faible (1mmol.l⁻¹).

I.2.3 L'état de l'eau et son influence sur la structure du béton

L'eau étant constitutive du matériau, il est parfois difficile d'évaluer le degré de liaison de l'eau avec la matrice solide. Dans la pâte de ciment hydraté, on retrouve de l'eau sous différentes formes, trois degrés peuvent être distingués :

- l'eau chimiquement liée : c'est l'eau consommée au cours des réactions d'hydratation, combinée avec d'autres composants dans les hydrates ;
- l'eau adsorbée : c'est l'eau fixée à la surface de la matrice solide sous l'action de forces intermoléculaires de type force de Van der Waals, (§ II.4.1.1.) ;
- l'eau capillaire et l'eau libre : l'eau capillaire est l'eau en phase condensée en phase condensée remplissant un capillaire sous l'effet de la condensation capillaire (§ II.4.1.2.)

Un cas particulier de l'eau capillaire est l'eau libre contenue dans les pores les plus gros et qui ne subit pas d'influence particulière des forces superficielles (elle est en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane).

En fait, l'eau interviendra différemment dans les processus liés à la durabilité, en fonction de sa localisation et de son état.

I.2.4 Structure de la porosité du béton

I.2.4.1 Porosité et description du réseau poreux

Lors de l'hydratation du ciment, les différents hydrates se forment et se développent dans les espaces situés entre les grains de ciment anhydre initiaux. Ce mode de remplissage des vides originels crée un réseau poreux très complexe (Baroghel, 1994). Le réseau poreux ^[1] d'un matériau cimentaire recouvre une large gamme d'échelles (du picomètre au centimètre).

Les pores sont couramment répertoriés en deux catégories :

➤ Les pores « capillaires », vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche. Ils sont directement liés au rapport E/C et sont détectables par prosimétrie mercure, ils ont une taille de pores comprise entre 0,1 et 10 μm . Cette porosité occupe jusqu'à 30% du volume d'une pâte de ciment pour le cas d'un rapport E/C = 0,65 (Verbeck, 2005).

➤ Les pores relatifs aux hydrates, inter et intra-cristallites (ou espaces inter-feuillets) et en particulier les C-S-H (Baroghel, 1994). Ils sont inhérents à la formation des hydrates et indépendants du rapport E/C, et sont nettement plus petits que les précédents 0,1 à 10 nm (essai prosimètre). A cette échelle, les effets surfaciques tels la pression capillaire ou l'absorption dans les pores sont prépondérants devant les phénomènes de transport tels que le transport diffusif. Powers a évalué à 28% la porosité comprise au sein du gel de C – S – H (Powers, 1960).

A ces deux familles de taille de pores, les vides dus aux bulles d'air ^[2], et les fissures (diamètre supérieur à 1 μm) sont à ajouter (voir Figure I-4).

[1] pour caractériser un milieu poreux l'utilisation conjointe de différents outils d'étude tels que la porosimétrie par intrusion de mercure ou encore la porosité totale à l'eau sont utilisés.

[2] Les vides provenant de l'air occlus pendant le malaxage ou l'air entraîné par un adjuvant, ayant peu d'importance au regard des transferts hydriques.

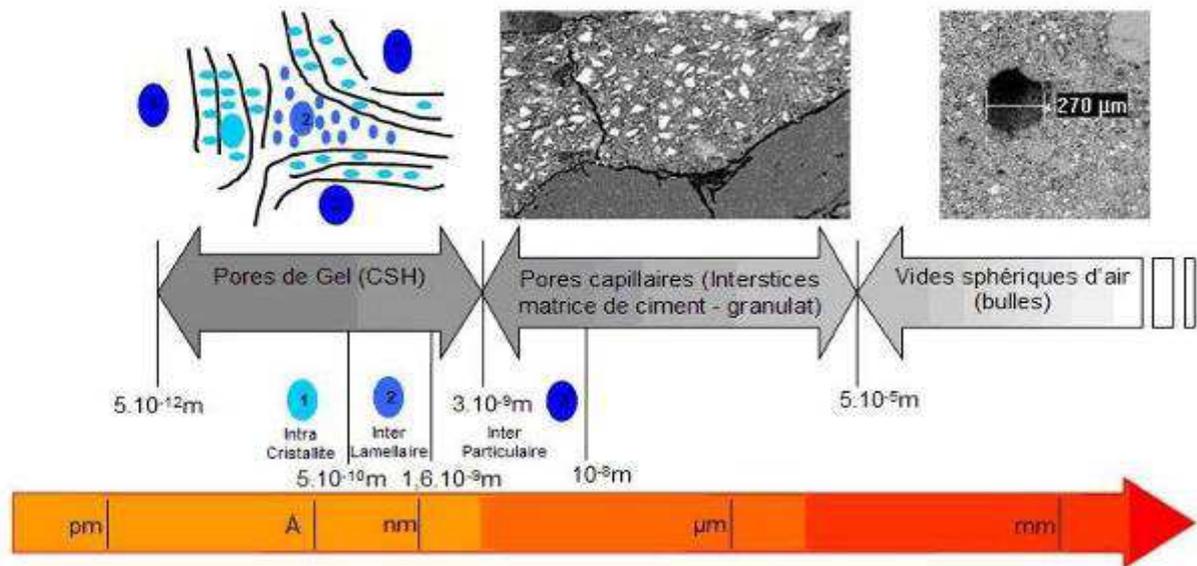


Figure I-4 : Echelle des porosités des matériaux cimentaires (Delmas, 2006).

Lorsque les vides communiquent entre eux, il s'agit d'une porosité ouverte (ou libre). Lorsque les vides sont isolés, c'est une porosité occluse ou fermée (Figure I-5).

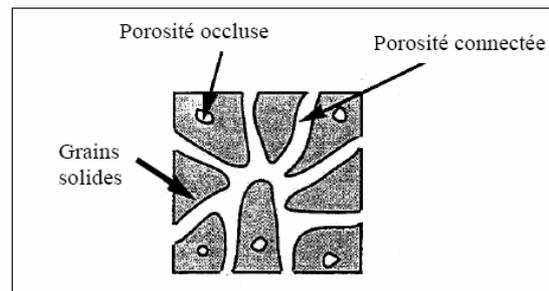


Figure I – 5 : Représentation schématique d'un milieu poreux

Dans cette étude, seule la porosité « ouverte » du béton nous intéresse. Elle est aussi appelée « porosité accessible à l'eau ». La porosité d'un béton courant est généralement supérieure à 10%.

Cependant, différents niveaux de connectivité peuvent exister pour un pore :

- interconnecté
- aveugle (bras mort)
- isolé.

Les pores interconnectés permettent le transport de matières dans le matériau, contrairement aux pores aveugles ou aux pores isolés.

De plus, la présence de porosités, principalement interconnectées, permet aux agents potentiellement agressifs de pénétrer plus facilement à l'intérieur du matériau et donc d'atteindre rapidement les zones saines. Une porosité élevée du matériau permet donc une avance rapide du front de dégradation.

I.2.4.2 Caractérisation de la porosité

La structure poreuse de la pâte de ciment hydraté et du béton durci peut être caractérisée à travers des paramètres tels que la porosité, la distribution de la taille des pores, la connectivité ou la tortuosité des pores. Ces paramètres influencent aussi bien les propriétés mécaniques que la durabilité du béton par l'intermédiaire des propriétés de transferts.

Dans le but de mieux appréhender les chemins d'écoulement, il convient de préciser les notions suivantes :

i) Porosité

Nous rappelons que la porosité (p) d'un matériau poreux est définie comme étant la fraction de volume total occupée par les vides. Si V_t est le volume total de l'échantillon, V_p le volume poreux ou le volume des vides et V_s le volume réel de la phase solide, on a alors :

$$P = \frac{V_p}{V_t} \quad (I-5)$$

$$P(\%) = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100 = \frac{(V_t - V_s)}{V_t} \cdot 100 \quad (I-6)$$

Le paramètre précédemment défini est une caractéristique macroscopique du milieu poreux, mais ce paramètre est limité pour expliquer les phénomènes physiques et certains résultats expérimentaux. C'est la raison pour laquelle on définit des caractéristiques microscopiques du milieu poreux comme la tortuosité et la connectivité, qui viennent en supplément de la formulation macroscopique.

ii) Tortuosité

La tortuosité (τ) caractérise le chemin d'écoulement d'un fluide à travers le réseau Poreux, elle est définie comme étant le rapport entre le chemin effectivement parcouru par le

fluide (longueur effective d'écoulement : L_e) et la distance entre les points aval et amont (longueur d'écoulement apparente : L) du milieu considéré (Figure I-6).

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L} \right)^2 \quad (I-7)$$

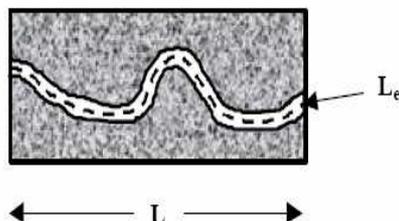


Figure I – 6 : Longueur moyenne d'un pore par rapport à la longueur d'un échantillon.

Un matériau poreux constitué d'un réseau de pores fortement tortueux et discontinu est généralement très imperméable aux agents agressifs.

Pour un type de configuration donné la tortuosité peut être reliée à la porosité :

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon \cdot F} \quad (I-8)$$

Avec τ est la tortuosité, ε la porosité totale et F présenté par les géologues sous l'appellation de facteur de formation (Daian, 1999).

Cependant, Il existe un grand nombre de techniques expérimentales permettant d'évaluer (indirectement) la tortuosité (ou le facteur de formation) : signalons notamment les essais de diffusion d'ions (Cl^- principalement) en régimes stationnaires ou non stationnaire, la migration d'ions sous champ électrique, l'essai de diffusion de l'eau tritiée et les mesures de conductivité électriques (sous courant continu ou alternatif). Toutefois, ces méthodes présentent entre elles de grandes disparités comme l'a montré Daian (1999) et une valeur de tortuosité doit toujours être assortie du mode opératoire utilisé pour sa détermination.

iii) Connectivité

La connectivité C , est un paramètre topologique qui mesure le degré d'interconnexion d'un milieu poreux (description de Cairns, puis de Fischermeister, rapportée par Dullien (1979)). En général il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possible car le degré d'interconnexion y est plus faible (Quenard,1999). La perméabilité de la pate s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a moins de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs. Ce paramètre est défini grâce à la relation suivante :

$$C = b - n + 1 \quad (I-9)$$

Avec : b : Nombre de branches (ou d'orifices d'une cavité).

n : Nombre de nœuds (ou de cavité).

I.2.4.3 Interface pâte-granulats

Dans un béton, la liaison qui s'établit au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les matériaux qu'elle enrobe, se traduit par une zone de pâte particulière appelée « auréole de transition » ou interface pâte-granulat (Maso, 1980 citée par Djerbi, 2007). Son épaisseur augmente avec la taille du granulats mais est toujours inférieure à 50 micromètre. Dans cette zone, la pâte de ciment présente une cohésion plus faible, due à un excès local d'eau, car au moment du gâchage, un film liquide s'adsorbe sur la surface du granulats. Tant du point de vue mécanique que du point de vue de la durabilité ou de la perméabilité, ces zones constituent les « maillons faibles » du matériau (Buil, 1992). La porosité importante que présente cette zone par rapport au reste de la pâte, devient un chemin privilégié pour le transport de masse.

I.3 AJOUT CIMENTAIRE

Les matériaux de Pozzolanique, tels que la fumée de silice, les cendres volantes, et laitiers de haut fourneau sont maintenant largement admis en tant qu'ingrédients valables pour le béton durable. ces ajouts cimentaire qui, comme le ciment portland, ont des propriétés liantes. Ils réagissent avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) libéré par les silicates de calcium pour former de nouveaux C-S-H. Cette réaction s'appelle réaction pouzzolanique.

Les C-S-H issus de la réaction pouzzolanique se présentent essentiellement sous la forme de particules spatiales. De façon générale, le rapport C/S de ces C-S-H est compris entre 0,9 et 1,3.

Les pouzzolanes sont utilisées en combinaison avec le ciment portland et modifient les propriétés du béton frais et durci en raison de leurs propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques.

Vu que la fumée de silice a été utilisée dans notre programme de recherche (voir partie expérimentale), une description rapide de cette dernière est présentée.

I.3.1 La fumée de silice

Les particules de fumée de silice sont en moyenne 100 fois plus petites que les grains de ciment. Leur surface spécifique varie entre 13000 et 30000 m^2/kg et leur densité se situe entre 2,00 et 2,25. Ces particules ont une structure vitreuse, ce qui en fait un produit hautement pouzzolanique. Elles sont utilisées en remplacement du ciment et sont souvent utilisées dans les bétons à haute performance.

I.3.2 Influence de la fumée de silice sur la perméabilité

Plusieurs chercheurs reconnaissent que la fumée de silice réduit de façon significative la perméabilité d'une pâte de ciment. L'effet le plus connu est le raffinement de la structure poreuse.

Selon Sellevold (1983) cité par Djerbi (2007), la réduction prononcée de la taille des pores contenus dans les bétons avec fumée de silice est attribuable à deux caractéristiques de cet ajout minéral. Premièrement, sa haute réactivité pouzzolanique permet de développer plus rapidement un réseau de pores discontinu. Deuxièmement, les particules de silice agissent comme des sites de nucléation pour les C-S-H, permettant ainsi une meilleure distribution spatiale des hydrates. Par ailleurs, dans les bétons à faible rapport eau/liant et à fort dosage en superplastifiant, la petite taille de ces particules permet de remplir efficacement l'espace entre les grains, réduisant ainsi la quantité d'eau requise pour obtenir une bonne maniabilité.

Selon Mehta et col. (1980), les ajouts minéraux en général causent le raffinement de la structure poreuse de la pâte de ciment. Delage et Aïtcin (1983) via Mindess et col. (1985) ont montré que l'addition de fumée de silice causait une diminution du diamètre moyen des pores d'un facteur 10.

Selon Young (1988) cité par Quang (2007), la diminution prononcée de la perméabilité à l'eau en présence de la fumée de silice est surtout remarquable pour des rapports eau/ciment élevés, probablement à cause du phénomène de la meilleure répartition spatiale des hydrates qui est particulièrement prononcé dans ces bétons. Selon Mindess et col. (1985), la fumée de silice provoque aussi une amélioration à l'interface pâte-granulats, entre autres en augmentant la résistance à la fissuration de cette zone particulièrement sensible, conduisant ainsi à une diminution de la perméabilité. De plus, la fumée de silice réduit le ressuage, ce qui a un effet positif.

I.3.3 Influence de la fumée de silice sur la pénétration des ions chlore

Cabrera et Claisse (1990) mentionnent que lors de l'essai de perméabilité aux ions chlore sur des bétons contenant de la fumée de silice, la charge est transmise par les ions hydroxyles, tandis que dans des bétons usuels très poreux, ce sont les ions chlore qui transmettent le courant.

Selon Laplante et col. (1991), la fumée de silice produit une diminution de la charge passant dans le béton et ceci jusqu'à un facteur 1000 dans des conditions optimales. Les recherches de Cabrera et de Claisse [Cabrera, 1990] démontrent à peu près les mêmes résultats.

Selon Perraton et col. (1988), l'utilisation de la fumée de silice en remplacement de 5 à 10% de la quantité de ciment, semble diminuer la charge passant tel que l'illustre la figure I-7. A plus de 10%, le remplacement devient inutile. Le raffinement de la porosité dû à la fumée de silice est probablement la cause d'une telle réduction de charge. A cela s'ajoute la réduction de la quantité d'ions libres dans la solution interstitielle, car la réaction pouzzolanique piège les alcalins, Na et K.

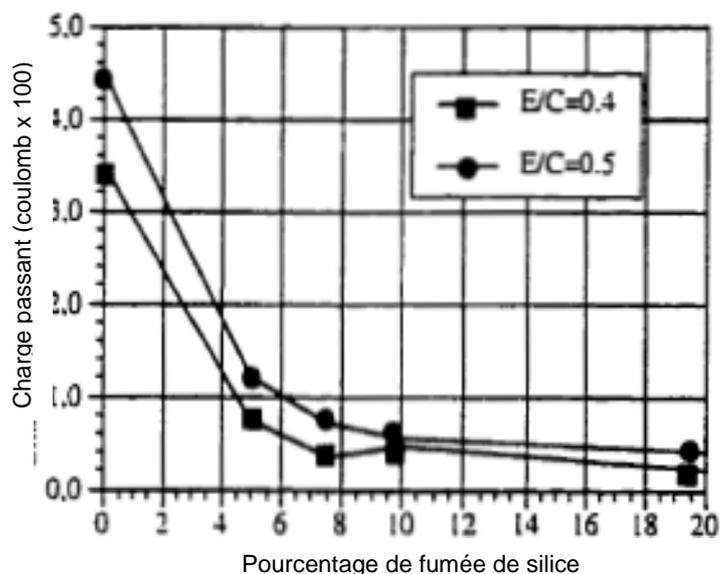


Figure I-7 : perméabilité aux ions chlore en fonction du dosage en fumée de silice, tirée de Perraton et col. (1988).

I.4 CONCLUSION

Les matériaux cimentaires sont des matériaux composites hétérogènes dont la structure des bétons présente une porosité importante. La structure de leur réseau poreux permet la pénétration d'agents extérieurs agressifs vers le cœur du matériau. Dans le cas de la dégradation des matériaux cimentaires, ces agents extérieurs peuvent être des éléments composés chimiques.

Dans cette partie, nous avons fait un bilan sur les connaissances générales concernant les matrices cimentaires, en développant les caractéristiques chimiques et minéralogiques des différents hydrates de la pâte de ciment durcie, ainsi que les différents types et dimensions des pores présents dans la matrice.

Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons aux études existantes portant sur l'attaque des matrices cimentaires par les milieux agressifs, principalement les ions chlorure.

CHAPITRE II

ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES ET INFLUENCE DES CHLORURES SUR LA DURABILITE DES BETONS

II.1 INTRODUCTION

L'exposition du béton aux chlorures, sous l'action de ces agents agressifs, résultent une dégradation de la matrice solide due à un ensemble de mécanismes physiques et chimiques correspondant à l'instabilité des phases hydrates et/ou modification de la matrice cimentaire engendrant une conséquence commune l'abaissement du pH de la solution interstitielle. De plus, les ions agressifs tels les chlorures, s'ils atteignent et à une concentration suffisante les armatures de béton armé, peuvent initier leur corrosion. La description phénoménologique occulte la complexité des mécanismes de dissolution et de précipitation et des transferts réellement mis en jeu.

En vue de faire un état des lieux sur le phénomène, il apparait par conséquent utile de rappeler succinctement les mécanismes réactionnels entre les hydrates du béton et les chlorures. On aborde ensuite quelques généralités sur la corrosion des aciers liée à la pénétration des ions Cl^- ; ces rappels sont l'occasion de présenter l'importance de mesurer avec précision la teneur critique des Cl^- pour évaluer le risque réel de corrosion des armatures. Une revue du contexte normatif de l'effet des chlorures sur la structure en béton armé est également rappelée.

Bien que notre étude n'ait porté que sur des points liés à la pénétration des chlorures, il nous paraît utile de décrire brièvement les conséquences de cette présence d'ions sur la corrosion des armatures du béton armé.

II.2 EFFETS DE L'EAU DE MER SUR LA DURABILITE DES BETONS

II.2.1 L'eau de mer, du point de vue chimique

La composition d'une eau de mer est très différente de la solution interstitielle d'un béton, à cause de ces différences de composition, des échanges ioniques vont se mettre en place.

Suivant les régions du monde, l'eau de mer peut avoir des compositions chimiques différentes. Elle se caractérise généralement par une grande concentration de sels dissous. La salinité peut varier de 10g.l^{-1} dans la mer Baltique, à 40g.l^{-1} dans la mer Rouge, voire pratiquement 400g.l^{-1} dans les mers Caspienne et Morte. Plus proche de nous, la mer Méditerranée a une salinité qui avoisine 40g.l^{-1} et l'océan Atlantique 35g.l^{-1} .

Les sels dissous qui composent l'eau de mer sont généralement :

- le chlorure de sodium (NaCl), qui est prépondérant,
- le chlorure de magnésium (MgCl₂),
- le sulfate de magnésium (MgSO₄),
- le sulfate de calcium (CaSO₄),
- le chlorure de calcium (CaCl₂),
- le carbonate de potassium (KHCO₃).

La concentration totale des espèces présentes dans l'eau de mer correspond à un pH qui varie entre 7,5 et 8,4 (Mehta, 1986).

Les plus grandes concentrations ioniques sont les Na⁺ et les Cl⁻, correspondant respectivement à 11.000 mg/litre (485,40 mmol/l) et 20.000 mg/litre (565,70 mmol/l). En réalité, le chlorure de sodium représente 75 à 85%, de la salinité d'une eau de mer. Par sa prépondérance dans un tel environnement naturel, cette solution est très souvent étudiée en prenant égale à zéro les concentrations de toutes les autres espèces en solution.

II.2.2 Mécanisme de dégradation en environnement marin

Les environnements maritimes sont parmi les milieux naturels les plus agressifs vis-à-vis des matériaux à matrice cimentaire. En terme de composition chimique, la présence d'ions étrangers à la solution interstitielle, tels que les ions chlorures peut conduire à la formation de précipités, la dissolution ou la modification de la structure de certaines phases, au sein de la matrice cimentaire. A l'échelle de structure la dégradation du béton armé, est couramment due à des risques de corrosion prématurée des armatures, liés à la pénétration d'ions Cl⁻ ou d'un abaissement du pH de la solution interstitielle.

Suite à ce facteur de risque important, la pathologie principale qui apparait se traduit par une diminution progressive de la section des armatures, la dégradation de l'interface acier-béton, de plus la formation de rouille expansive exerçant une pression sur le béton entourant l'armature est souvent suffisante pour provoquer l'éclatement du béton d'enrobage.

L'intensité des dégradations qui sont normalement observées sont liées à l'agressivité du milieu (zone de marnage, d'éclaboussures, d'embruns) et peuvent être de nature physique ou chimique (figure II-1). Dans la partie immergée, le matériau béton est constamment saturé. L'agression chimique due à l'eau de mer y est prépondérante. Cette zone se caractérise par une évolution importante de la microstructure de la pâte de ciment. En particulier, il se forme de nouveaux composés expansifs qui peuvent éventuellement causer des gonflements et de la fissuration à l'intérieur de la structure en béton.

L'alternance des marées provoque, dans la zone de marnage des dégradations de nature physique et chimique : l'abrasion des surfaces dues à l'action mécanique des vagues, la marée, les fissurations engendrées par le gonflement et le retrait causés par les cycles de

mouillage/séchage ; les conditions atmosphériques (le gel, le vent, le soleil) et la corrosion électrochimique des aciers s'ajoutent aux problèmes d'ordre chimique.

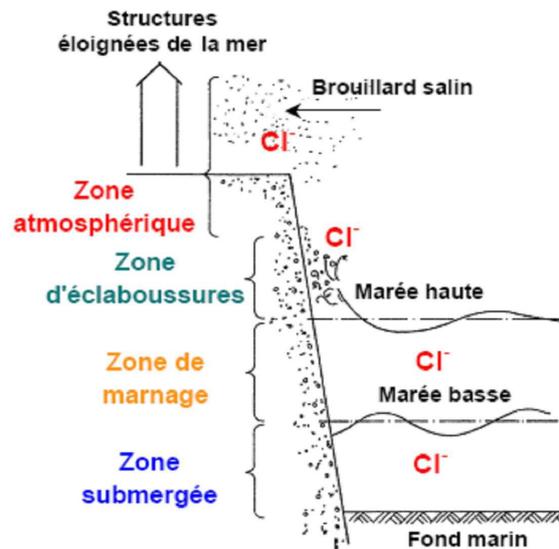


Figure II-1 : Conditions d'exposition en environnement marin (CEB, 1989).

En partie totalement émergée, le matériau est soumis aux embruns et par conséquent à une alternance de cycles de séchage/humidification, initiant la corrosion des armatures en béton armé qui induisent une fissuration du matériau.

La figure II-2 illustre bien les dégradations des structures en béton armé, soumise aux embruns, pour lesquelles tous les voiles (figure II-2 a) et ou poteaux (figure II-2 b) en béton armé sont fissurés et, à certains endroits, les armatures sont visibles et fortement corrodées.



(a) quai en zone de marnage (France).



(b) Colonnes d'un pont ravagées par corrosion (France).

Figure II-2 : Endommagement de structure causée par corrosion.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux phénomènes de transport par diffusion qui n'entraînent que des dégradations de type chimique.

II.2.3 Conséquences des ions Cl^- sur les matériaux cimentaires – évolution de la microstructure -

Dans les matériaux cimentaires, les ions chlorures peuvent se combiner avec les composés hydratés du ciment. En fait, les chlorures peuvent se présenter sous différents états dans la structure interne du béton, soit liés physiquement ^[1] ou chimiquement à la pâte de ciment hydratée ou sous forme de chlorures libres dans la solution interstitielle des pores.

Les ions Cl^- qui diffusent dans le milieu poreux du béton modifient l'équilibre thermodynamique du système solution interstitielle/phase solide. Ils rendent la solution interstitielle acide, c'est à dire que la concentration en ion OH^- , Ca^{2+} diminuent, favorisant ainsi la décalcification des hydrates et la lixiviation (Ramachandran et col,1990) de ces produits, pour rééquilibrer la solution interstitielle des pores.

[1] Selon Ramachandran et col (1990), la quantité de chlorures qui pénètre dans les espaces interfeuillets (C-S-H) est d'environ 40%. Les ions se retrouvant dans ces endroits ne sont pas nécessairement liés fortement à la surface des hydrates, mais ils sont piégés d'une certaine façon.

De point de vue chimique, la diffusion de tels ions provoque la dissolution du monosulfoaluminate (issu C₃A et C₄Af) et la formation de chloroaluminate de calcium (aussi désigné par sel de Friedel), selon la formule suivante :



Et pour tenir compte de l'influence des éventuels composés anhydres, il faudrait ajouter aux chloroaluminates issus de la dissolution de l'AFm, les chloroaluminates issus de l'hydratation du C₃A résiduel en présence d'ions chlore.

Parallèlement, puisque la solution agressive ne comporte pas d'ions calcium, le départ de ces ions de la solution interstitielle vers l'extérieur provoque la dissolution de la portlandite, puis la décalcification progressive des C-S-H. De même, ces réactions chimiques, peuvent entraîner la formation de composés expansifs comme le trisulfoaluminate de calcium (Ca₃Al₂O₆·3CaSO₄·31H₂O) ou l'ettringite^[1] qui peut éventuellement causer des gonflements et de la fissuration à l'intérieur de la structure de béton (Regourd, 1980).

Il ressort aussi, puisque les concentrations en sulfate et en aluminium sont nulles dans la solution agressive, il a été observé une dissolution partielle de l'ettringite et du chloroaluminate, à long terme.

A noter que l'évolution de la porosité augmente à cause des dissolutions progressives de la portlandite^[2], puis des autres phases comme les C-S-H; avec un abaissement du niveau d'alcalinité de la solution interstitielle, et une diminution de la résistance mécanique.

Par surcroit, si les chlorures sont présents en quantité suffisantes dans la structure poreuse, la dissolution des composés riches en calcium et la formation d'ettringite secondaire expansive sont toutes deux des causes importantes de dégradation des bétons au contact d'un milieu marin. Cependant, le problème de corrosion est la principale cause de dégradation des bétons exposés dans les environnements salins. C'est un phénomène très complexe qui fait intervenir un certain nombre de paramètres que nous traiterons dans le prochain paragraphe.

[1] sous forme de sel mixte de composés de calcium et d'aluminium.

[2] C'est le phénomène d'hydrolyse qui peut conduire à un lessivage ou «lixiviation» de la chaux des composés de la pâte de ciment durci provoquant une augmentation de la porosité et un affaiblissement du liant.

II.3 MECANISME DE LA CORROSION INDUITE PAR LA PENETRATION DES CHLORURES

II.3.1 La pénétration des ions chlorures

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes. Soit ils sont présents au moment du gâchage : utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés ou parfois de certains adjuvants ^[1]. Soit ils proviennent le plus souvent de l'environnement extérieur : atmosphère marine ou sels de déverglaçage, qui diffusent dans le béton.

Comme il a été déjà évoqué précédemment (§ II.2.3), les chlorures existent sous deux formes dans le béton : les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle et les chlorures piégés ou liés qui sont combinés à des hydrates du ciment ou adsorbés sur les parois des pores. Cependant les chlorures qui ne sont pas fixés aux hydrates c'est-à-dire les chlorures libres peuvent migrer à travers la structure poreuse du béton, sous l'effet des variations d'humidité consécutives aux alternances de cycle de séchage/mouillage ou sous l'effet de gradients de concentration entre la structure interne du matériau et l'eau de mer, par exemple.

En conséquence, ce sont les ions libres qui sont les plus nocifs en ce qui concerne la corrosion des armatures.

Ainsi la cinétique de pénétration ou plutôt de migration de ces ions est relié à la porosité du béton. Elle décroît avec le rapport E/C et en fonction de la concentration en sels de la solution interstitielle.

II.3.2 Dépassivation des aciers dans le béton

Lorsque les aciers sont noyés dans le béton frais, la solution alcaline des pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche d'oxyde, appelé film passif (Rosenberg et col., 1989), (Bentur et col., 1999).

Le processus de corrosion des armatures par la présence des ions agressifs, particulièrement les ions chlore s'amorce lorsqu'ils traversent le béton d'enrobage et atteignent le premier lit d'armature en concentration suffisante pour dépassiver l'acier. Le seuil critique de dépassivation est généralement relié à la concentration critique de chlorures habituellement exprimée en pourcentage de masse du liant ou en pourcentage de la masse totale de béton (ACI 222R).

[1] Actuellement les normes exigent une teneur en chlorure limitée pour les composants d'un béton armé et précontraint, et interdisent formellement les adjuvants a base de chlorures.

Dans les deux cas, la masse de chlorures considérés dans les calculs correspond à la masse totale de chlorures (i.e. chlorures liés et libres) trouvée dans le matériau. Selon les données publiées, certains auteurs préfèrent exprimer la concentration limite comme un ratio entre la concentration en chlorure libre (trouvé dans la solution) et les ions hydroxyde (OH⁻); selon Hausmann (1967) le rapport [Cl⁻]/[OH⁻] est proche de 0.6, cette méthode semble plus précise, considérant que la réaction de corrosion est sensible au pH de la solution des pores autour des armatures (Bentur et col., 1999). Selon Raharinaivo (1986), cette limite serait atteinte lorsque [Cl⁻]=[OH⁻], mais dépendrait fortement de la porosité et la distribution de la taille des pores. Toutefois, les plus gros pores jouent naturellement un rôle très négatifs, ce qui n'est pas le cas des ciments à constituants secondaires à caractère pouzzolanique notamment la fumée de silice, puisque [OH⁻] diminue et augmente la solubilité du sel de friedel.

D'autres auteurs suggèrent que la concentration critique est influencée par la qualité, et au changement de nature des produits d'oxydation à la surface de l'acier. Par exemple, dans une revue du sujet, Alonso et col. (2000) trouvent que la valeur de concentration critique de chlorures par masse de liant pour un acier standard (acier noir) varie entre 0.25% et 6.0%.

A noter que dans le cas des bétons carbonatés, le seuil de dépassement est atteint plus facilement ^[1]. En effet, une concentration en chlorures 10⁴ fois plus petite suffit à initier la corrosion dans un matériau carbonaté, ce qui est confirmé expérimentalement par Chaussadent et Dron (1992).

Enfin, Il reste difficile de définir précisément cette concentration critique susceptible d'amorcer la corrosion des armatures. L'influence de différents facteurs comme la composition du béton, la teneur en C₃A, le rapport E/C, l'humidité relative, la température, la microstructure en contact avec l'acier et l'état de surface de l'acier sont autant de facteurs à cette variabilité.

II.3.3 L'amorçage et la propagation

La dégradation du béton armé comporte deux phases successives (Tutti, 1990) (voir figure II-3) :

➤ une phase d'incubation (dite parfois d'amorçage) qui correspond à l'altération lente du béton, due à des modifications chimiques et parfois physiques (liés à la microstructure) de l'enrobage de béton, sans aucune constatation visible à l'échelle macroscopique, cette phase s'arrête lorsque les produits formés par les réactions internes du ciment atteignent un volume critique provoquant un gonflement néfaste du béton ou lorsque l'enrobage de béton ne protège plus les aciers contre la corrosion.

[1] la carbonatation met en liberté les chlorures fixés ou limite leurs fixation, ce qui est naturellement favorable à la corrosion des armatures.

➤ Une phase de développement (dite parfois de propagation) est celle où les dégradations du matériau sont visibles. Cependant, si l'enrobage est chimiquement modifié, l'acier se recouvre de produits " intermédiaires " qui ne sont pas stables en présence d'oxygène dissous dans le béton. Ils se transforment en des produits " finaux " non protecteurs, ce qui conduit à la dissolution et à l'enrouillement continu de l'acier. C'est pourquoi, les dégradations par corrosion des armatures produisent des défauts qui ne deviennent visibles qu'après un certain délai.

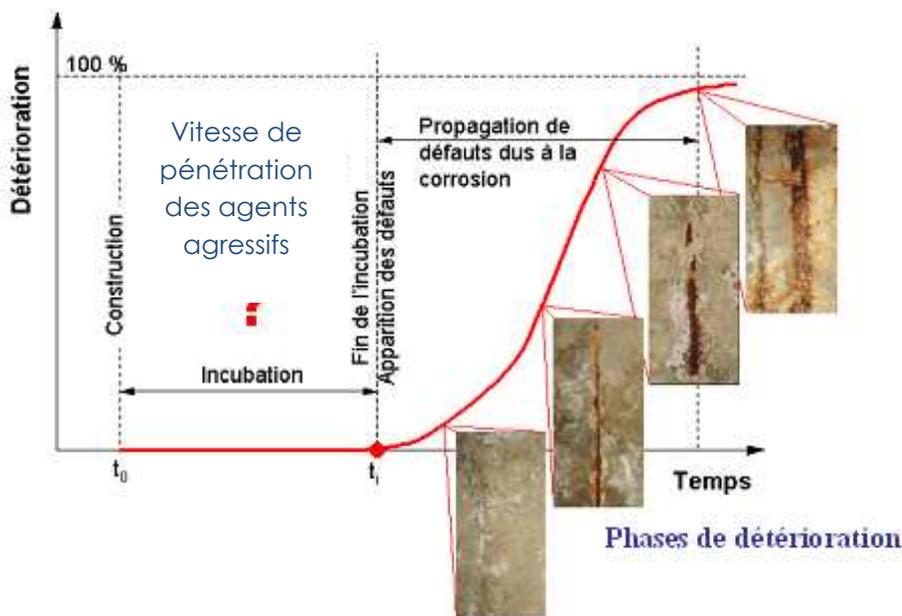


Figure II-3: Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps
(Bamforth, 1997).

Bamforth (1997) a expliqué le phénomène en proposant un modèle de propagation divisé en quatre stades (figure II-3). La corrosion démarre en un premier temps avec une dissolution des armatures qui se produit, sans aucune trace visible sur le parement, mais atteint un niveau conséquent au deuxième temps, marqué par l'apparition des fissures parallèlement au lit d'armatures longitudinales ou de la formation d'une fine couche de rouille sur l'acier avec des traces nettement visibles, la perte de section est effective au troisième stade, il s'agit aussi du début d'un éclatement (délamination) de l'enrobage du béton, tandis que la structure perd de son intégrité au dernier temps, par la constatation de certaines dégradations pathologiques tels les éclatements, les épaufrures et des fissures avec la perte d'adhérence acier-béton. D'autres mécanismes peuvent également être à l'origine de ce type de désordres, lorsque la corrosion est très avancée, les armatures peuvent être mises à nu et leur dissolution est nettement constatée.

La durée de la phase d'initiation est primordiale pour la conservation des armatures mais reste difficile à déterminer. Par ailleurs, le béton et les ouvrages eux-mêmes doivent être conçus pour retarder ou empêcher au maximum la dépassement des aciers.

La cinétique de corrosion ^[1] est influencée par de nombreux paramètres communs aux deux étapes, tels que la perméabilité du béton, l'épaisseur d'enrobage, mais aussi l'humidité relative et les effets thermiques, etc... D'autres facteurs comme les gradients de concentration qui assurent la diffusion des espèces agressives ou la capacité de fixation des ions Cl^- par les composés du ciment, sont propre à la période d'amorçage.

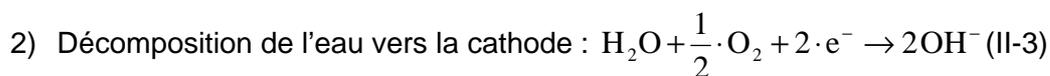
II.3.4 Processus électrochimique de la corrosion

Il est d'abord important de souligner que la durabilité des structures est conditionnée par le béton qui protège physiquement et chimiquement l'acier de la corrosion. En effet, la forte alcalinité ($\text{pH} = 13$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton permet la formation d'un film passif ^[2] extrêmement mince et adhérent, constitué d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion.

Au cours du temps, les chlorures qui diffusent dans la solution interstitielle du béton, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, perturber la stabilité chimique et détruire le film passivant qui protège les armatures.

La destruction de cette protection se produit localement sur les surfaces les plus sensibles, ce qui conduit à l'apparition de piqures qui deviennent de petites anodes formant des piles de corrosion active où l'acier est dissout. Le reste de la surface qui est encore passivée correspond aux zones cathodiques. Les zones anodiques et cathodiques de ces piles sont reliées par l'électrolyte qui est constitué par l'intermédiaire de la solution interstitielle du béton. Dans un tel milieu, l'acier passivé voit alors son potentiel électrique chuter vers les valeurs négatives, et une différence de potentiel électrique se développe le long de l'armature, il y a une création d'une pile électrochimique.

Les réactions qui peuvent se produire sont les suivantes:

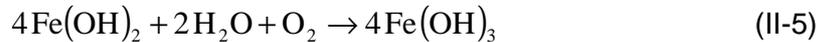


[1] La vitesse de corrosion due à la carbonatation est de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mais reste plus lente et généralisée qu'au cas de la pénétration des chlorures fortement rapide et localisé qui est de l'ordre de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

[2] la présence d'un agent agressif fait abaisser le pH.

Les ions ferreux Fe^{2+} , passent en solution à l'anode (perte de section à l'anode) alors que des électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyle.

Les hydroxydes et les ions ferreux se déplaçant dans l'électrolyte, se combinent pour former l'hydroxyde de ferreux $Fe(OH)_2$ qui n'est pas stable en solution aqueuse aérée: en présence d'oxygène, il se transforme en hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ suivant la réaction suivante :



L'hydroxyde ferrique est transformé par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier. La figure II-4 présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers dans le béton.

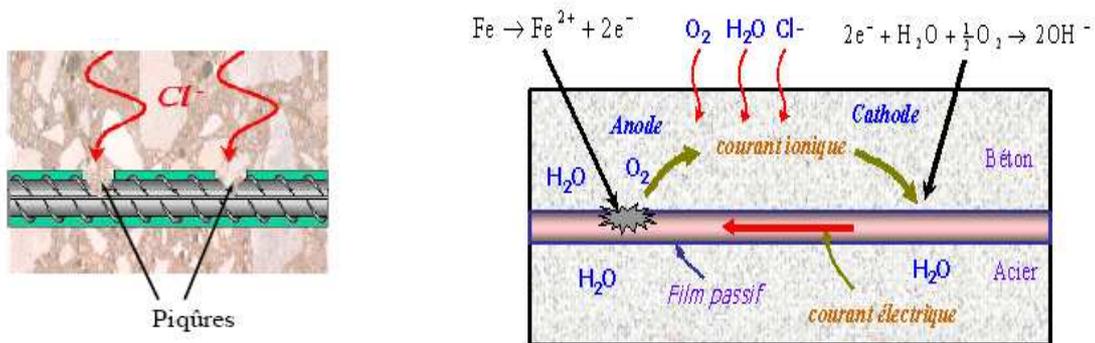
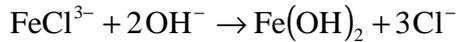
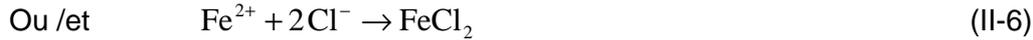
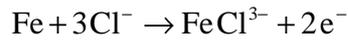


Figure II-4 : Processus de corrosion dans le béton armé

Retenons qu'il y a trois facteurs qui rendent possible la corrosion :

- La conductivité électrolytique du béton. La présence d'eau est essentielle. Elle réagit avec l'oxygène à la cathode et permet d'établir le circuit des charges électrique et des ions entre l'anode et la cathode ;
- La présence d'oxygène. L'oxygène (en phase gazeuse) est nécessaire à la cathode ou il se combine avec l'eau et les électrons pour former les ions hydroxydes OH^- . Si le béton est saturé d'eau, la corrosion des aciers n'est donc pas possible. De plus, la présence d'oxygène à l'anode modifie la composition chimique des produits de corrosion ;
- Lorsque la corrosion a lieu, les réactions qui se produisent dépendent de la nature de l'électrolyte (essentiellement de son pH) et du potentiel électrique de surface des aciers.

Pour que la corrosion soit initiée, au sein de la piqure (voir figure II-5) le trop d'ions chlorure dans le béton modifie la morphologie de la couche passive en donnant des ions $FeCl_3$ ou $FeCl_2$ qui consomment les ions OH^- pour former de l'acide chlorhydrique, selon les réactions suivantes :



Ces réactions acidifient la solution dans la pique, et abaissent fortement le pH entre 3,8 et 5. Les ions chlorure régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi autocatalysé. Les ions hydroxyde de la phase interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux Fe^{2+} ayant diffusé hors de la pique tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de corrosion en absence de chlorure [1].

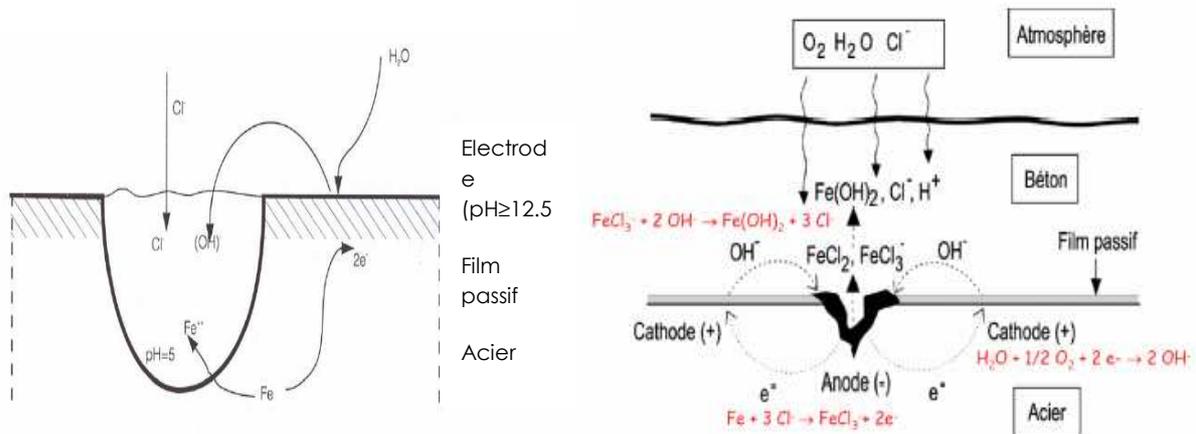


Figure II-5 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures

(Baron et Ollivier, 1992).

Les produits de corrosion occupent un volume plusieurs fois supérieur au volume initial de l'acier. De plus, en présence de fissuration dans le béton, cette dernière influence la distribution des produits de corrosion en permettant aux ions chlore de migrer plus facilement dans la fissure et d'initier localement la réaction.

D'une façon plus générale, la présence des différents agents agressifs (liquides, gaz, ions) favorisent l'évolution de la corrosion. Ainsi, pour éviter le développement de la corrosion, il faut autant que possible utilisé des bétons compacts et peu perméable. Les bétons faiblement poreux sont en général plus durables puisque leur faible perméabilité retarde la pénétration des agents potentiellement agressifs. On peut dire que les constituants du béton

[1] Ce qui explique que la rouille ne contient pas de chlorures même si les chlorures ferreux sont formés lors des étapes intermédiaires de la réaction.

ont un rôle très important sur les caractéristiques de ce dernier. Les caractéristiques géométriques et hydrauliques sont alors à étudier de la manière la plus précise.

II.3.5 Conclusion

La pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin, conduit à l'amorçage et au développement du processus de corrosion.

Afin de limiter ou d'empêcher au maximum le mécanisme de corrosion ou plutôt son amorçage, qui reste l'un des facteurs essentiels à la dégradation esthétique et mécanique des ouvrages. La performance des structures en béton exposé en environnements agressifs est agencée par une certaine approche prescriptive dans un contexte normatif.

Le prochain paragraphe, met en exergue cette spécification en relation avec la durabilité des bétons, ou l'obligation d'un niveau de performance est défini par un ou plusieurs indicateurs tenant compte des spécificités d'un mécanisme de dégradation.

II.4 LE CONTEXTE NORMATIF

La composition du béton a évolué. Les performances accrues des ciments et l'utilisation des superplastifiants ont permis de découpler, au moins dans un certain domaine, les effets du dosage en eau, et les objectifs de résistance mécanique ne constituent plus une difficulté technique, si ce n'est en ce qui concerne l'optimisation des compositions pour une résistance visée. Cependant, les versions successives des normes sur les spécifications et la production du béton ont peu évolué avec le temps.

Afin d'assurer une durabilité minimum, la nouvelle norme NF EN 206-1 établit des prescriptions réglementaires de formulation des bétons en fonction de l'agressivité des conditions environnementales définies sous forme de classes d'exposition.

II.4.1 La durabilité des bétons dans la norme EN 206-1

Jusqu'à l'année 2000, l'évolution du béton a été encadrée par l'intermédiaire de garanties sur la résistance mécanique (Norme NF P 18-305, 1996) – autrement dit en faisant en sorte que la résistance caractéristique à 28 jours ne soit pas affectée – et en limitant dans tous les cas certaines la proportion d'additions prise en compte dans le liant. La durabilité des bétons correspondait à une approche prescriptive qui définit un niveau de risque homogène, tenant compte de certaines classes d'environnement (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Classes d'environnement en fonction de la résistance à la compression.

Environnement	Classe d'environnement	Classe de résistance minimale à 28 jours pour béton armé
Sec	1	22
Humide sans gel/ou avec gel faible	2a	25
Humide avec gel modéré	2b1	25
Humide avec gel sévère	2b2	30
Humide avec gel modéré ou sévère avec des produits dégivrants	3	32
Marin immergé (sans gel ou avec gel faible)	4a1	32
Marin marnage (sans gel ou avec gel faible)	4a2	35
Marin avec gel modéré ou sévère	4b	35
Faiblement agressif chimiquement	5a	32
Moyennement agressif chimiquement	5b	35
Fortement agressif chimiquement	5c	40

La durabilité du matériau béton dans son environnement est présentée comme une préoccupation majeure de la norme et une des raisons de son évolution. Les environnements sont redéfinis et pour chacun de ces environnements ou « expositions », l'obligation de moyens et l'obligation de résultats sont présentés comme alternatives à l'ancienne norme.

La norme NF EN 206-1, intitulée « Béton, Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité », est entrée en vigueur en janvier 2005, en remplacement de la norme NF P 18-305 « Bétons prêts à l'emploi préparés en usine » datant de 1996. Cette évolution majeure de la norme française sur le béton en tant que matériau est à l'origine du travail de recherche effectué dans le cadre de la thèse. Ce changement inscrit d'abord la norme française dans le contexte normatif européen, et élargit son domaine d'application, puisque la norme ne s'applique plus seulement au béton prêt à l'emploi, mais aussi au béton fabriqué sur chantier et à la production d'éléments en béton préfabriqués. Pour la première fois, il est fait référence de façon explicite à une approche de la durabilité dans la norme, et ce dès son titre et son introduction : lors de l'élaboration de la norme européenne.

Lors de la parution de la norme, toutes les données et méthodes nécessaires à l'application de cette approche ne sont cependant pas disponibles. Le texte normatif se contente donc d'autoriser cette approche comme une alternative, mais il ne donne donc pas de méthodologie faisant référence à des modes opératoires définis. On présente dans ce paragraphe une brève partie de l'état de l'art des outils normatifs (bases de données) disponibles à l'étude de la durabilité des bétons.

II.4.2 L'approche traditionnelle ou prescriptive

L'approche prescriptive ou obligation de moyens constitue l'approche traditionnelle de la durabilité des bétons, dans la mesure où la définition des constituants et de leurs proportions respectives est longtemps restée beaucoup plus aisée que celle des performances du matériau résultant. En particulier, dans cette approche, le degré de confiance sur les propriétés du ciment prime sur celui des autres composants du béton et sert de base à cet ensemble de spécifications. Les exigences relatives à cette approche sont détaillées dans la norme EN 206-1, « Valeurs limites pour la composition du béton » ^[1]. Elles portent principalement sur :

- les propriétés des constituants
- le rapport maximal eau/ciment
- le dosage minimal en ciment

Les normes de références NA.F.1 et NA.F.2 s'appliquant à certaines familles d'éléments en béton. Les valeurs limites données prennent en compte des exigences sur la base d'une durée de vie présumée d'au moins 50 ans pour la structure, sous réserve que l'enrobage des armatures, la mise en place et la cure du béton soient conformes et adaptés.

Les valeurs limites du rapport maximal eau/ciment et du dosage minimal en ciment sont adaptées de la normalisation européenne à titre informative, et s'entendent pour une utilisation des ciments (selon la norme NF EN 197-1) dont la composition du béton peut comprendre l'utilisation d'additions. Ainsi, La norme NF EN 206-1 donne donc des valeurs limites de rapport maximal eau efficace/liant équivalent (noté $E_{eff}/L_{iant\ eq}$) et de dosage minimal en liant équivalent ($L_{iant\ eq}$). Le liant équivalent comporte des limitations sur la proportion maximale d'additions prise en compte dans le calcul par le concept d'un coefficient k tenant compte de l'addition ajouté et l'environnement considéré.

Cette approche était déjà introduite dans la norme précédente NF P 18-305, et a été reprise de la norme NF EN 206-1 avec de légères modifications.

II.4.2.1 Classe d'exposition et durée d'utilisation

Les textes normatifs pour la durabilité des bétons s'appuient sur la notion de classes d'exposition. Il s'agit de définir le type d'actions et de pathologies qui peuvent s'exercer sur le matériau en fonction de l'environnement dans lequel l'ouvrage, ou une partie d'ouvrage, va être exposée. Cependant, chaque ensemble de classes est défini en fonction de l'origine du risque :

[1] Notamment les normes NA.F.1 et NA.F.2 de la norme NF EN 206-1 : Valeurs limites applicables en France à la composition et aux propriétés des bétons (données sous forme de tableau).

X0 : absence de risque de corrosion ou d'attaque

XC : risque de corrosion par carbonatation

XD : risque de corrosion par les chlorures autres que ceux de l'eau de mer

XS : risque de corrosion par les chlorures de l'eau de mer

XF : attaque par le gel-dégel

XA : attaques d'origines chimiques

Pour chaque ensemble, les classes sont définies par des indices, selon des niveaux de risque croissants. Selon ces définitions des classes, un environnement donné peut correspondre à plusieurs classes d'exposition, par exemple XC (carbonatation) et XD (chlorures issus de sels de déverglaçage). A l'inverse, une même classe d'exposition peut correspondre à plusieurs actions environnementales et mécanismes de dégradation, par exemple la classe XF2 : Attaque gel/dégel, saturation modérée en eau avec agents de déverglaçage.

Les classes d'expositions ainsi définies correspondent aux valeurs limites et spécifications sur les constituants (par exemple sur le type de ciment) pour une classe d'exposition donnée.

Aussi, Ces classes permettent d'imposer des performances de durabilité minimum du béton en spécifiant des exigences sur la formulation.

La norme NF EN 206-1 (Afnor, 2004), en conformité avec l'Eurocode 2 (Afnor, 2005), définit 18 classes d'exposition regroupées par risque de corrosion (XC, XD, XS) et d'attaques (XF, XA) (pour plus de renseignements voir référence Normes NF EN 206-1). Elles dépendent des actions et conditions environnementales dans lesquelles le béton évolue.

Chaque partie d'ouvrage peut être soumise simultanément à plusieurs types d'actions. Il convient de préciser la combinaison de classes d'exposition. Le béton doit alors satisfaire les limites applicables qui sont les plus exigeantes sur ses propriétés.

La classe XS ^[1] est relative à la corrosion des armatures du béton par les chlorures de l'eau de mer. Les structures marines et tous les ouvrages situés à moins de 5 kilomètres des côtes sont concernés par ce type d'actions environnementales. Le tableau II-2 décline les trois sous ensembles de la classe XS en indiquant la description de l'environnement et des exemples informatifs.

[1] On prend par exemple le cas de la classe XS qui permet de traiter uniquement les bétons en milieu salin. Pour la simple raison que cette classe d'environnement est abordée dans notre mémoire.

Tableau II-2 : Classes d'exposition XS1,XS2 et XS3 (Afnor, 2004)

Classes d'exposition	Description de l'environnement	Exemples informatifs
XS1	Exposé à l'air véhiculant du sel marin, mais pas en contact direct avec l'eau de mer	Structures à proximité d'une cote (entre 500 m et 1 km de la mer)
XS2	Immergé en permanence	Eléments de structures marines
XS3	Zone de marnage Zone soumise à des projections ou à des embruns	Eléments de structures marines Parties d'ouvrages situées entre 0 et 500 m de la mer

Les Eurocodes accentuent la prise en compte de la durabilité en considérant la notion de durée d'utilisation du projet. Ces durées sont définies dans l'Eurocode 2 (Afnor, 2003). Elle correspond à la période au cours de laquelle la structure doit rester utilisable en étant entretenue, mais sans qu'il soit question de réparations majeures.

II.4.2.2 Etat limite et indice cible

Les Eurocodes sont fondés sur la notion d'Etats Limites. Leur utilisation permet de définir l'état d'acceptation de la structure vis à vis d'un critère de performance. Deux états limites sont à distinguer :

- l'Etat Limite de Service (ELS) qui s'applique lorsque sont considérés aussi bien le fonctionnement de la structure, ou des éléments structuraux, en utilisation normale, le confort des personnes et l'aspect de la construction,
- l'Etat Limite Ultime (ELU) qui concerne la sécurité des personnes et/ou la sécurité de la structure.

Concernant la durabilité, la durée de vie des structures en béton est agencée suivant deux périodes qui pilotent le processus de dégradation comme illustrée comme suit :

- une période d'incubation pendant laquelle les agents agressifs transitent dans le matériau mais les processus physico-chimiques de la corrosion ne sont pas amorcés. Elle correspond donc au temps nécessaire pour que les aciers soient dépassivés par la pénétration des chlorures.
- Après la dépassivation, la corrosion devient possible. Sa progression, qui dépend des conditions d'exposition de l'ouvrage, peut conduire à la ruine. Cette phase correspond à une période de propagation.

Différents états limites possibles pour lesquels la structure doit être dimensionnée peuvent ainsi être définis (Duracrete, 2000) :

- * ELS 1 : dépassivation des armatures,
- * ELS 2 : apparition des premières fissures dues aux produits de corrosion,
- * ELS 3 : éclatement du béton en parement (si la chute n'induit pas de mise en danger),
- * ELU : effondrement de la structure par perte de section des aciers.

L'objectif de dimensionnement probabiliste est donc de s'assurer que pour un matériau et un enrobage donnés, la probabilité de d'amorçage de la corrosion, caractérisée par une concentration critique, est inférieure à 6,7 %, c'est-à-dire que l'indice de fiabilité est supérieur à 1,5.

II.4.2.3 Influence de la formulation du matériau et son enrobage sur la durabilité

i) Formulation

Le document de référence pour le choix de formulation d'un béton est la norme NF EN 206-1 (Afnor, 2004). Les valeurs limites pour la composition et les propriétés pour chaque classe d'exposition sont précisées sur les critères suivants : rapport E_{eff}/L_{eq} maximal, classe de résistance minimale du béton, teneur minimale en liant équivalent, teneur minimale en air (le cas échéant).

Les exigences associées à la classe d'exposition XS2 par exemple sont synthétisées dans le tableau II-3 :

Tableau II-3 : Spécifications relatives aux bétons immergés dans l'eau de mer (Afnor, 2004)

Classe d'exposition	E_{eff}/L_{eq} maximum	Classes de résistance minimale	Teneur minimale en liant équivalent	Nature du ciment
XS2	0,55	C 30/37	330Kg/m ³	Ciment de caractéristique complémentaire PM

D'autres exigences portent sur les additions en fonction de leur type. Pour les fumées de silice qui sont traitées dans cette étude, la quantité d'additions A et de ciment C doivent respecter le rapport suivant : $A/A+C \leq 0,1$.

Les ciments courants font l'objet de la norme NF EN 197-1 (Afnor, 2001) ou sont définis les constituants du ciment et les différents types. L'emploi de ciment présentant des caractéristiques adaptées aux environnements agressifs fait l'objet de normes spécifiques.

Pour les ouvrages en site maritime, les ciments pour travaux à la mer PM présentent la mention PM « Prise Mer ». Les spécificités portent sur la composition du clinker, et la limitation des constituants secondaires et d'additifs.

Les ciments PM qui rentrent dans ce cadre présentent des teneurs en C_3A inférieures ou égales à 10 % pour limiter l'agression des sulfates sur le béton au cours de la prise et ultérieurement. En outre, ils doivent respecter les conditions récapitulées dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Spécifications relatives aux ciments CEM I PM et CEM II/A PM (Afnor, 2001)

Ciments	C_3A	Al_2O_3	MgO	SO_3	S^{--}
CEM I	$\leq 10 \%$ (et $C_3A+0,27 C_3S$ $\leq 23,5 \%$)	$\leq 8 \%$	$\leq 3 \%$	$\leq 3 \%$ $\leq 2,5 \%$ si si $C_3A \leq 8\%$ $C_3A > 8 \%$	$\leq 0,2 \%$
CEM II/A	$\leq 10 \%$	-	$\leq 4 \%$	$\leq 3 \%$	$\leq 0,5 \%$

ii) Enrobage

L'enrobage des armatures représente la distance entre la surface du béton et l'acier le plus proche. Il est essentiel pour assurer la durabilité du matériau en protégeant l'acier de la corrosion le temps de la pénétration des chlorures. L'Eurocode 2 (Afnor, 2005) définit les règles de calcul de l'enrobage.

La détermination de l'enrobage minimum comporte plusieurs étapes qui prenant en compte : la classe d'exposition, la classe structurale et ses modulations possibles, le type d'armatures, et d'éventuelles contraintes particulières.

II.4.2.4 Limites de l'approche prescriptive

L'inscription de l'approche prescriptive traditionnelle dans la nouvelle démarche a priori performantielle à l'origine de la définition des classes d'exposition crée des ambiguïtés voire des incohérences (NF EN 206 – 1).

La définition des classes d'exposition peut poser problème au maître d'ouvrage, malgré (ou en raison des) précisions apportées par la norme française NA-4.1, qui donne par exemple la carte des zones de gel en France. Ainsi dans la norme française les classes XF sont définies en fonction de la présence ou non d'agents de déverglaçage, et selon les cas de gel : faible, modéré ou sévère – et non plus en fonction du degré de saturation en eau du béton (dans la norme européenne). En outre, des ensembles de valeurs limites identiques sont définis, même si les origines et les niveaux du risque sont différents, par exemple : XC3 =

XC4 = XD1 = XF1 – ce qui remet en cause l'approche performantielle des classes d'exposition. La définition même des classes peut elle même être ambiguë (Roziere, 2007).

De plus, des normes visant à prévenir les problèmes de dégradation prématurée et de corrosion pour les ouvrages en béton exposés à des environnements agressifs, restreignent la concentration en chlorures dans les structures en béton armé. Cependant, ces normes basées sur les risques de corrosion sont fonction de la teneur en chlorures totaux dans le matériau, sans tenir compte de la capacité de rétention des chlorures par la pâte de ciment, fait que plusieurs travaux de recherche ont mis en évidence d'autres paramètres introduisant la notion de témoin de vie d'un ouvrage.

II.4.3 Indicateurs de durabilité

Pour assurer la durabilité d'un béton de structure vis-à-vis d'agressions chimiques extérieurs, les normes actuelles EN 206-1 ^[1] imposent des exigences en terme de moyens de formulation, portant sur le E/C maximum et le dosage en ciment minimum à utiliser en fonction de l'environnement extérieur. Ces critères constituent un progrès par rapport à l'époque où seule la résistance mécanique était considérée. Ils sont toutefois insuffisants pour traduire la durabilité des bétons actuels. De plus, ces paramètres de formulation sont inadaptés pour quantifier le phénomène de pénétration des chlorures et pour servir de données dans l'utilisation des méthodes physico-chimiques de prédiction de la durée de vie. Ce faisant, on s'oriente de plus en plus vers l'utilisation d'indicateurs de durabilité physiques et chimiques qui expriment directement les performances du matériau en terme de durabilité (Baroghel, 2004). On présente ici les indicateurs physico-chimiques dite parfois performantiels qui conditionnent la cinétique de pénétration des chlorures.

II.4.3.1 Indicateurs physico-chimiques de durabilité

La nouvelle approche de la durabilité requiert des indicateurs de durabilité. Il s'agit de paramètres relatifs au matériau constitutif béton, qui apparaissent comme fondamentaux pour l'évaluation et la prédiction de la durabilité du matériau et de la structure interviennent par exemple dans les équations régissant les phénomènes et figurent parmi les données d'entrée des modèles de prédiction de la durée de vie. Cette première condition permet d'assurer leur pertinence théorique. Une seconde condition doit en outre être vérifiée : ces paramètres doivent être facilement quantifiables à partir d'essais de laboratoire pratiqués sur éprouvettes ou sur prélèvements, selon des modes opératoires bien définis et validés. Les méthodes d'essai doivent de plus présenter une reproductibilité, une précision, une simplicité et une rapidité adéquates (Baroghel, 2004).

[1] Norme européenne : bétons – Partie I : spécifications, performances, production et conformité. A.F.N.O.R., janvier 2000 et dispositions nationales.

On peut distinguer deux catégories d'indicateurs :

- d'une part, les indicateurs de durabilité généraux (porosité accessible à l'eau ; coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des ions chlorure ; perméabilité aux gaz ; perméabilité à l'eau liquide ; teneur en portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$), qui sont valables pour différents types de dégradation (corrosion des armatures, alcali-réaction...);
- d'autre part, les indicateurs de durabilité spécifiques à un processus de dégradation donné (teneur en C-S-H ; Indicateurs chimiques microscopiques ; quantité de silice ; concentration en alcalins), par exemple l'alcali-réaction ou le gel.

II.4.3.2 Techniques et méthodes de durabilité

Il n'existe pas encore de véritables recommandations consensuelles de la communauté scientifique sur le mode opératoire à utiliser ; néanmoins, il existe plusieurs techniques de quantifier ou plutôt de qualifier la durabilité d'un béton.

Encore inenvisageable il y a quelques années, l'application d'une approche performantielle semble désormais possible et nécessaire. Possible car admise dans les documents normatifs tels que la norme française NF EN 206-1 et la norme européenne dont elle dérive. En outre les travaux préalables à une normalisation sont en cours pour les essais liés à la pénétration des chlorures dans le béton. Le mode opératoire de l'essai de migration des chlorures en régime permanent et transitoire ont été harmonisés dans le cadre des projets français GranDuBé et européen Chloritest, et il fait l'objet d'une norme Nordtest (voir tableau II-5). Possible, le recours à une application d'une approche performantielle est aussi nécessaire dans certains cas. En effet, l'approche traditionnelle fondée sur les valeurs limites de teneur en liant et de rapport eau efficace/liant peut s'avérer satisfaisante pour un liant donné, mais l'approche du liant équivalent, conçue du point de vue de la résistance mécanique, est restrictive et souvent mise en défaut du point de vue de l'évaluation de la durabilité. Pour comparer les performances de bétons de liants, de volumes de pâte voire de granulats différents, il était donc nécessaire de disposer d'une méthodologie à la fois moins restrictive et plus discriminante.

Enfin, pour des ouvrages de grande envergure ou importants avec de très hautes exigences de durabilité, en particulier en matière de résistance aux chlorures, et pour lesquels des bétons avec des ciments Portland composés (ciment Portland avec cendres volantes, laitier ou fumée de silice) ou avec des ajouts sont employés, il convient d'effectuer dans le cadre des essais préliminaires des mesures plus poussées pour l'amélioration de la résistance aux chlorures avec l'âge du béton.

Tableau II-5 : Modes opératoires d'essais de durabilité liés aux chlorures.

Exposition	Mode opératoire	Référence
Chlorures	Méthode de prélèvement d'échantillons (poudres) pour la mesure de teneur en chlorure dans le béton	AFPC-AFREM (1997)
	Extraction et dosage des chlorures libres (extraits à l'eau) et totaux dans le béton	AFPC-AFREM (1997)
	Essai accéléré de corrosion par immersion séchage sur éprouvettes de béton armé	AFPC-AFREM (1997)
	Essai de brouillard salin sur grand corps d'épreuve	AFPC-AFREM (1997)
	Essai dynamique de brouillard salin	AFPC-AFREM (1997)
	Extraction et dosage des chlorures libres et totaux dans un béton durci	GranDuBé (2006)
	Détermination des isothermes d'interaction entre les ions chlorures et le béton	GranDuBé (2006)
	Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire	GranDuBé (2006)
	Essai d'immersion pour la détermination du coefficient de diffusion des chlorures en régime non stationnaire par mesure du profil de pénétration	NT Build 443
	Essai de migration pour la détermination du coefficient de migration des chlorures en régime non stationnaire	NT Build 492
	Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration	ASTM C 1202-05 (2005)

II.4.3.3 Spécifications relatives à la durabilité

Depuis plusieurs années déjà se manifeste le besoin d'inclure des spécifications scientifiquement fondées, relativement à la durabilité du béton armé, dans les documents normatifs, ainsi que dans les règlements de conception. Des textes fondés sur les indicateurs de durabilité et les classes précédemment définis (EN 206-1) ont été élaborés sur la base de données expérimentales obtenues sur une large gamme de bétons allant des Bétons ordinaires aux Bétons de (très) haute performance, et ont été vérifiés par des simulations numériques impliquant plusieurs types de modèles.

Pour chaque durée de vie (niveau d'exigence) et pour chaque type d'environnement considéré, l'ensemble des indicateurs déjà prédéfinis doivent être quantifiés et différents critères de conformité doivent être vérifiés. Le tableau II-6 illustre, dans le cas de structures en environnement modérément agressif (chlorure) les spécifications relatives à la durabilité. A noter que le niveau d'exigence et l'agressivité du milieu environnant augmentent, le nombre d'indicateurs à contrôler croit également, et les critères deviennent plus sévères.

Tableau II-6 : Exemple de spécifications proposées pour la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures induite par les chlorures, en fonction du type d'environnement et de la durée de vie exigée, et dans le cas où l'enrobage est égal à 50 mm. Les valeurs indiquées correspondent à des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois au plus après le coulage (Baroghel et col., 2005).

Type d'environnement →	5		6	7
Durée de vie exigée/ Catégorie d'ouvrage/ Niveau d'exigence ↓	Exposition aux sels marins ou de déverglaçage 5.1 5.2 [Cl ⁻] faible [Cl ⁻] forte		Immersion dans l'eau contenant des chlorures	Zone de marnage
< 30 ans Niveau 1	$P_{eau} < 16$	$P_{eau} < 14$	$P_{eau} < 15$	$P_{eau} < 14$
de 30 ans à 50 ans Bâtiment Niveau 2	$P_{eau} < 15$	$P_{eau} < 11$	$P_{eau} < 13$	$P_{eau} < 11$
de 50 ans à 100 ans Bâtiment et Ouvrages de G.C.I Niveau 3	$P_{eau} < 14$	$P_{eau} < 11$ $D_{app(mig)} < 2$ $K_{liq} < 0,1$	$P_{eau} < 13$ $D_{app(mig)} < 7$	$P_{eau} < 11$ $D_{app(mig)} < 3$ $K_{liq} < 0,1$
de 100 ans à 120 ans Grands ouvrages Niveau 4	$P_{eau} < 12$ $D_{app(mig)} < 20$ $K_{liq} < 0,1$	$P_{eau} < 9$ $D_{app(mig)} < 1$ $K_{app(gaz)} < 30$ $K_{liq} < 0,01$	$P_{eau} < 12$ $D_{app(mig)} < 5$	$P_{eau} < 10$ $D_{app(mig)} < 2$ $K_{app(gaz)} < 100$ $K_{liq} < 0,05$
> 120 ans Ouvrages dits exceptionnels Niveau 5	$P_{eau} < 9$ $D_{app(mig)} < 10$ $K_{app(gaz)} < 30$ $K_{liq} < 0,01$	$P_{eau} < 9$ $D_{app(mig)} < 1$ $K_{app(gaz)} < 30$ $K_{liq} < 0,01$	$P_{eau} < 9$ $D_{app(mig)} < 1$	$P_{eau} < 9$ $D_{app(mig)} < 1$ $K_{app(gaz)} < 30$ $K_{liq} < 0,01$

P_{eau} : porosité accessible à l'eau (en %).

$D_{app(mig)}$: coefficient de diffusion apparent des chlorures mesuré par essai de migration (en $10^{-12}m^2.s^{-1}$).

$K_{app(gaz)}$: perméabilité apparente aux gaz mesurée avec un perméamètre à charge constante à $p_{entrée} = 0,2$ Mpa et après étuvage à $T=105^{\circ}C$ ($s=0$) (en $10^{-18}m^2$).

K_{liq} : perméabilité à l'eau liquide (à p_{max} par mesure directe du flux, après saturation) (en $10^{-18}m^2$).

Dans la pratique, les spécifications proposées peuvent être adaptées ou complétées pour tenir compte des spécificités du béton étudié.

Cette approche prédictive multi-niveaux peut être appliquée, d'une part en phase de conception des ouvrages, phase capitale car c'est à ce stade que l'on peut agir au maximum sur le niveau de durabilité, et d'autre part pendant le suivi de structures existantes (dégradées ou non).

Cependant, la comparaison des résultats des mesures effectuées sur des bétons de laboratoire avec ceux des mesures effectuées sur des ouvrages montre que les exigences de résistance aux chlorures des bétons de nouveaux ouvrages doivent être fixées à un niveau assez élevé pour obtenir une durabilité suffisante (Tableau II-6).

Une autre proposition, mais qui tient compte cette fois-ci d'une valeur isolée - coefficient de migration - a été établie pour un projet de norme pour les différentes classes d'exposition (voir tableau II-7).

Tableau II-7 : Recommandations pour des valeurs isolées admises du coefficient de migration mesuré au moyen du test ibac à l'âge de 28 jours pour les classes d'exposition XD (corrosion provoquée par les chlorures) (Hunkeler et col., 2002).

Classe d'exposition selon SN EN 206-1 : 2000		Enrobage	
		40 à 50 mm	70 à 80 mm
	Type de sollicitation	Valeurs isolées admises du coefficient de migration, m ² /s	
XD 1	Brouillard salin	≤ 20 10 ⁻¹²	Pas d'exigences (≤ 40 à 60 10 ⁻¹²)
XD 2	Contact permanent avec de l'eau contenant des chlorures	Pas d'indications par manque d'expérience (recommandation : comme XD 3)	
XD 3	Projections ou contact avec de l'eau contenant des chlorures (en alternance)	≤ 10 10 ⁻¹²	≤ 20 à 30 10 ⁻¹²

Afin d'obtenir en pratique les valeurs isolées admises du tableau (II-7), il faut tenir compte de la dispersion analytique et l'inhomogénéité du matériau. De ce fait, la valeur moyenne ciblée doit être réduite d'un tiers (Hunkeler et col., 2002).

En outre cette approche sert à l'heure actuelle de référence pour notre étude de recherche exposée en dernier chapitre.

II-5 CONCLUSION

Ce chapitre s'est intéressé à un état des lieux sur la durabilité des bétons en environnement marin. En fait, il été montré que la présence des chlorures engendre un processus de diffusion dont le transfert des molécules ou d'ions dans la solution interstitielle et à une quantité suffisante de chlorure peuvent détruire la passivité des aciers et amorcer la deuxième étape, à savoir la propagation de la corrosion. Cette dernière induit progressivement à la formation de fissures et au décollement du béton d'enrobage.

Pour éviter le développement de la corrosion, il faut autant que possible allonger la période d'amorçage en utilisant des bétons compacts et peu perméables. Les normes devraient imposer des dispositions complémentaires à l'amont et constituer une aide à la formulation de nos bétons permettant d'inclure la problématique et exiger des paramètres pertinents dépendant étroitement du transport des ions chlorures dans la masse du béton.

En égard aux observations expérimentales tirées de la littérature scientifique, il est ressorti que les modes de transport semblent jouer un rôle crucial dans l'étude de la performance d'un béton.

Le chapitre qui suit explique le transfert de matière sous ces différentes formes, en se basant sur l'aspect théoriques des lois régissant les phénomènes de transport dans les bétons. De ce fait, plusieurs paramètres basés sur des méthodes et techniques capables de fournir avec suffisamment de précision des témoins de durée de vie indispensables permettant en plus d'une évaluation de l'état de dégradation du béton, une classification en terme de durabilité.

CHAPITRE III

PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES BETONS

III.1 INTRODUCTION

La résistance à la compression dépendant en grande partie de la porosité totale, ne suffit pas à garantir seule, la durabilité à long terme des matériaux cimentaires qui est directement conditionnée par la structure des pores (un matériau cimentaire de résistance élevée n'est pas nécessairement moins perméable à l'eau ou au déplacement des ions par diffusion qu'un matériau cimentaire de résistance plus faible). Du point de vue de la durabilité, il est nécessaire de compléter la mesure de la résistance avec d'autres mesures qui puissent permettre de déterminer la facilité de déplacement à travers le matériau, des liquides chargés de substances nuisibles dissoutes ou de gaz, et d'estimer la capacité du béton à empêcher la pénétration des agents agressifs par certaines propriétés de transfert tels la perméabilité et la diffusivité^[1].

L'estimation des propriétés de transport des matériaux cimentaires par une mesure de perméabilité et de diffusion est nécessaire dans le but d'évaluer leur durabilité (Baron, 1992) (Neville, 2000). Ces deux grandeurs physiques reste cruciaux pour caractériser en juste proportion le monde complexe des bétons, ils sont considérées comme des « indicateurs de la durabilité ».

En fait, la perméabilité et la diffusivité correspondent à deux mécanismes bien distincts de transport de matière :

- La perméabilité décrit un écoulement (d'eau ou du gaz par exemple) qui se produit sous gradient de pression, elle dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide ainsi que de leur interconnexion.
- La diffusivité est relative au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration (Buill, 1992).

Des outils théoriques qui permettent d'aborder ces deux mécanismes couplés ou non ont été proposé depuis quelques années, non pas par les ingénieurs du génie civil mais par les physiciens des sols, préoccupés par la salinisation des sols en régions arides.

[1] Plus la résistance de béton augmente contre les phénomènes de transport, plus la durabilité augmente.

Depuis plus d'un siècle, la description du transport de matières dans les milieux poreux est menée par des approches phénoménologiques basées sur le concept de potentiel de transport, initiées par Darcy (1856) puis par Buckingham (1907). Pour décrire le mouvement des fluides dans un sol non saturé, on fait souvent appel à des lois empiriques de type Darcy-Fick, dérivées de l'observation expérimentale et ayant pour principe que le transport s'effectue sous l'effet des gradients des potentiels (capillaires, chimiques, osmotique ou thermiques).

Depuis les années 80, de nouvelles approches ont été proposées parallèlement au développement considérable de la thermodynamique des processus irréversibles. Elles ont l'avantage d'offrir un cadre théorique permettant l'explication et la validation des lois de transport d'origine expérimentale de type Darcy-Fick.

La compréhension des mécanismes de transport dans un milieu poreux est très importante, par ailleurs la description de ces phénomènes et les équations qui les gouvernent font l'objet de ce chapitre présentant de manière générale les différents modes de transport, une attention plus particulière est apportée aux phénomènes de diffusion des ions chlorures pour rester dans le contexte de notre mémoire.

III.2 CARACTERISATION DE LA POROSITE

La porosité ouverte d'un béton est tout à fait pertinente pour traduire la résistance d'un matériau cimentaire à la diffusion des chlorures. Il existe plusieurs types de porosité qui diffèrent suivant le protocole expérimental adopté. La porosité accessible à l'eau est une technique plus simple et praticable, elle permet d'estimer la quasi-totalité du volume poreux du matériau. La porosité au mercure peut aussi être utilisée, en gardant à l'esprit que des échantillons de faible volume sont étudiés peuvent ne pas tenir compte de l'hétérogénéité du matériau. Cependant, les mesures de porosité accessible à l'eau sont supérieures à celles obtenues par intrusion de mercure qui est couramment constaté et discuté dans la littérature (Baroghel et col., 2001). La raison de ce comportement tient à ce que le mercure, dans la gamme de pression utilisée, a accès à une porosité plus limitée que l'eau. La conclusion est alors que le domaine poreux est affecté par la chute de porosité liée à la gamme de pores investis par le mercure ($1,8 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ micron}$).

III.3 LA PERMEABILITE DU BETON

La perméabilité définit la capacité d'un milieu poreux à être traversé par des fluides sous un gradient de pression. Elle représente un indicateur pertinent de la durabilité de béton et dépend fortement de son réseau poreux.

Bien que la perméabilité d'un milieu poreux dépend fortement de sa porosité, d'autres paramètres du réseau poreux l'influencent également. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer : la connectivité, la tortuosité, ainsi que la constrictivité du réseau poreux liée à la taille des pores. L'effet de ces paramètres vis-à-vis de la résistance au flux est montré sur la Figure III-1 (d'après Scrivener (2001), citée par Choinska (2006)).

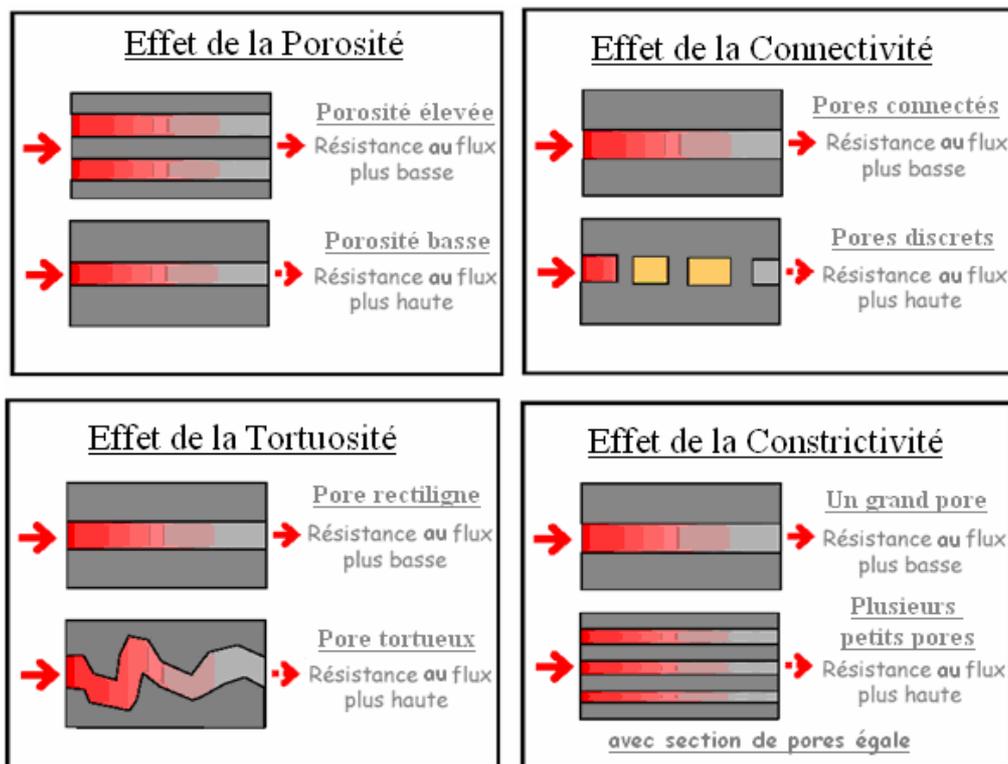


Figure III-1 : Effet des paramètres influençant la perméabilité (d'après Scrivener (2001) citée par Choinska (2006)).

La perméabilité du béton dépend de ses constituants (type, quantité) et est donc fonction :

- du rapport Eau / Ciment (Hearn et col., 1999), directement lié à la porosité capillaire. Toutefois, on ne connaît pas exactement l'influence des additifs dans la pâte de ciment (fumées de silice, laitiers ou cendres volantes) sur la perméabilité.
- de la nature et de la quantité des granulats, qui peuvent respectivement créer l'auréole de transition et modifier la tortuosité.

L'étude de l'écoulement à travers un milieu poreux a fait l'objet de nombreuses recherches; tout particulièrement, le concept de perméabilité, définie par la loi de Darcy, qui a exprimé à l'échelle macroscopique la physique de l'écoulement d'un fluide visqueux (les forces dues à la viscosité prédominent sur les forces d'inerties) Newtonien à l'échelle des pores. Pour un écoulement unidirectionnel en régime laminaire, la loi de Darcy, basée sur la loi d'écoulement de Poiseuille (1840) s'écrit :

$$Q = \frac{k S}{\mu} \cdot \frac{\Delta \bar{P}}{L} \quad (\text{III-1})$$

Où Q (m³/s) est le débit volumique du fluide, k (m²) est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux, S (m²) est la surface normale à la direction du flux, L (m) est la longueur du matériau dans la direction du flux, μ (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide et $\Delta\bar{P}$ (Pa) est le gradient de la pression piézométrique. Cette pression est définie par :

$$\bar{P} = P + \rho g z \quad (\text{III-2})$$

Où P (Pa) est la pression du fluide, ρ (kg/m³) est la masse volumique du fluide, g (m/s²) est l'accélération gravitationnelle et z (m) est l'altitude par rapport à un niveau de référence.

Cependant, lorsque le milieu poreux est soumis à l'injection d'un fluide dont la masse volumique est faible et dont la pression d'injection est élevée, le deuxième terme de la relation (III-2) devient négligeable et la loi de Darcy simplifiée s'écrit :

$$Q = \frac{kS}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{III-3})$$

Elle est souvent utilisée sous la forme différentielle :

$$Q = \frac{kS}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{III-4})$$

Où $\frac{dP}{dx}$ est le gradient de pression.

La vitesse d'écoulement unidimensionnel v (m/s) est égale à :

$$v = \frac{Q}{S} \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas d'écoulement d'un liquide et dans des conditions isothermes, la loi de Darcy peut s'appliquer directement pour l'estimation de la perméabilité intrinsèque du milieu. Par ailleurs, dans le cas de la perméabilité à l'eau, nous parlons souvent de la conductivité hydraulique K (m/s) au lieu de la perméabilité intrinsèque k (m²), définie par :

$$K = k \cdot \frac{\rho g}{\mu} \quad (\text{III-6})$$

Pour l'eau à 20 °C, dont la viscosité dynamique est de l'ordre de 10⁻³ Pa.s, la perméabilité k de 1 m² correspond à une conductivité hydraulique K de l'ordre de 10⁷ m/s.

Cependant, lorsque le gaz percole le milieu poreux, la compressibilité et le mouvement spécifique de la phase gazeuse en milieu poreux nécessitent d'être d'abord pris en compte, afin de déterminer la perméabilité intrinsèque du milieu, telle qu'elle est définie par la loi de Darcy.

La mesure directe de la perméabilité au liquide des matériaux très peu perméables comme les matériaux cimentaires est très difficile ^[1]. Celle-ci étant une propriété intrinsèque du milieu poreux. Une idée naturelle consiste à déterminer sa valeur à l'aide de mesures de filtration effectuées au gaz (généralement l'oxygène ou l'azote). Malheureusement, il est reconnu que, dans les matériaux aussi peu perméables que les bétons, la perméabilité au liquide (l'eau en particulier) est nettement inférieure à la perméabilité au gaz. La prise en compte de l'effet de Klinkenberg (voir § III.3.2) permet de raffiner la description des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires.

III.3.1 Ecoulement du gaz en milieu poreux

Deux types d'écoulement peuvent être distingués : laminaire et turbulent. La description de la nature de l'écoulement d'un fluide est établie selon l'étude des forces en jeu dans le système. On peut regrouper ces forces sous deux principales catégories, soit les forces de viscosité et les forces d'inerties. Ces dernières englobent les forces de gravité et la résistance de fluide au mouvement. Lorsque les forces de la viscosité sont nettement prédominantes, on dit que l'écoulement est turbulent.

Les écoulements laminaires sont caractérisés par le mouvement d'une masse de fluide constitué de filets juxtaposés, parfaitement individualisés. La résistance de la masse de fluide à l'écoulement est alors uniquement due à sa viscosité.

Lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, on observe une vitesse critique à partir de laquelle se forment spontanément, et de façon aléatoire, de petits tourbillons dans la masse de fluide. Cette dissipation locale de l'énergie cinétique a pour conséquence d'accroître la résistance à l'écoulement.

Dans le cas d'une conduite rectiligne, la transition de l'état laminaire à celui de turbulent est nettement marquée. Par contre, le changement est progressif lorsque la conduite est constituée de tronçons curvilignes, tout particulièrement dans le cas où il y a des changements brusques de direction. Ci-après, nous présentons les lois proposées pour décrire les phénomènes liés au passage d'un fluide à travers un milieu poreux.

III.3.1.1 Cas d'un fluide Compressible

Dans le cas d'écoulement d'un gaz, fluide compressible, les vitesses d'écoulement et le débit volumique varient en tout point avec la pression. Le débit massique reste toutefois constant.

Les conditions aux limites imposées à un échantillon (disque de béton) sont alors décrites dans la figure III-2.

L'application du principe de conservation de la masse, donné par l'équation (III-7), permet d'utiliser ainsi la loi de Darcy pour l'écoulement isotherme d'un gaz considéré comme parfait.

[1] la perméabilité à l'état liquide est plus lente qu'à l'état gazeux, et on peut s'attendre à d'importantes variations de vitesse dans un milieu à porosité complexe.

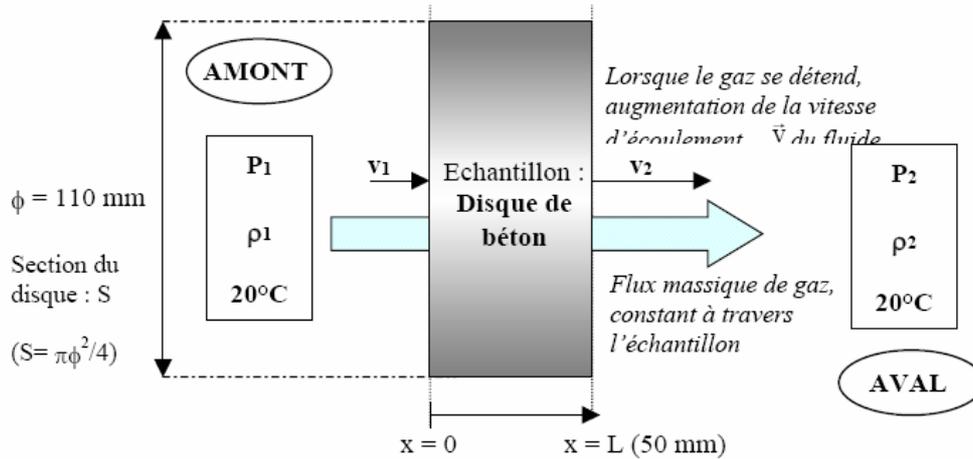


Figure III-2 : Conditions et grandeurs associées à la percolation unidirectionnelle d'un gaz à travers un disque de béton lors d'un essai de perméabilité (Picandet, 2001).

En effet, nous avons en tout point du matériau :

$$\rho v = C^{te} \quad (III-7)$$

Nous appliquons cette loi en amont (noté avec l'indice 1) et en aval (noté avec l'indice 2) de l'écoulement :

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 \quad (III-8)$$

L'application de la loi de Darcy, en substituant Q de (III-4) dans (III-5), donne :

$$\rho v = -\rho \frac{k dP}{\mu dx} \quad (III-9)$$

Etant donné que le gaz peut être considéré comme parfait à des pressions peu élevées (inférieures à 1 MPa), la densité volumique du gaz ρ dans les conditions isothermes est proportionnelle à sa pression P :

$$\rho = \frac{M}{RT} \cdot P \quad (III-10)$$

Où M est la masse molaire du gaz, R est la constante du gaz parfait et T est la température du gaz exprimée en Kelvin. Par conséquent, l'équation (III-9) peut s'écrire (Picandet, 2001) :

$$Pv = -\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\mu} \cdot \frac{d(P)^2}{dx} \quad (III-11)$$

L'intégration sur la longueur du parcours et l'introduction de la relation (III-5) dans la relation (III-11) donne la perméabilité au gaz. La perméabilité au gaz, selon le principe de conservation de la masse, peut être déterminée à partir du débit et de la pression en amont

ou en aval de l'écoulement. Dans le cas de la mesure de la perméabilité sur un disque (Figure III-2), où $S = \frac{\pi \cdot \phi^2}{4}$, et à partir du débit d'injection Q_1 à la pression P_1 , on obtient :

$$k = \frac{8 \cdot Q_1 \mu \cdot P_1 L}{(P_1^2 - P_2^2)} \quad (\text{III-12})$$

En réalité, le débit global de gaz traversant l'échantillon est dû aux écoulements visqueux et aux écoulements par glissement. La perméabilité apparente K_a n'est alors pas la valeur de la perméabilité intrinsèque recherchée, puisqu'elle est dépendante de la pression moyenne du gaz dans l'échantillon. K_a constitue une valeur approchée par excès de la perméabilité intrinsèque K_v .

III.3.1.2 Ecoulement de glissement

Avant de présenter le phénomène d'écoulement par glissement, nous rappelons les équations gouvernant l'écoulement dans un tube capillaire.

Un fluide visqueux, en mouvement lent dans un tuyau de petit diamètre ou entre deux plaques proches, est en écoulement de Navier-Stokes. En première approximation, si le tuyau est cylindrique, l'écoulement du fluide est parallèle aux parois (approximation de lubrification).

L'adhérence sur les parois implique que la vitesse du fluide y est nulle (condition de non glissement).

Par ailleurs, la pression ne varie pas dans l'épaisseur de l'écoulement (approximation de lubrification). Ces trois conditions, donnant lieu à l'écoulement de Poiseuille, impliquent que l'écoulement s'organise selon un champ de vitesse parabolique avec une vitesse nulle aux parois et maximale au centre.

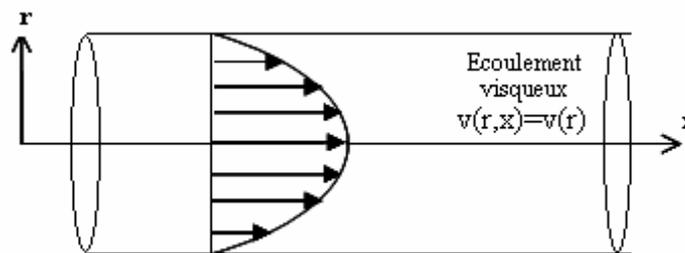


Figure III-3 : Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un écoulement visqueux.

On suppose que le gradient de pression est orienté selon l'axe x . Pour un tube circulaire de rayon constant r_0 , la vitesse est parallèle à l'axe du tube x . L'équation du profil de vitesse s'écrit :

$$v(r, x) = v(r) = v_{\max} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{III-13})$$

Avec
$$v_{\max} = \frac{r_0^2}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{III-14})$$

Par conséquent, la vitesse $v(r)$, notée tout simplement v , s'écrit :

$$v = -\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (r_0^2 - r^2) \quad (\text{III-15})$$

Dans le cas d'un gaz, la vitesse d'écoulement est variable sur la longueur du tube, puisqu'elle augmente lorsque le gaz se détend. Par contre, le flux massique $\rho v(r, x)$ reste constant le long du tube. Ainsi, dans le cas d'un gaz parfait, où $\rho(x)$ est proportionnel à $P(x)$, les équations d'écoulement de Poiseuille sont également vérifiées (Picandet, 2001).

Cependant, quand un gaz percole un réseau poreux fin comme celui du béton, en plus d'un écoulement visqueux, un écoulement par glissement, lié au phénomène de non-adhérence du gaz au contact de la paroi des capillaires, peut apparaître. Il se produit lorsque le diamètre moyen des capillaires traversés par le flux gazeux est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules du gaz (distance moyenne entre les collisions de molécules). Dans le cas d'un écoulement dans un tube capillaire rectiligne, le profil de vitesse du fluide est modifié et la vitesse n'est pas nulle aux parois (Figure III-4) :

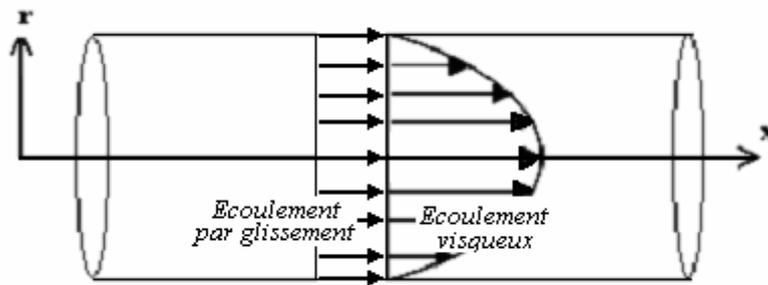


Figure III-4 : Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un écoulement visqueux et par glissement.

L'application de l'équation de Navier-Stokes et de la théorie de Kundt et Warburg (Picandet, 2001) permet d'évaluer la vitesse du gaz en fonction de la pression et de la distance à la paroi du tube capillaire :

$$v = -\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (r_0^2 - r^2 + 2c \lambda r_0) \quad (\text{III-16})$$

Où λ est le libre parcours moyen des molécules du gaz et c est une constante proche de 1. Dans cette relation la collision de molécules avec la paroi est supposée élastique.

Le terme $-\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (2c \lambda r_0)$ supplémentaire par rapport à la vitesse d'un écoulement purement visqueux donnée par l'équation (III-15), représente la vitesse d'un écoulement par glissement.

Celle-ci augmente lorsque le libre parcours moyen des molécules du gaz λ augmente, donc quand la pression du fluide diminue.

III.3.2 Méthodes de détermination de la perméabilité intrinsèque du béton

Nous avons montré que dans le cas d'un écoulement laminaire d'un gaz en milieu poreux, deux types d'écoulement, visqueux et par glissement, peuvent coexister. Par ailleurs, un écoulement turbulent peut se produire lorsque les vitesses d'écoulement sont élevées. Par conséquent, l'application de la relation (III-12), établie dans les conditions d'un écoulement visqueux laminaire, ne permet pas de déterminer directement la perméabilité intrinsèque ; c'est pourquoi nous l'avons appelé tout à l'heure la perméabilité apparente k_a .

Dans la première partie de ce paragraphe, nous montrons comment l'application de l'approche de Klinkenberg permet d'extraire une perméabilité relative uniquement aux écoulements visqueux et non aux écoulements par glissement, à partir de plusieurs mesures de la perméabilité apparente à différentes pressions différentielles ΔP , et ainsi de retrouver une perméabilité intrinsèque appelée k_v par la suite.

Dans la deuxième partie de ce paragraphe, nous allons montrer comment l'application de l'équation du flux de Fochheimer permet de déterminer la perméabilité intrinsèque k_v à partir des mesures de la perméabilité apparente k_a à différentes pressions différentielles ΔP .

III.3.2.1 Perméabilité dans le cas d'un écoulement laminaire

L'approche de Klinkenberg (1941), établie dans le cadre de la mesure de la perméabilité du sable, est la plus souvent utilisée. Cependant, l'approche proposée par Carman (1956) citée par Picandet (2001) conduit au même résultat. Nous présentons d'abord la base théorique de cette approche établie par Klinkenberg, puis la possibilité de l'application de cette approche sur la détermination de la perméabilité intrinsèque du béton.

A partir de l'équation (III-16), le débit du gaz d'un cube de côté 1 cm (matrice imperméable) contenant un tube capillaire s'écrit :

$$Q = -\frac{\pi r_0^4}{8\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0}\right) \quad (\text{III-17})$$

La définition de la perméabilité selon la loi de Darcy pour le cube avec un tube capillaire est la suivante :

$$k = \frac{\pi r_0^4}{8} \quad (\text{III-18})$$

La substitution de (III-18) dans (III-17), donne :

$$Q = -\frac{k}{\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0}\right) \quad (\text{III-19})$$

Cependant, l'application de la loi de Darcy aurait donné :

$$Q = -\frac{k_a}{\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \quad (\text{III-20})$$

Les équations (III-19) et (III-20) donnent :

$$k_a = k \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0} \right) \quad (\text{III-21})$$

Le libre parcours moyen des molécules du gaz étant inversement proportionnel à la pression du gaz, nous pouvons écrire selon Klinkenberg ^[1] :

$$\frac{4c\lambda}{r_0} = \frac{\beta}{P_m} \quad (\text{III-22})$$

où β (Pa) est une constante appelée le coefficient de Klinkenberg. Par la substitution de l'équation (III-22) dans (III-21), nous obtenons :

$$k_a = k \cdot \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (\text{III-23})$$

Où k , appelée k_v par la suite, est la perméabilité intrinsèque, relative uniquement à l'écoulement visqueux.

Par conséquent, la perméabilité intrinsèque du béton soumis à un écoulement laminaire d'un gaz peut être déterminée par une extrapolation (régression linéaire) des perméabilités apparentes k_a (calculées selon la loi de Darcy) à une pression moyenne infinie. Cette méthode, appliquée sur une série de résultats obtenus avec un béton ordinaire), est présentée sur la Figure III-5. La signification physique de cette approche est la suivante : la perméabilité intrinsèque k_v est la valeur limite de la perméabilité apparente k_a lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide).

[1] Klinkenberg suppose qu'il existe une couche très fine en contact avec la paroi. Cette couche est plus petite que le libre parcours moyen des molécules, i.e. dans la couche il n'y a pas de collisions entre molécules mais seulement avec la paroi. C'est donc dans l'épaisseur de cette couche qu'a lieu l'écoulement par glissement. L'écoulement du gaz comporte donc deux composantes : une composante visqueuse classique et une composante de glissement

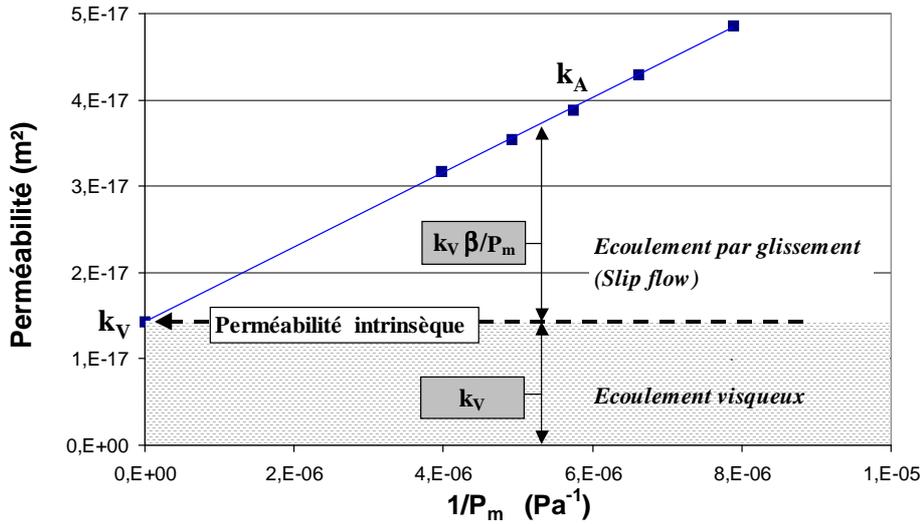


Figure III-5 : Exemple et interprétation d'un graphe $k_A = F(1/P_m)$ obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité pour un béton selon l'approche de Klinkenberg (Chatzigeorgiou (2004) cité par Choinska (2006)).

III.3.2.2 Perméabilité dans le cas d'un écoulement turbulent

Lorsque les vitesses d'écoulement sont élevées, l'écoulement peut devenir turbulent ^[1]. Dans ce type d'écoulement, la contribution des écoulements par glissement peut être négligée. Etant donné que dans ce cas d'écoulement l'application de la loi de Darcy pour déterminer la perméabilité intrinsèque n'est pas correcte, la détermination de la perméabilité intrinsèque se base sur une application de l'équation de Forchheimer (1914) (Dullien, 1979) cité par (Picandet, 2001) :

$$-\frac{dP}{dx} = \alpha_t \mu v + \beta_t \rho v^2 \quad (\text{III-24})$$

où α_t et β_t sont des constantes. Par ailleurs, lorsque les vitesses d'écoulement sont faibles, le deuxième terme de l'équation (III-24) peut être négligé ($\beta_t = 0$) et on retrouve ainsi la loi de Darcy en prenant le coefficient α_t égal à $1/k_v$, considéré sous cette forme par la suite.

En divisant par la vitesse v et en appliquant le principe de conservation de la masse pour déterminer la vitesse du flux en amont, l'équation (III-24) devient (Picandet, 2001) :

$$-\frac{\rho}{\rho_1 v_1} \frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_v} + \beta_t \rho v \quad (\text{III-25})$$

En supposant que le gaz a le comportement d'un gaz parfait, cette relation s'écrit :

$$-\frac{\rho}{\rho_1 v_1} \frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_v} + \beta_t \frac{M}{RT} P v \quad (\text{III-26})$$

[1] utilisé particulièrement pour le cas des bétons fissurés.

Dans le cas de la mesure de la perméabilité sur un disque (Figure III-6), par intégration sur la longueur de l'échantillon traversé par le flux et à partir du débit d'injection Q_1 à la pression P_1 (en amont), on obtient :

$$\frac{(P_1^2 - p_1^2)}{8Q_1 \mu P_1 L} = \frac{1}{k_v} + \left(\beta_t \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{4P_1}{\pi d^2 \mu} \right) \cdot Q_1 \quad (III-27)$$

En utilisant la relation (III-29), où k représente la perméabilité apparente appelée k_a , l'équation (III-23) devient :

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_v} + \left(\beta_t \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{4P_1}{\pi d^2 \mu} \right) Q_1 \quad (III-28)$$

L'équation (III-28) montre que la perméabilité apparente k_a est une fonction de la perméabilité intrinsèque k_v et du débit Q_1 .

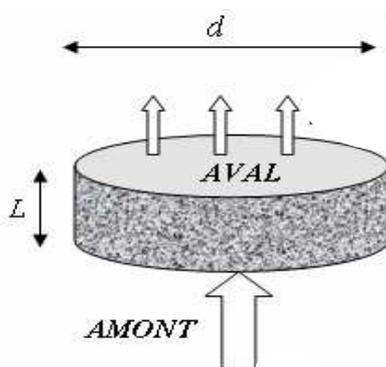


Figure III-6 : Mesure de la perméabilité sur un disque.

III.3.3 Conclusion

La perméabilité caractérise l'aptitude du milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Les essais de perméabilité peuvent nous fournir des renseignements intéressants dans la mesure où ils renseignent sur le degré de facilité qu'aura le dioxygène de l'air à parvenir jusqu'aux armatures susceptibles de se corroder.

La perméabilité intrinsèque peut être un indicateur plus pertinent que la perméabilité apparente, dans la mesure où elle caractérise le matériau indépendamment de la pression de mesure.

Rappelons que l'on trouve différentes méthodes de mesure de la perméabilité en laboratoire du fait qu'il n'existe pas encore de méthodes standardisées pour sa détermination. Ainsi, chaque laboratoire a développé son propre perméamètre et sa propre procédure de mesure dépendant du fluide (liquide ou gaz) et de sa pression d'injection, de régime d'écoulement, de la taille des éprouvettes et de l'état de celles-ci (Bamforth, 1987); (Cabrera, 1988); (Skozylas, 1996); (Aldea, 1999); (Hearn, 1999); cités par (Choinska, 2006). Ceci rend la comparaison des résultats de la littérature très difficile. Néanmoins, la tendance actuelle s'oriente, à l'instar de la méthode de Cembureau (Kollek, 1989), vers une standardisation de la mesure de perméabilité. Nous présentons les détails des mesures de perméabilité que nous avons effectuées dans la partie expérimentale.

III.4 LE TRANSPORT DIFFUSIF DES IONS CHLORURES

III.4.1 Introduction

La pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin, peut avoir lieu sous l'effet de deux mécanismes : l'absorption capillaire et la diffusion. L'absorption capillaire se produit lorsque le béton sec ou partiellement saturé est imbibé par la solution saline. La diffusion résulte d'un gradient de concentration en chlorures de la solution porale entre la surface exposée et le cœur sain, elle se produit en milieu saturé. Dans le cas de cycles d'humidification et séchage, les deux mécanismes peuvent coexister. Cela concerne par exemple les zones de marnage des ouvrages partiellement immergés (Figure III-7).

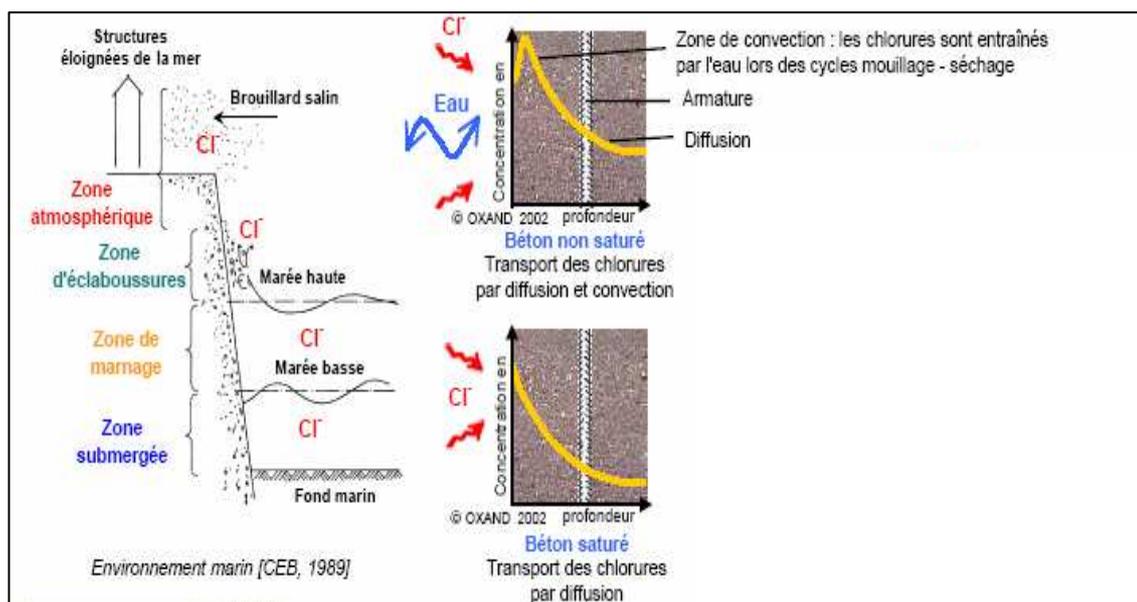


Figure III-7 : Transport des chlorures pour différentes zones d'expositions (CEB, 1989).

Vue la complexité des processus mis en jeu, les phénomènes sont, bien souvent, étudiés séparément. Nous ne nous intéressons, dans ce mémoire, qu'à l'aspect diffusif du problème en milieu saturé. De ce fait, il nous faut donc pouvoir caractériser théoriquement et expérimentalement la diffusion des chlorures dans le béton. Deux paramètres sont essentiels pour décrire ce phénomène : A cet effet, on définit le coefficient de diffusion des chlorures qui caractérise leur mobilité, comme étant le paramètre déterminant du taux de l'entrée de chlorure en béton ; ainsi que les isothermes de fixation ou d'interactions des chlorures dans le cas de matériaux cimentaires.

Au cours de ce paragraphe, une description thermodynamique de la diffusion en solution des molécules et des ions va être présentée dans un premier temps, ainsi qu'une revue des principales équations qui décrivent le transport ionique. Ensuite un passage sera consacré à la mobilité des ions des solutions ioniques pour établir des relations et des propriétés qui seront exploitées dans des essais de migration encore appelés essais d'électromigration. Aussi, le passage de l'étude de la diffusion en solution à l'étude de la diffusion en milieu poreux cimentaire sera présenté. Par la suite, on présentera les principales lois régissant le

transport qui permettent de relier les mesures expérimentales aux valeurs des paramètres fondamentaux de la diffusion tels que les coefficients de diffusion. Enfin, La notion d'interactions des isothermes d'ions chlorures sera à cette occasion précisée.

III.4.2 La diffusion en solution libre

Avant de traiter de la diffusion en milieu poreux, il semble opportun de présenter la diffusion en solution libre. Pour cela, une approche thermodynamique va tout d'abord être employée.

En l'absence de gradients de pression et de phénomènes de convection s'exerçant sur le système, le transport de matière à travers une solution se fait essentiellement par des mécanismes de diffusion. L'application des principes de la thermodynamique à ces phénomènes permet généralement de déterminer des relations applicables à des essais expérimentaux de diffusion où le gradient de concentration constitue le gradient de potentiel chimique.

Il faut cependant distinguer deux grandes catégories de diffusion que sont la diffusion moléculaire et la diffusion ionique.

III.4.2.1 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire peut être décrite comme le processus de transport d'un constituant dispersé ou en solution sous l'effet de son agitation moléculaire aléatoire provoquée par des collisions entre les particules, collisions qui changent leur direction et leur vitesse initiale. Ce phénomène encore appelé mouvement Brownien (1827) est à l'origine de l'explication du transport par diffusion. L'existence d'un gradient de potentiel chimique entre deux points de la solution tel qu'un gradient de concentration par exemple, conduit à un déplacement préférentiel global de matière du point où le potentiel est le plus élevé vers le point où le potentiel est le moins élevé.

D'un point de vue physique, les chocs et les changements de direction dus aux mouvements Brownien sont plus nombreux dans la zone la plus concentrée. Le mouvement global de matière vers une zone moins concentrée peut alors s'expliquer par le mouvement de matière vers une zone où les chocs, moins nombreux, réduisent, d'un point de vue statistique, les possibilités de changement de direction et de retour vers la zone la plus concentrée (Bockris, 1970).

L'application des lois de la thermodynamique permet de décrire ces phénomènes puisqu'il a été montré que les principes applicables au cas des gaz parfaits pouvaient être étendus au cas des molécules en solution. Ainsi, le potentiel chimique μ_i équivalent à l'énergie libre en solution d'une espèce moléculaire i peut être décrit par la relation suivante (Bockris, 1970) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i^0 + RT \ln(\alpha_i) \quad (\text{III-29})$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique standard de l'espèce i dans une solution infiniment diluée, G l'énergie libre (énergie de Gibbs), n_i le nombre de moles de l'espèce i, R la constante des gaz parfaits, T la température et α_i est l'activité de l'espèce i égale ($\alpha_i = \gamma_i \cdot c_i$) ou c_i est la

concentration de l'espèce i et γ_i le coefficient d'activité de la solution^[1]. Nous considérerons, pour l'instant, afin de faciliter la description des équations, que le coefficient d'activité γ_i est égal à 1 et que, par conséquent, les solutions sont considérées comme idéales^[2], l'équation (III-29) devient :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) \quad (\text{III-30})$$

Comme on peut le voir le potentiel chimique est directement relié à la concentration de l'espèce diffusante.

D'autre part, si un gradient de concentration unidirectionnel existe, une force de potentiel chimique, F_i , origine du déplacement des molécules, peut être définie :

$$F_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,P.} = -\frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{T,P.} \quad (\text{III-31})$$

Dans le respect du second principe de la thermodynamique, il est alors possible de définir le flux de l'espèce moléculaire J_i comme étant proportionnel à la force de potentiel chimique définie par l'équation (III-31) (Beson, 1984) :

$$J_i = \frac{D_i^0 c_i}{RT} F_i \quad (\text{III-32})$$

Où D_i^0 est le coefficient de diffusion en solution libre infiniment diluée. En remplaçant l'équation (III-30) dans l'équation (III-32), on retrouve l'expression de la première loi (phénoménologique) de Fick en régime stationnaire (Cranck, 1975) :

$$J_i = -D_i^0 \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{III-33})$$

Ou plus généralement :

$$J_i = -D_i \text{ grad}(c_i) \quad (\text{III-34})$$

Où D_i est le coefficient de diffusion constant et égal à D_i^0 pour une solution idéale. Sa valeur est une constante physique.

Le cas de la diffusion des chlorures ne peut pas être traité de manière aussi simple. Ces ions, de par les charges électriques qu'ils transportent, subissent, en plus des effets de la viscosité du solvant intervenant dans le calcul du coefficient de diffusion, des forces électrostatiques provenant des interactions des autres ions présents mais également du solvant. La description de ce type de diffusion particulière est traitée dans le paragraphe suivant.

[1] Sous l'effet des forces coulombiennes, deux phénomènes physiques peuvent se développer (effet de relaxation ou effet d'électrophorèse) selon ou les ions tendent à se positionner en solution, ce coefficient prend en compte cette activité.

[2] Dans une solution idéale, c'est à dire infiniment diluée, il est possible de négliger les interactions électrochimiques, ce qui permet d'exprimer le flux diffusif des ions.

III.4.2.2 La diffusion ionique

En solution, le déplacement d'ions, sous l'effet d'un gradient de concentration, ne peut se faire que de manière concertée. Afin de préserver l'électroneutralité dans la solution lors de la diffusion, les ions qui n'ont pas tous la même vitesse de déplacement en solution subissent une accélération ou un ralentissement suivant qu'ils sont respectivement plus lents ou plus rapides en solution. Ce phénomène naturel qui est à relier aux charges électriques que transportent les ions et donc aux forces coulombiennes associées, se traduit physiquement par l'apparition d'un champ électrique local résultant de la distribution de potentiels électriques locaux. Ce champ électrique est appelé potentiel de jonction liquide. L'exemple d'une solution constituée de NaCl dissous dans laquelle existe un gradient de concentration permet de mieux appréhender le phénomène. En l'absence de potentiel de jonction liquide, les ions Na^+ et Cl^- pourraient se déplacer indépendamment. Le coefficient de diffusion des chlorures étant plus important que celui des ions sodium (Bockris, 1970), les chlorures devraient se déplacer plus vite en solution et, par conséquent, interdire le respect de l'électroneutralité (Figure III-8).

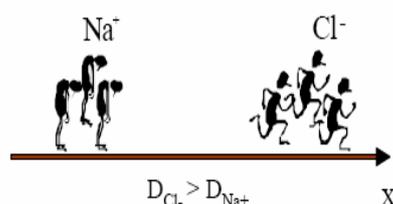


Figure III-8 : Influence du coefficient de diffusion en solution sur la vitesse de déplacement des ions en l'absence de potentiel de jonction liquide (Truc, 2000).

En réalité, l'existence du potentiel de jonction liquide permet d'assurer un mouvement concerté des ions lors des phénomènes diffusifs. Par conséquent, le respect de l'électroneutralité de la solution est vérifié en tout point (Figure III-9).

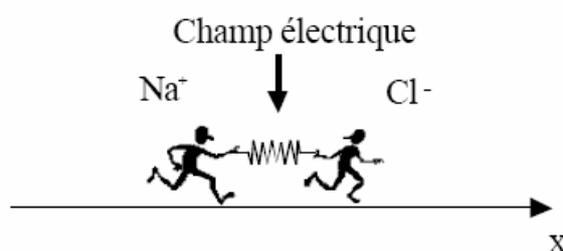


Figure III-9 : Influence du potentiel de jonction liquide sur la diffusion des ions (Truc, 2000).

Malgré ce paramètre supplémentaire, par rapport à la diffusion moléculaire, la diffusion ionique peut être décrite par l'utilisation d'un potentiel dénommé potentiel électrochimique.

Ce dernier est le cumul d'un potentiel chimique et d'un potentiel électrique (Bockris, 70) :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (\text{III-35})$$

Où μ_i est le potentiel chimique défini par la relation (III-29), z_i la valence de l'ion, F la constante de Faraday et φ le potentiel électrique local (potentiel de jonction liquide).

Le flux de l'espèce i devrait alors, de la même manière que précédemment, pouvoir être décrit comme la résultante de l'action d'une force dérivant du potentiel électrochimique de l'espèce i . En fait, le calcul du flux est plus complexe. Il dépend non seulement du potentiel électrochimique de l'espèce i mais aussi des potentiels électrochimiques des autres espèces présentes en solution. Un système d'équations appelé relations d'Osanger (Beson, 1984) reliant les flux et les potentiels électrochimiques des différents ions est alors constitué :

$$J_i = \sum_k l_{ik} F_k \quad (\text{III-36})$$

Où l_{ik} sont les coefficients phénoménologiques de transport et F_k les forces dérivant de chacun des potentiels électrochimiques.

Il est à noter que pour des concentrations inférieures à 3000 mol.l⁻¹, les coefficients phénoménologiques l_{ik} , $i \neq k$ n'ont pas de réelle influence sur les flux (Nugue, 2002). Par conséquent, ces termes seront négligés par la suite, c'est à dire que le flux de l'espèce i ne dépendra que du potentiel électrochimique associé. En effet, dans le cas d'une solution au comportement idéal, le coefficient l_{ii} est égal à $\frac{D_i^0 c_i}{RT}$.

Finalement, dans le cas de la diffusion ionique, l'expression du flux d'ions i peut être décrite simplement par l'équation suivante :

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \text{grad}(\tilde{\mu}_i) = -D_i c_i \text{grad}(\ln \alpha_i) - \frac{z_i F D_i c_i}{RT} \text{grad}(\varphi) \quad (\text{III-37})$$

Dans le cas où la solution est idéale, l'activité α_i est égale à la concentration c_i et l'équation précédente devient :

$$J_i = -D_i^0 \text{grad}(c_i) - \frac{z_i F D_i^0 c_i}{RT} \text{grad}(\varphi) \quad (\text{III-38})$$

L'équation (III-38) est connue sous le nom de la relation de Nernst-Planck.

Le potentiel électrique intervenant dans l'équation de Nernst-Planck peut être extérieur : c'est le cas lorsque l'on cherche à accélérer des mouvements ioniques dans la solution.

Enfin, il peut être constaté qu'en l'absence de l'effet de potentiel électrique, et l'effet de l'activité de la solution, donc lorsque l'on traite de la diffusion de particules non chargées, l'équation (III-38) redevient l'équation de la première loi de Fick.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{III-39})$$

III.4.3 La mobilité ionique

Du fait des charges électriques transportées par les ions, les solutions ioniques présentent des propriétés particulières. Des relations permettant de relier des grandeurs physiques à des phénomènes microscopiques peuvent être établies. Une présentation des principales équations permettant d'expliquer, d'appréhender ou même d'exploiter ces propriétés est ainsi effectuée dans ce paragraphe.

La diffusion ionique est un processus qui est lent. Aussi, pour accroître la vitesse de déplacement des ions, un champ électrique E est quelquefois appliqué à la solution par l'intermédiaire de deux électrodes. Ce champ électrique qui vient se superposer au champ électrique associé au potentiel de jonction liquide, a pour conséquence d'accélérer le déplacement global des ions dans la direction préférentielle du champ électrique imposé. On parle alors de migration ou d'électromigration. La vitesse des ions résulte de deux forces opposées que sont les forces de "friction" F_{Frott} entre les molécules et les ions et les forces dues au champ électrique F_{mi} [Atkins, 1998) :

$$F_{Frott} = 6 \cdot \pi \eta r_i v_i \quad (\text{III-40})$$

$$F_{mi} = z_i e_0 E \quad (\text{III-41})$$

Où η est la viscosité du solvant, r_i le rayon apparent de l'ion encore appelé rayon hydrodynamique, v_i la vitesse de déplacement de l'ion, e_0 la charge élémentaire et E le champ électrique appliqué. A noter que la relation (III-40) connue sous le nom de relation de Stokes, est supposée valable à l'échelle microscopique.

L'aptitude des ions à se déplacer plus ou moins facilement en solution à cause des forces définies précédemment est appelée la mobilité. Deux types de mobilité sont généralement définies : la mobilité absolue et la mobilité conventionnelle. La mobilité absolue de l'espèce ionique i est définie comme étant le rapport entre la vitesse de déplacement v_i sous champ électrique et la force F_{mi} due au champ électrique appliquée aux ions (Bockris, 1970) :

$$u_{abs,i} = \frac{v_i}{F_{mi}} \quad (\text{III-42})$$

Il est important de préciser que cette grandeur dépend du type de solution, de la concentration des solutés, de la taille de l'ion et également de la température. Habituellement, pour des raisons pratiques, la vitesse est plutôt exprimée à l'aide de la mobilité conventionnelle et du champ électrique appliqué :

$$v_i = u_i \cdot E \quad (\text{III-43})$$

d'où la relation entre les deux mobilités :

$$u_{abs,i} = \frac{u_i}{z_i e_0} \quad (\text{III-44})$$

où u_i est la mobilité électrochimique conventionnelle des ions i .

L'intérêt principal de la notion de mobilité réside dans le fait qu'elle permet d'assurer un lien entre des quantités calculables, que sont par exemple les vitesses de déplacement des ions, et des valeurs mesurables telles les conductivités spécifiques des solutions ^[1].

Enfin, les solutions ioniques peuvent être caractérisées par plusieurs paramètres tels que les conductivités ioniques. Il est donc possible d'assurer le passage entre des quantités mesurables et des quantités théoriques telles que la vitesse de déplacement des ions en solution. Partant de ce constat, des liens existant entre ces paramètres et les processus de diffusion ont été développés. Ils font l'objet du paragraphe suivant.

III.4.4 La diffusion en terme de mobilité ionique

Jusqu'à présent, deux approches de la description des phénomènes liés aux déplacements des ions en solution ont été présentées.

La première, une approche thermodynamique des phénomènes de diffusion, a notamment permis de mettre en évidence l'existence d'un coefficient nommé coefficient de diffusion D_i , caractéristique de ces processus. Ce coefficient de diffusion constitue un lien entre le potentiel électrochimique et le flux ionique d'une espèce i .

La deuxième, une approche physique des solutions ioniques soumises à l'action d'un champ électrique, a permis de décrire les mouvements ioniques en terme de mobilités. L'application d'un champ électrique au travers de la solution permet bien souvent d'ailleurs, d'exploiter au mieux ces propriétés. Bien que les processus mis en jeu y soient quelque peu différents d'un point de vue physique (mouvements aléatoires ou globalement orientés par l'application d'un champ électrique), des relations déduites de bilans sur les forces appliquées aux ions permettent de relier les deux approches.

Une de ces relations connue sous le nom de relation d'Einstein (valable uniquement en solution infiniment diluée) relie la mobilité ionique conventionnelle au coefficient de diffusion (Atkins, 1998) :

$$D_i = \frac{u_i \cdot RT}{z_i \cdot F} \quad (\text{III-45})$$

L'utilisation des relations (III-40), (III-42) et (III-44) permet d'obtenir une relation reliant la viscosité du fluide à la mobilité conventionnelle des ions i :

$$u_i = \frac{z_i \cdot F}{6\pi \eta N_A r_i} \quad (\text{III-46})$$

[1] elle est déduite expérimentalement en connaissant le champ électrique E appliqué à une surface A , et l'intensité de courant (ou densité de courant) : $\sigma = \frac{I_i}{AE} = \frac{i}{E}$

En combinant les relations (III-45) et (III-46), une relation nommée relation de Stokes-Einstein (valable en solution infiniment diluée), lien entre le coefficient de diffusion D_i et la viscosité du fluide η , peut être établie :

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r_i} \quad (\text{III-47})$$

L'intérêt principal de cette relation est qu'elle est indépendante de la charge des espèces qui diffusent. Elle s'applique aussi au cas limite des charges infiniment petites, c'est-à-dire aux molécules neutres ^[1] mais rend le problème plus complexe. Par simplification, dans ce qui va suivre, il est admis que l'étude de la migration des ions chlorures néglige les phénomènes dus à la viscosité.

III.4.5 Le coefficient de diffusion effectif

Jusqu'à présent les équations ont été établies en considérant que les phénomènes décrits se développaient en solution libre c'est à dire en l'absence de parois. Lorsqu'il est traité de la diffusion dans les bétons saturés, le mode de pénétration des chlorures est principalement la diffusion au travers de l'espace disponible dans le solide, les phénomènes de diffusion de matière se développe dans la solution interstitielle contenue dans les pores.

Il convient de préciser dans une première approche que, concernant les processus de diffusion, ce ne sont pas les tailles de pores qui influent sur la diffusivité mais plutôt la connectivité des pores entre eux (Buill, 1992).

A noter que dans la suite, lorsque la porosité sera évoquée, il s'agira de la porosité ouverte c'est à dire de la porosité interconnectée qui seule contribue à la diffusion de la matière dans le matériau.

III.4.5.1 Définition du coefficient de diffusion

D'après Cranck (1975), le coefficient de diffusion (figure III-10) est défini comme étant le taux de transfert de la substance de dispersion à travers une section d'unité de superficie divisé par le gradient de l'espace de la concentration à la section.

J étant le flux en mol/m².s et $\partial c/\partial t$ le gradient de concentration.

$$D(m^2 / s) = \frac{J}{\frac{\partial c}{\partial t}} \quad (\text{III-48})$$

[1] utilisée surtout dans les cas d'étude de la diffusion des molécules en enceintes nucléaires.

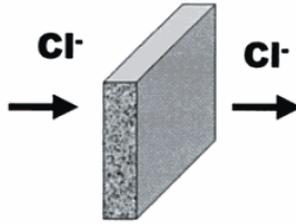


Figure III-10 : section unité pour définir le flux de chlorure

Pour que cette définition soit appliquée, le volume total devrait demeurer constant de chaque côté de l'unité de section pendant que la diffusion procède et la même unité de la longueur doit être employée en mesurant le volume qui apparaît dans la définition de la concentration.

Cette définition attire l'attention sur l'importance des unités du coefficient de diffusion et de la concordance entre elles dans l'expression entière. Les unités utilisées pour exprimer la concentration en chlorure dans un béton est montré en figure III-11 :

Pour le béton: en % ou en kg/m^3 de béton

Pour le ciment : en % ou en kg/kg de ciment

Pour la solution de pore : en g ou mol Cl/l de solution

Ainsi, on définit d'une part le prétendu coefficient de diffusion du régime stationnaire, se rapportant à la concentration de solution de pore et exprime donc le mouvement des chlorures soluble dans l'eau. D'autre part le régime non stationnaire, ou le coefficient de diffusion, est exprimé par le volume de béton ou de masse du ciment et se rapporte donc à la quantité totale de chlorures dans l'échantillon (Andrade,1993).

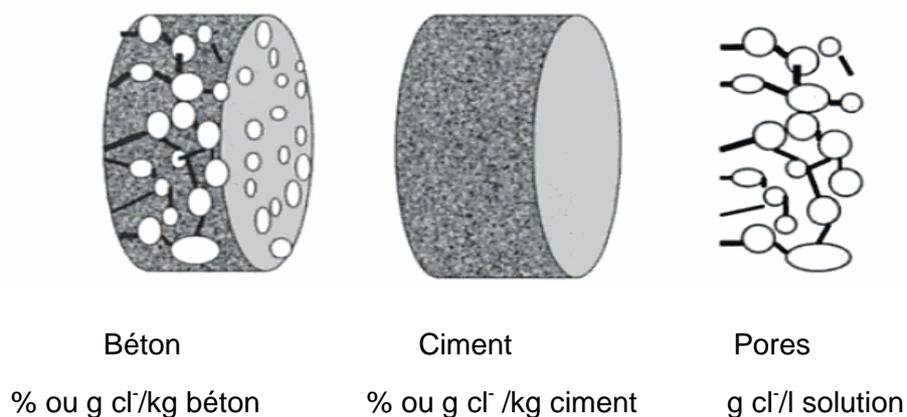


Figure III-11 : Unités de concentration en chlorure se rapportant au poids béton, au poids de ciment ou à la quantité de l'eau évaporable dans les pores.

III.4.5.2 Diffusion d'une espèce à travers un milieu poreux

On a déjà énoncé dans le chapitre I que la multiplicité des paramètres permettant de décrire la porosité montre bien la complexité de sa prise en compte dans la description des phénomènes de diffusion en milieu poreux.

A condition que l'échelle d'observation soit supérieure à celle des pores, la diffusion telle qu'elle a été décrite jusqu'à présent peut maintenant être appliquée au cas des matériaux poreux. Cela se traduit par la définition de nouveaux coefficients de diffusion dont les définitions mathématiques ne sont pas toujours identiques. L'une de ces définitions, assez courante, tente de tenir compte de l'influence de la structure poreuse sur le coefficient de diffusion par l'utilisation de deux paramètres que sont la constrictivité t et la tortuosité τ du matériau. Ainsi si D_i est le coefficient de l'espèce i dans une solution, le coefficient de diffusion de l'espèce dans la solution interstitielle des pores $D_{x,i}$ peut être défini par la relation suivante (Arsenault, 1999) :

$$D_{x,i} = \left(\frac{t}{\tau} \right) \cdot D_i \quad (\text{III-49})$$

Pour d'autres (Samson, 1999), le coefficient de diffusion $D_{x,i}$, est proportionnel à la tortuosité (contrairement à l'équation (III-49)) et s'exprime selon l'équation :

$$D_{x,i} = \tau \cdot D_i \quad (\text{III-50})$$

Ces différentes définitions mathématiques du coefficient de diffusion $D_{x,i}$ illustrent bien la complexité d'une prise en compte convenable de la structure poreuse sur les phénomènes diffusifs. Néanmoins, un point commun permet de relier ces équations : dans chaque cas, le coefficient de diffusion $D_{x,i}$ apparaît comme le produit du coefficient de diffusion en solution libre D_i par un facteur purement géométrique décrivant la structure du matériau poreux. C'est cette dernière définition qui sera donc retenue comme définition du coefficient de diffusion $D_{x,i}$. De ce fait, à chaque structure poreuse correspond un coefficient de diffusion $D_{x,i}$ associé qu'il conviendra donc de déterminer à chaque fois.

La relation de Nernst-Planck (équation III-38) qui est utilisée pour exprimer le flux s'écrit alors de la façon suivante :

$$j_{x,i} = -D_{x,i} \left(\text{grad}(c_i) + \left(\frac{z_i F c_i}{RT} \right) \cdot \text{grad}(\varphi) \right) \quad (\text{III-51})$$

où $j_{x,i}$ est le flux de matière chloré à travers le liquide contenu dans le matériau poreux. Bien souvent, afin de décrire la diffusion à l'échelle du matériau complet (solide et porosité comprise) le coefficient de diffusion effectif intrinsèque $D_{e,i}$ est employé :

$$D_{e,i} = p \cdot D_{x,i} = p \cdot D_i \cdot \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad (\text{III-52})$$

Ou d'après Samson (1999) cette écriture devient :

$$D_{e,i} = p \cdot \tau \cdot D_i \quad (\text{III-53})$$

Où p est la porosité ouverte du matériau. Tout comme le coefficient de diffusion $D_{x,i}$, le coefficient de diffusion effectif ne dépend que de la structure du matériau et du coefficient de diffusion en solution libre.

Le flux effectif qui est le flux expérimentalement mesuré, peut alors être défini par l'équation:

$$j_{e,i} = P \cdot J_{x,i} \quad (\text{III-54})$$

En remplaçant dans l'équation (2.32) devient :

$$j_{e,i} = -D_{e,i} \left(\text{grad}(c_i) + \frac{z_i F c_i}{RT} \cdot \text{grad}(\varphi) \right) \quad (\text{III-55})$$

où $j_{e,i}$ représente le flux effectif de matière traversant l'ensemble du matériau. Il convient de préciser que l'emploi du coefficient de diffusion effectif intrinsèque dans l'équation de Nernst-Planck pour calculer le flux d'ions traversant l'échantillon, conduit à faire l'hypothèse que la porosité ouverte surfacique est égale à la porosité ouverte volumique du matériau, hypothèse généralement admise.

Le traitement du cas de la diffusion de molécules dans un milieu poreux est alors effectué de manière similaire ^[1]. Le flux effectif des molécules i est alors calculé selon la première loi de Fick en considérant le coefficient de diffusion effectif intrinsèque :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{III-56})$$

où $D_{e,i}$ est le coefficient de diffusion effectif intrinsèque de l'espèce i .

Une attention particulière doit être portée à la dénomination des coefficients de diffusion en fonction de ce qu'ils caractérisent. Ainsi, pas moins de 3 coefficients de diffusion différents ont été définis :

➤ D_i : le coefficient de diffusion de l'espèce i en solution libre.

➤ $D_{x,i}$: le coefficient de diffusion de l'espèce i dans la solution interstitielle du milieu poreux.

Ce coefficient est représentatif des perturbations apportées par la structure poreuse du matériau.

➤ $D_{e,i}$: le coefficient de diffusion effectif intrinsèque de l'espèce i .

Les mécanismes de transport diffusifs en milieu saturé ont été explicités. Il convient donc maintenant de décrire les moyens de déterminer les coefficients de diffusion effectifs intrinsèques des espèces i de chacun des matériaux à caractériser.

[1] bien sur activité et concentration assimilée et l'effet des autres charges électriques est négligé.

III.4.6 Les méthodes expérimentales classiques de détermination du coefficient de

diffusion effectif De

III.4.6.1 Introduction

Les essais expérimentaux sont des outils pratiquement indispensables dans l'évaluation des risques liés à la pénétration des chlorures dans les bétons. Pour avoir une approche cohérente de ces problèmes une observation directe des phénomènes mis en jeu est nécessaire pour déterminer les paramètres caractéristiques de la diffusion dans les matériaux, tels que les coefficients de diffusion effectifs.

Afin de valider les approches théoriques, plusieurs procédés expérimentaux ont été développés et améliorés au fil du temps, afin de viser, bien souvent, une performance accrue, synonyme de précision et de rapidité. Parmi les méthodes classiques proposées pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs intrinsèques, deux grandes voies peuvent être distinguées :

- Une première voie, classique, basée sur les processus de diffusion.
- Une deuxième voie, plus rapide mais plus complexe que la première, basée sur l'accélération des phénomènes de diffusion par un champ électrique : la migration.

La partie suivante propose une revue des principaux moyens expérimentaux visant à déterminer le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les matériaux cimentaires. A cette occasion, les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes seront présentés. Il est important de souligner, que les résultats obtenus avec ces méthodes expérimentales dépendent des considérations théoriques utilisées pour dépouiller ces essais. Les coefficients de diffusion effectifs obtenus ne sont donc pas les coefficients de diffusion intrinsèques recherchés (c'est à dire ceux qui ne dépendent que du matériau et de l'espèce diffusante considérée). Ce point fait par ailleurs l'objet du paragraphe (§ III.4.7.1). Afin de pouvoir associer les résultats aux méthodes expérimentales et à leur dépouillement, une dénomination particulière des coefficients de diffusion effectifs obtenus est donc effectuée pour chacune des méthodes expérimentales.

III.4.6.2 Les essais basés sur la diffusion

Ces essais sont les plus proches des phénomènes rencontrés en milieu naturel.

Malheureusement, malgré des conditions expérimentales modulables telles que le choix de l'épaisseur ou des concentrations d'essai qui peuvent conduire à une réduction du temps d'expérimentation, ces essais se révèlent très longs, leur durée pouvant en effet aller jusqu'à plusieurs années.

Trois grandes familles d'essais de diffusion vont être présentées :

- Les essais de diffusion en cellule en régime permanent (flux d'espèces diffusantes stabilisé à une valeur constante),

- Les essais d'immersion,
- Les essais de diffusion en régime transitoire (flux d'espèces diffusantes non stabilisé).

III.4.6.2.1 Les essais de diffusion en cellule en régime permanent

Ce type d'essai, qui a souvent valeur de référence, est très utilisé notamment à cause de sa simplicité de mise en œuvre.

Une éprouvette saturée est placée entre deux compartiments remplis pour l'un, d'une solution chlorée (compartiment amont, Figure III.12), pour l'autre, d'une solution dépourvue de chlorures (compartiment aval). Le gradient de concentration ainsi réalisé conduit alors à la diffusion des chlorures à travers l'échantillon du compartiment amont vers le compartiment aval.

Les solutions employées sont généralement basiques afin d'éviter que le matériau ne subisse des évolutions microstructurelles notables pendant la durée de l'essai. Ces solutions sont généralement composées soit de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), soit d'un mélange de soude (NaOH) et de potasse (KOH). La solution chlorée est obtenue par ajout de NaCl ou de KCl .

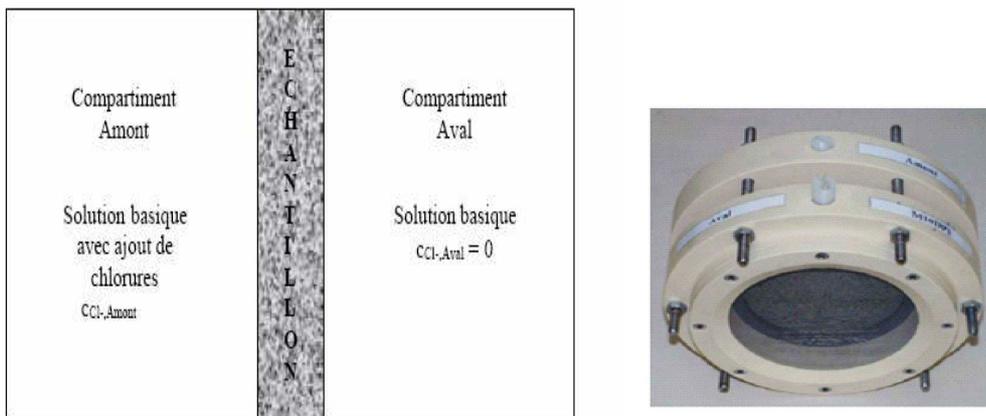


Figure III.12 : Principe d'un essai de diffusion en cellule

Le dépouillement classique de cet essai est généralement réalisé à l'aide de la première loi de Fick (Cranck, 1975) :

$$J_{e,Cl^-} = -D_{Fick_1,Cl^-} \frac{\partial c_{Cl^-}}{\partial x} \quad (\text{III-57})$$

où D_{Fick_1,Cl^-} est le coefficient de diffusion effectif des chlorures selon la première loi de Fick, x la variable dimensionnelle (essai unidirectionnel) et C_{Cl^-} la concentration en chlorures à l'abscisse x . Pour des durées d'essai suffisamment longues, le flux traversant l'échantillon est constant quelle que soit la position considérée (régime permanent). L'équation (III-57) peut alors être simplifiée et exprimée de la manière suivante :

$$J_{e,Cl^-} = D_{Fick_1,Cl^-} \frac{\partial c_{Cl^-,amont}}{L} \quad (\text{III-58})$$

Où $c_{Cl^-,amont}$ est la concentration en chlorures du compartiment amont et L l'épaisseur de l'échantillon. Le flux effectif est calculé par la relation suivante :

$$J_{e,Cl^-} = \frac{\Delta Q_{Cl^-,aval}}{S \Delta t} \quad (III-59)$$

où $Q_{Cl^-,aval}$ est la quantité cumulée de chlorures ayant diffusé à l'aval, t le temps et S la section de l'échantillon testé. Le tracé de la quantité cumulée de chlorures ayant diffusée à l'aval dans le système de coordonnées $\left\{ t \frac{Q_{Cl^-,aval} L}{c_{Cl^-,amont} S} \right\}$, (Figure III-13) permet alors, connaissant la pente de la droite pendant le régime permanent, de calculer le coefficient de diffusion effectif Fick D_{Fick,Cl^-} :

$$D_{Fick,Cl^-} = \frac{L}{c_{Cl^-,amont}} \cdot J_{e,Cl^-} = \frac{L}{c_{Cl^-,amont}} \cdot \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \cdot \Delta t} \quad (III-60)$$

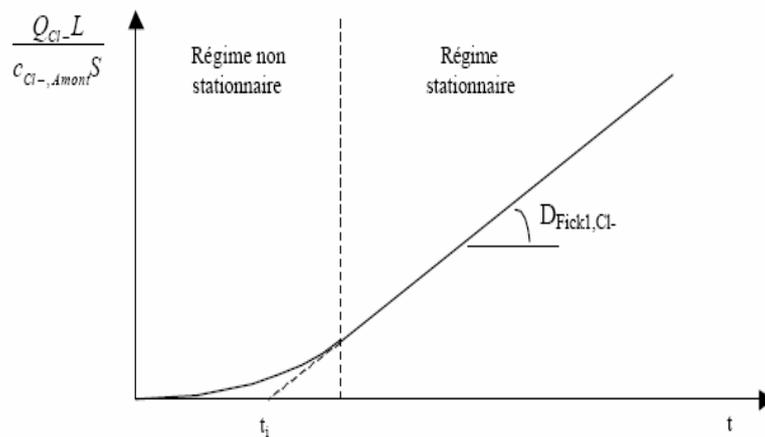


Figure III-13 : Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps.

Du fait de l'appauvrissement du compartiment amont et de l'enrichissement du compartiment aval en chlorures, un renouvellement des solutions amont et aval est généralement réalisé lors des prélèvements effectués pour doser les chlorures. Les conditions aux limites sont ainsi maintenues les plus stables possibles.

Enfin, un certain nombre de remarques générales à l'essai de diffusion peuvent être faites:

- Le suivi de la diffusion est effectué par la détermination de la concentration des chlorures en solution,
 - Compte tenu de la lenteur des processus de diffusion (D_{Fick,Cl^-} est de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les matériaux cimentaires à comparer à D_{Cl^-} valant $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en solution libre), cet essai est bien souvent limité à des matériaux tels que des pâtes de ciment et mortiers pour lesquels l'épaisseur peut être réduite tout en conservant une bonne représentativité du matériau (V.E.R.).
 - Le dépouillement d'un tel essai par la première loi de Fick suppose que les espèces diffusantes soient des espèces non chargées ce qui est faux pour les ions chlorures.
 - Le flux de l'espèce diffusante étudiée est également supposé être indépendant des mouvements des autres espèces.
 - Le matériau est considéré comme étant stable et inerte durant toute la durée de l'essai malgré les évolutions de concentration des espèces présentes dans la solution interstitielle.
- En conséquence, le coefficient de diffusion effectif est supposé indépendant du temps et représentatif du matériau dans sa configuration microstructurale initiale.
- Les conditions aux limites sont supposées constantes malgré les périodes inter-renouvellements pendant lesquelles les solutions des compartiments évoluent.

III.4.6.2.2 Les essais de diffusion en cellule en régime transitoire

Francy (1998) propose l'essai de diffusion en cellule présenté au paragraphe précédent. Mais au lieu d'attendre l'établissement du régime permanent, toujours très long, le profil de concentration des chlorures présent dans l'échantillon en phase transitoire est étudié.

Les principaux avantages de cette méthode résident dans la possibilité de pouvoir déterminer un coefficient de diffusion effectif dépendant, le cas échéant, de la concentration et de pouvoir vérifier par ailleurs les isothermes d'interactions mesurées (Francy, 1998). Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que son application est théoriquement limitée aux milieux semi-infinis. Ainsi, l'utilisation d'une telle méthode sur des échantillons de taille finie, placés dans des cellules de diffusion conventionnelles (voir § III.4.6.2.1), suppose que les chlorures n'atteignent pas le compartiment aval. A noter que dans un souci de respect des travaux de l'auteur, les notations indiquées ci-dessous sont celles utilisées dans la référence (Francy, 1998).

Le principe de la méthode est le suivant :

- Détermination du profil de teneurs massiques en chlorures totaux $M_{CT}(X)$. Il permet, moyennant la connaissance de l'isotherme d'interaction et de la porosité, de retrouver : le profil de teneurs volumiques en chlorures totaux $m_{CT}(X)$ et le profil de concentration en chlorures libres $C_F(X)$.

➤ Utilisation de la transformée de Boltzmann à la deuxième loi de Fick (Equation III-61) où le coefficient de diffusion effectif est supposé être dépendant de la concentration :

$$\frac{\partial m_{CT}}{\partial t} = \nabla (D_c \nabla C_F) \quad (\text{III-61})$$

Où C_F est la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle de l'échantillon et D_c est le coefficient de diffusion effectif selon la première loi de Fick.

Le changement de variable suivant est utilisé:

$$\theta = \frac{X}{\sqrt{t}} \quad (\text{III-62})$$

Où t est la variable temps et X l'abscisse par rapport à la surface amont.

➤ Réalisation du bilan de matière entre les dates 0 et t sur la matière comprise entre les abscisses X et l'infini. Ce bilan permet de calculer le flux de matière à l'abscisse X . Ainsi, l'accroissement de teneur volumique en chlorures totaux défini précédemment est donné par :

$$\Delta m_{CT} = \int_x^\infty m_{CT}(\xi, t) d\xi \quad (\text{III-63})$$

Le flux en X et t , avec un flux à l'infini restant nul, est donné par :

$$J_{CF}(X, t) = \frac{\partial(\Delta m_{CT})}{\partial t} = \int_x^\infty \frac{\partial m_{CT}}{\partial t} d\xi = \frac{1}{2\sqrt{t}} \int_0^{m_{CT}(X,t)} \theta dm \quad (\text{III-64})$$

L'utilisation de la première loi de Fick et du changement de variable précédent ce qui permet alors d'exprimer le coefficient de diffusion effectif en fonction des chlorures libres et de la variable de Boltzman :

$$D_c(C_F) = -\frac{1}{2 \frac{\partial C_F}{\partial \theta}} \int_0^{m_{CT}} \theta dm \quad (\text{III-65})$$

L'utilisation des profils expérimentaux $m_{CT}(\theta)$ et $C_F(\theta)$ à t fixé permet de calculer le coefficient de diffusion :

$$D_c = -\frac{\Gamma}{2 \tan \alpha} \quad (\text{III-66})$$

Où Γ est l'aire sous m_{CT} sur le profil $m_{CT}(\theta)$ et $\tan \alpha$, est la pente à la concentration C_F sur le profil $C_F(\theta)$ (Figure III-14).

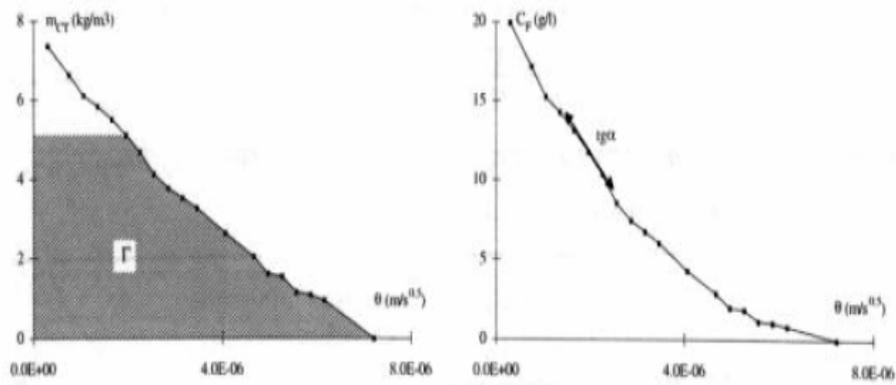


Figure III-14 : Principe d'obtention du coefficient de diffusion D_C à partir des profils de teneur volumique total en chlorures et de la concentration en chlorures libres (Francy, 1998).

Finalement, les points suivants de cette méthode peuvent être retenus :

- Un essai proche des conditions réelles de diffusion des chlorures,
- La possibilité par un seul essai de déterminer un coefficient de diffusion effectif dépendant de la concentration et de vérifier les isothermes d'interactions,
- La limitation de cette méthode à des milieux semi-infinis ou assimilés,
- Des incertitudes de calcul liées à la précision de la détermination des profils pouvant être relativement importantes. Ainsi, l'intégrale sous la courbe m_{CT} aux faibles concentrations est peu précise à cause de la difficulté à déterminer l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. D'autre part, le calcul de la pente $\tan \alpha$ est sensible à la précision des profils de concentration en chlorures libres,
- La non prise en compte du fait que les chlorures sont des espèces chargées pouvant interagir avec les autres espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle.

III.4.6.2.3 Les essais d'immersion

Le principe est également basé sur l'étude de la diffusion en milieu saturé. Cependant, à la différence de l'essai précédemment cité, il ne s'agit plus de réaliser des essais en cellules pour déterminer le coefficient de diffusion effectif mais plutôt de déterminer un coefficient de diffusion dit apparent, à partir de la mesure du profil de concentration dans un échantillon considéré comme semi-infini (Nilson et col., 1996).

III.4.6.2.3.1 Le coefficient de diffusion apparent

La notion de coefficient de diffusion apparent est à rattacher à la détermination non plus seulement de la caractéristique de la diffusivité du matériau mais également aux interactions que peut avoir l'espèce diffusante avec le matériau testé. En effet, dans le cas de conditions d'essai non stationnaires, la répartition de l'espèce diffusante dans l'échantillon est obtenue

en considérant la conservation de la quantité de matière dans un volume infinitésimal. Ainsi, dans le cas de phénomènes de diffusion unidirectionnels, la conservation de la quantité de matière se traduit par l'équation :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = J_{e,i}(x) - J_{e,i}(x + dx) \quad (III-67)$$

où $C_{i,total}$ est la concentration totale de l'espèce i dans la tranche de matière située entre les abscisses x et $x + dx$, t le temps et $J_{e,i}$ le flux effectif de matière à travers l'échantillon.

L'expression précédente peut alors être mise sous la forme :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{e,i}}{\partial x} \quad (III-68)$$

La considération de la première loi de Fick (Equation III-67) et de l'équation précédente permet alors de retrouver la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Fick1,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (III-69)$$

Où C_i est la concentration en solution interstitielle de l'espèce i . Lorsque le coefficient de diffusion effectif $D_{Fick1,i}$ est indépendant de la concentration, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = D_{Fick1,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (III-70)$$

Si l'espèce diffusante est réactive avec la matrice cimentaire, la concentration totale peut être exprimée par la relation suivante :

$$C_{i,total} = p c_i + (1 - p) \rho_s \cdot C_{mi,B} \quad (III-71)$$

où p est la porosité du matériau, ρ_s la masse volumique du solide et $C_{mi,B}$ la concentration de l'espèce i liée à la matrice cimentaire par unité de masse de matériau.

Après réarrangement et utilisation de l'équation (III-71), l'équation (III-70) devient alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{Fick1,i}}{p + (1 - p) \rho_s \frac{\partial C_{mi,B}}{\partial c_i}} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = D_a \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (III-72)$$

Où D_a est appelé coefficient de diffusion apparent. Ainsi, comme cela a été dit précédemment, le coefficient de diffusion apparent est un coefficient dépendant du coefficient de diffusion effectif $D_{Fick1,i}$ et des interactions de l'espèce diffusante i avec la matrice cimentaire.

A noter que le terme $\frac{\partial C_{mi,B}}{\partial c_i}$, relatif à la description des interactions avec la matrice cimentaire est appelé capacité de fixation. La description des interactions sera effectuée dans le paragraphe (§ III.4.10).

III.4.6.2.3.2 La méthode expérimentale

L'essai est réalisé à partir d'un échantillon de béton prismatique ou cylindrique préalablement saturé pour éviter des phénomènes de succion capillaire. Les faces de l'échantillon sont scellées à l'aide de résines epoxy ou de polyuréthane ^[1] sauf celle devant être exposée à la pénétration de l'espèce *i* diffusante. La surface libre de l'échantillon est plongée dans la solution contenant l'espèce *i* (voir figure III-15).

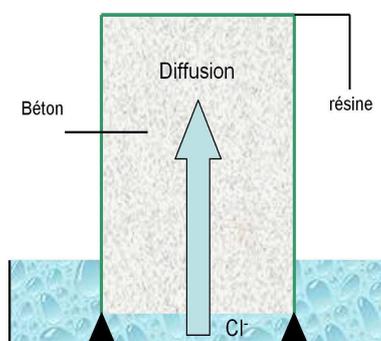


Figure III-15 : Principe de l'essai d'immersion partielle.

Les conditions expérimentales peuvent être assez différentes selon la méthode considérée.

Ainsi, la méthode NT Build 443 (1995) préconise l'utilisation d'une solution de NaCl à 165 g.l⁻¹ pour une durée d'essai de 35 jours à 23°C (Sorensen, 1994), tandis que l'essai standardisé AASHTO T259-80 (AASHTO, 1980) préconise l'utilisation d'une solution contenant 3 % de NaCl pour une durée d'essai de 90 jours. A l'issue des échéances d'essai, l'échantillon est grignoté perpendiculairement à l'axe de pénétration de l'espèce diffusante. La teneur du diffusant total *y* est alors mesurée afin de tracer le profil de concentration expérimental dans l'échantillon (Figure III-16).

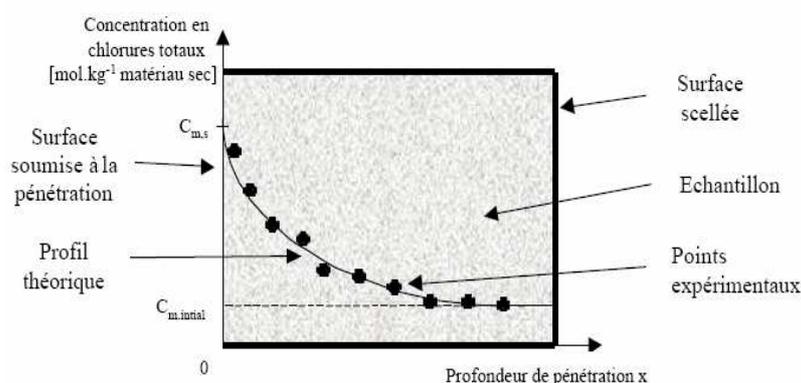


Figure III-16 : Profils de concentration théorique et expérimental.

[1] Cette étanchéité est nécessaire pour assurer une pénétration unidimensionnelle des chlorures.

Pour effectuer le dépouillement, le profil théorique est ajusté au profil expérimental ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent. L'équation du profil théorique est obtenu par intégration de la deuxième loi de Fick (Equation III-72) et en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion apparent est constant (Cranck, 1975) :

$$C_{m,T}(x,t) = C_{m,initial} + (C_{m,s} - C_{m,initial}) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (III-73)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent, erf est la fonction erreur, x la distance à la surface exposée, t le temps écoulé depuis le début de l'essai et où les concentrations en chlorures totaux [mol.kg^{-1} matériau sec] sont définies de la manière suivante :

- En $x = 0$, la concentration en chlorures totaux $C_{m,s}$ est constante pour $t > 0$
- Pour $t = 0$ et $x > 0$, la concentration en chlorures totaux est égale à $C_{m,initial}$
- La concentration en chlorures totaux vaut $C_{m,initial}$ à x l'infini pour $t > 0$
- $C_{m,T}(x,t)$ la concentration totale en un point de l'échantillon

Le principal problème avec cet essai provient du dépouillement puisqu'il est fait comme hypothèse que le coefficient de diffusion apparent est constant donc indépendant du temps et de la concentration. Cela suppose, par conséquent, que l'aptitude du matériau à interagir avec les chlorures est nulle ou proportionnelle à la concentration, ce qui n'est généralement pas le cas (car existence d'interactions). D'autre part, un certain nombre d'auteurs qui ont pu observer une diminution du coefficient de diffusion apparent avec le temps, ont été amenés à proposer des corrections empiriques pour tenir compte de ce phénomène sans pour autant bien maîtriser ce problème.

Finalement, de cet essai les points suivants peuvent être retenus :

- L'intérêt d'être proche de conditions réelles d'ouvrages mis en contact avec des agents diffusants,
- Une durée réduite par rapport à un essai réalisé en régime permanent même si cette dernière est encore importante (plusieurs mois),
- Un dépouillement pas très satisfaisant, notamment à cause des hypothèses sous-jacentes.

Les hypothèses relatives à la non dépendance du coefficient de diffusion apparent par rapport au temps et aux concentrations testées sont des hypothèses fortes qui conduisent bien souvent à corriger les résultats trouvés. Le matériau est également considéré comme parfaitement homogène ce qui peut engendrer des écarts entre la courbe théorique et la courbe expérimentale des profils de concentrations,

➤ Le mouvement des autres espèces présentes n'est pas pris en compte. Ce point est d'autant plus discutable lorsqu'il s'agit d'étudier la diffusion d'espèces ioniques qui sont influencées par les autres ions présents en solution,

➤ Le matériau est considéré comme étant inerte. Par conséquent, les phénomènes de lixiviation et de carbonatation ne sont pas pris en compte.

III.4.6.3 Les essais basés sur la migration

Comme indiqué précédemment, les essais basés sur la diffusion sont longs.

Aussi, pour réduire cette durée, des essais consistant à accélérer le déplacement des ions par un champ électrique ont été développés. Le principe, simple, consiste à appliquer à un échantillon saturé, par l'intermédiaire d'électrodes, une différence de potentiel entre ses faces provoquant ainsi le déplacement des ions vers l'électrode de signe opposé. Les relations présentées dans le paragraphe § III.4.4 indiquent que plus le champ électrique est grand, plus la force appliquée aux ions est grande et que, par conséquent, plus le déplacement est rapide. Un choix judicieux du champ électrique appliqué permet de réduire la durée des essais de plusieurs mois ou années à quelques jours ou semaines.

Le principal inconvénient de ce type d'essai concerne les processus de déplacement mis en jeu. Pour les essais de diffusion, c'est le gradient de concentration qui conduit au déplacement des ions tandis que pour les essais de migration, le moteur principal du déplacement des ions n'est plus un gradient de concentration mais un champ électrique. Ainsi, des espèces ioniques telles que Na^+ qui diffusaient de concert avec les ions Cl^- à cause de phénomènes de potentiels de jonction liquide lors d'essais de diffusion, se trouvent, lors de l'application d'un champ électrique externe, mis en mouvement dans un sens opposé à celui des chlorures. Ceci n'est qu'un exemple des phénomènes apparaissant avec ce type d'essai et dont certains ne sont pas encore clairement expliqués.

Deux grandes familles d'essais de migration peuvent être distinguées :

➤ Les essais en régime permanent où sont mesurés les flux de matière,

➤ Les essais en régime transitoire où ce sont principalement les profils de pénétration en chlorures qui sont utilisés.

III.4.6.3.1 Les essais de migration : exploitation en régime permanent

III.4.6.3.1.1 Le principe expérimental

Les cellules employées comportent deux compartiments entourant l'échantillon : l'un amont comportant la solution chlorée, l'autre aval dépourvu de chlorures. Le champ électrique externe est appliqué à l'échantillon par l'intermédiaire de deux électrodes placées respectivement à l'amont pour la cathode (-) et à l'aval pour l'anode (+) (Figure III.17).

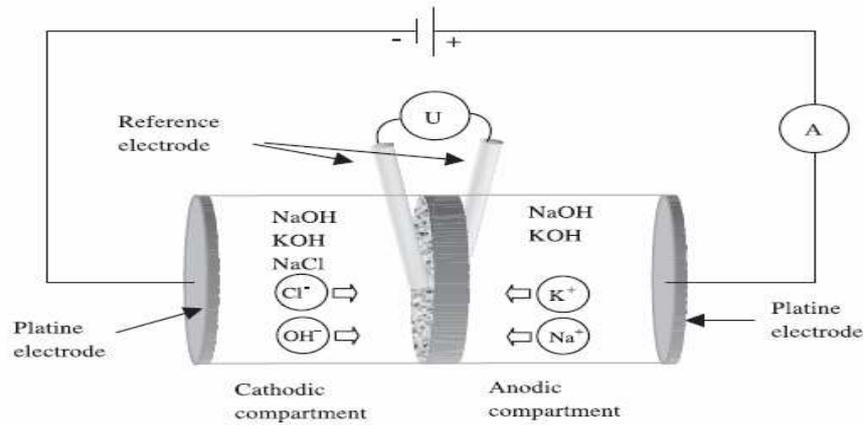


Figure III.17 : Schéma de principe de l'essai de migration.

Lors de l'application du champ électrique, les ions vont se déplacer vers l'électrode dont la charge est de signe opposé. Les solutions qui sont utilisées sont, comme pour les essais de diffusion, généralement basiques afin de préserver le matériau cimentaire même si ce n'est pas toujours le cas (Andrade, 1993) (Castellote et col., 2000). Ces solutions sont bien souvent composées d'une association de soude et de potasse. Cependant des essais utilisant des solutions uniquement composée de soude ou de potasse sont aussi réalisées (Arsenault, 1999) (Truc, 2000). Le but principal de ces ajouts en produits basiques est principalement de maintenir la solution à un pH relativement élevé et proche de celui de la solution interstitielle du béton. L'utilisation de ces cellules en régime permanent nécessite de pouvoir maintenir les conditions aux limites constantes pendant l'essai. Aussi, tout comme pour les essais de diffusion, des renouvellements sont régulièrement effectués à l'aval et à l'amont. Il convient de noter que, du fait de la rapidité de cet essai, les volumes des compartiments sont généralement relativement importants ceci afin d'éviter de renouveler les solutions trop souvent. Les solutions ainsi récupérées peuvent alors être dosées pour déterminer la teneur en chlorures.

Plusieurs types de dépouillement de cet essai, basés sur la mesure du champ électrique appliqué ou sur la mesure de l'intensité traversant l'échantillon, peuvent être effectués. Ils font l'objet des paragraphes suivants.

III.4.6.3.1.2 L'exploitation par l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck

Ce type de dépouillement est basé sur le suivi du flux de chlorures traversant l'échantillon. La loi de Nernst-Planck, définie dans le paragraphe § III.4.6, est alors utilisée (en unidirectionnel):

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{Z_i F D_{e,i} c_i}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (\text{III-74})$$

L'application d'un champ électrique suffisamment important (supérieur à 400 V/m (Truc, 2000)) permet généralement de négliger le terme relatif à la diffusion par rapport au flux dû

au champ électrique (Andrade, 1993). De ce fait, le coefficient de diffusion effectif de l'équation (III-74), qui sera appelé coefficient de migration D_{NPS,Cl^-} en rapport avec le type d'essai, peut être calculé de la manière suivante:

$$D_{NPS,Cl^-} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{Fc_{Cl^-,amont}} \frac{\partial x}{\partial \phi} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{Fc_{Cl^-,amont}} \frac{1}{E} \quad (III-75)$$

où D_{NPS,Cl^-} est le coefficient de migration calculé selon la loi de Nernst-Planck Simplifiée, $c_{Cl^-,amont}$ la concentration en chlorure dans le compartiment amont et E le champ électrique externe appliqué à l'échantillon.

En régime permanent, le flux effectif traversant l'échantillon est constant. Il est calculé par la relation suivante :

$$J_{e,Cl^-} = \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \Delta t} \quad (III-76)$$

Où ΔQ_{Cl^-} est la variation de la quantité cumulée de chlorures dans le compartiment aval, S la surface de l'échantillon et Δt l'intervalle de temps considéré. Le tracé de l'évolution de la quantité cumulée de chlorures ayant migré à l'aval dans le repère $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-}}{S} \right\}$ permet alors de calculer le flux effectif et par conséquent le coefficient de migration D_{NPS,Cl^-} (Figure III-18).

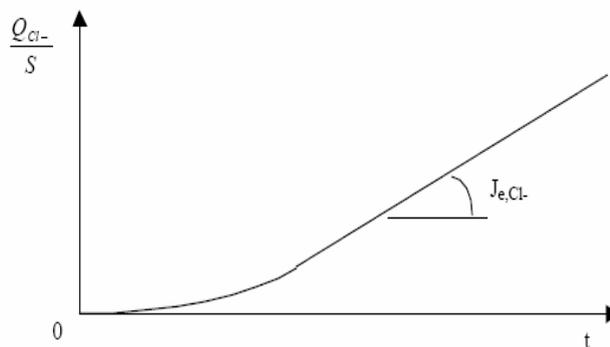


Figure III-18 : Courbe classique de la quantité de chlorures ayant migré à l'aval en fonction du temps.

III.4.6.3.1.3 L'exploitation par l'utilisation du nombre de transport

L'autre grande voie consiste à considérer l'intensité du courant traversant l'échantillon durant l'essai.

Comme cela a déjà été précisé dans le paragraphe § III.4.4, la mobilité des ions diffère d'une espèce à l'autre. Ainsi, on peut définir un nombre de transport t_i (Delagrave et col., 1996), qui permet alors d'exprimer la part de courant transporté par chacune des espèces :

$$t_i = \frac{i_i}{i} \quad (\text{III-77})$$

Où i est la densité de courant totale traversant l'échantillon et i_i la part transportée par l'espèce i . L'équation (2.24) permet de définir le flux de l'espèce i d'un point de vue électrique :

$$J_i = \frac{i_i}{|z_i|F} = \frac{it_i}{|z_i|F} \quad (\text{III-78})$$

Le remplacement de l'équation précédente dans l'équation de Nernst-Planck (III-74) permet, moyennant l'hypothèse que le champ électrique est suffisamment important pour négliger le terme diffusif, de déterminer l'équation relative au transport des chlorures suivante (Andrade, 1993) :

$$D_{cond,Cl^-} = \frac{it_{Cl^-}}{z_{Cl^-}^2 F C_{Cl^-,amont}} \frac{RT}{FE} \quad (\text{III-79})$$

où D_{cond,Cl^-} est le coefficient de migration calculé par cette approche et t_{Cl^-} est le nombre de transport associé aux chlorures. Le principal problème relatif à cette formule concerne le fait qu'elle nécessite le calcul du nombre de transport à l'aide des conductivités dont la formule n'est a priori valable qu'en milieu infiniment dilué (Delagrave et col., 1996).

III.4.6.3.1.4 Conclusion

Les méthodes d'exploitation de l'essai de migration en régime permanent sont multiples.

Les hypothèses inhérentes à ces méthodes étant différentes, les coefficients de migration calculés le sont aussi. Delagrave et col. (1996) ont comparé les valeurs des coefficients obtenus à partir d'essais réalisés sur différents mortiers. Il est apparu que les coefficients de migration ainsi calculés pouvaient être classés dans l'ordre suivant :

$$D_{cond,Cl^-} > D_{NPS,Cl^-}$$

Les écarts observés entre les deux coefficients de migration extrêmes ont ainsi varié dans un rapport de l'ordre de 2 à 3 avec un extrême de l'ordre de 10 pour un mortier de rapport E/C = 0,25. Cette observation ne fait que montrer la complexité de la prise en compte convenable des phénomènes mis en jeu dans ce type d'essai.

Les principaux points à retenir de ces essais de migration en régime permanent sont les suivants :

➤ La durée des essais est nettement plus faible que pour les essais de diffusion. En effet, ceux-ci peuvent être généralement réduits à quelques jours ou semaines. Il convient cependant de relativiser ces gains de temps puisque pour des matériaux tels que des BHP ou les BTHP, la durée des essais peut être supérieure au mois,

- La mise en œuvre de cet essai peut être relativement lourde du fait des quantités de solution à préparer et à renouveler fréquemment,
- Les dépouillements de l'essai peuvent être multiples mais nécessitent la multiplication des paramètres à mesurer et à contrôler (le champ électrique appliqué, l'intensité, ...),
- Les phénomènes mis en jeu ne sont pas nécessairement bien maîtrisés. Dans les dépouillements présentés ci-dessus, les interactions électriques avec les autres espèces ioniques ne sont pas prises en compte, l'influence du champ électrique sur le matériau n'est pas considérée, ...
- L'influence des conditions d'essai n'est pas réellement étudiée (choix du champ électrique, de la composition de la solution support, ...).

III.4.6.3.2 Les essais de migration : exploitation en régime transitoire

Le principe de ces essais est à rapprocher des essais d'immersion déjà présentés à la différence qu'un champ électrique vient ici accélérer le mouvement des chlorures. Le parti est pris de ne pas utiliser ce type d'essai au cours de ce mémoire à cause, notamment, des incertitudes importantes, d'une part, sur l'influence du champ électrique sur les interactions physicochimiques (Castellote et col., 1999) et, d'autre part, sur les profils de concentrations en chlorures dans l'échantillon (Truc, 2000). Aucune présentation détaillée de ces essais n'est donc effectuée.

Néanmoins, plusieurs descriptifs de ces essais peuvent être trouvés dans la littérature.

III.4.7 Autres exploitation des méthodes expérimentales de détermination de De

III.4.7.1 L'insuffisance de l'exploitation classique des méthodes expérimentales

Dans les paragraphes précédents, un certain nombre de procédés expérimentaux aussi bien basés sur les phénomènes de diffusion que sur les phénomènes de migration ont été présentés. Bien que les essais de diffusion et leurs exploitations classiques soient applicables au cas des ions chlorures, ces approches ne satisfont pas totalement les conditions des essais. De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence une dépendance des résultats obtenus par ces essais en fonction des conditions expérimentales.

Ushiyama et Goto (1974) cité par Nugue (2002) réalisant des essais de diffusion sur des échantillons de pâtes de ciment de différentes épaisseurs et à l'aide de différentes solutions salines telles que LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ et MgCl₂ ont pu mettre en évidence les interactions que pouvaient avoir les contre-ions sur la diffusion des chlorures (Figure III-19).

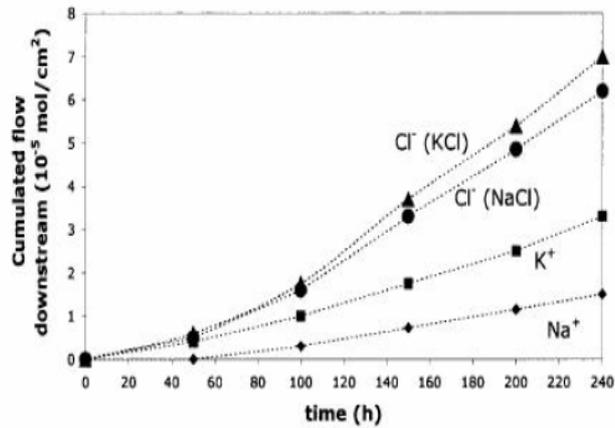


Figure III-19 : Quantités cumulées des espèces ioniques ayant diffusées en fonction du temps lors d'essai de diffusion en cellule. Influence du cation associé aux chlorures (Ushiyama, 1974).

L'utilisation de la première loi de Fick sur ces résultats a alors conduit à l'obtention de coefficients de diffusion effectifs dépendant des contre-ions (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Coefficients de diffusion effectifs pour différentes solutions salines (Ushiyama, 1974).

Solution saline utilisée (0,5 M)	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Coefficient de diffusion des chlorures (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	3,13	6,25	6,73	18,3	10,38

L'utilisation d'une solution saline à diverses concentrations conduit également à différents coefficients de diffusion des chlorures (Bigas, 1994) (Figure III-20). Chatterji (1995) Chandra (1999) ont proposé une loi empirique pour décrire ces variations du coefficient de diffusion effectif :

$$D_{Fick}(c) = D_e - \frac{2}{3} \cdot k_c \cdot \sqrt{c} \quad (III-80)$$

Où $D_{Fick}(c)$ est le coefficient de diffusion effectif mesuré, D_e est le coefficient de diffusion effectif de la solution infiniment diluée, k_c est une constante et c la concentration amont en chlorures. Bien que cette loi permette de prédire correctement la variation expérimentale du coefficient effectif en fonction de la concentration (Figure III-20), aucune explication convenable du phénomène n'est possible par cette approche.

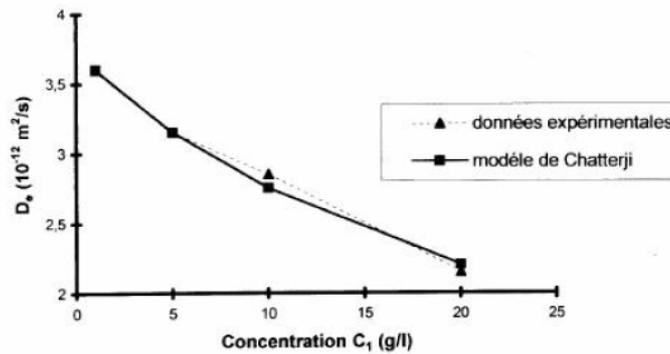


Figure III.20 : Variation du coefficient de diffusion effectif avec la concentration dans le compartiment amont d'une cellule de diffusion : mortier de ciment Portland (E/C = 0,50).

Les données expérimentales sont comparées avec le résultat fourni par la relation (III-80) pour $k_c/D_e = 0,16$ (Nilson, 1996).

De récentes mesures expérimentales ont également montré les limites de la description des phénomènes de diffusion des chlorures par les lois de Fick. Ainsi, des différences de potentiel ont pu être mesurées aux extrémités d'un échantillon de mortier soumis à un essai de diffusion aux chlorures (Arsenault, 1999). Ce même phénomène a également pu être observé dans le cas d'un essai d'immersion aux chlorures. En l'absence d'interactions ioniques, hypothèse faite pour l'application des lois de Fick, de telles observations ne peuvent pas exister.

Les différences de potentiel, précédemment observées, sont la partie visible d'un phénomène appelé potentiel de membrane résultant de deux processus concomitants (Nugue, 2002) :

- Des interactions avec les charges électriques présentes sur les surfaces des hydrates, notamment les C-S-H conduisant à un phénomène d'exclusion ^[1] créant un champ électrique local pour y empêcher tout mouvement diffusif,
- Des interactions électriques entre les ions en solution, conduisant quand à lui au phénomène de potentiel de jonction liquide qui s'accroît quand la concentration des ions dans la solution est importante.

L'utilisation des méthodes expérimentales de détermination de D_e et leur exploitation classique ne permet pas de tenir compte des interactions électriques que peuvent avoir les autres ions sur la diffusion ou la migration des chlorures. Les considérations précédentes conduisent à adopter une dénomination des coefficients de diffusion effectifs dépendante des méthodes de dépouillement dont ils sont issus. Les coefficients de diffusion effectifs obtenus par la première loi de Fick sont appelés D_{Fick1} ou D_{F1} , ceux obtenus par la loi de Nernst-Planck Simplifiée sont appelés coefficients de migration effectifs D_{NPS} .

[1] résultat d'un gradient de concentration des ions entre les extrémités du pore, crée par la répulsion ou l'attraction des anions ou cations avec les charges présentes.

III.4.7.2 Méthodes numériques

Les problèmes déjà présentés ont conduit à considérer l'interprétation des essais visant à déterminer les coefficients de diffusion effectifs. Cependant, il existe une nomenclature complète des coefficients de diffusion issus de plusieurs approches, d'ailleurs les modèles numériques basés sur ces équations, ont récemment été développés avec des différences plus ou moins grandes dans l'utilisation des formules et leur numérisation (prise en compte de la tortuosité, prise en compte de l'activité des solutions, utilisation de la méthode des différences finies ou des éléments finis pour numériser les équations,...).

En fait, l'histoire de la modélisation de la diffusion des chlorures a débuté avec Collepardi (1970). Il a présenté un modèle mathématique de la diffusion des chlorures dans le béton, suite à des conséquences qu'engendrer l'attaque des chlorure dans les structures en béton armé, un immense besoin de compréhension et de quantification étaient donc nécessaire.

Depuis les années 1970, plusieurs approches basées sur la modélisation de l'évolution d'un matériau cimentaire soumis à une agression chimique externe ont été présentés. Trois approches principales ont été développées :

➤ L'approche classique qui tient compte seulement de l'évolution des ions chlorures décrivant la diffusion à l'aide des lois de Fick en faisant l'hypothèse que les ions sont des particules non chargées et que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué.

Aussi ces modèles expliquent seulement la pénétration des chlorures dans les matériaux cimentaires, l'influence d'autres ions sur le transport de chlorure est négligée, exceptionnellement les modèles ClinConc et LEO, là où l'effet d'ion d'Hydroxyde sur la pénétration de chlorure est pris en considération.

Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles dont on peut citer les suivants : Modèle fonction erreur ERFC, Modèle DuraCrete, Modèle ClinConc, Modèle SELMER, Modèle Hetek, Modèle JSCE, Modèle Life-365, Modèle LEO, Modèle LERM.

Cette approche est cependant mise en question dans le cas de pénétration des ions chlorures dans le béton, car dans ce cas là les ions sont des particules chargées. De plus, la solution interstitielle du béton n'est pas une solution idéale.

➤ Une deuxième approche dite multi-espèces a été développée dans la littérature, notamment le modèle MsDiff (Truc et col., 2000), modèle Li et Page, Stadium etc... ils sont basés sur la numérisation des équations de Nernst-Planck au lieu des lois de Fick.

Cette approche prend en compte des espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion des ions chlorures. Par contre, ne décrit

pas en détail le mécanisme des interactions ions-matrice. Ce dernier a été pris en compte grâce à une courbe d'isotherme d'interaction globale.

➤ Une dernière approche complète de type géochimique a été récemment développée, elle considère la diffusion de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle. L'interaction ions-matrice est décrite par les réactions physico-chimiques.

Il est à noter aussi que certaines de ces approches ont été développées spécifiquement pour un environnement donné et d'autres peuvent aborder différents environnements agressifs.

III.4.8 Conclusion

Le coefficient de diffusion des chlorures dans le béton varie, en toute rigueur, au fur et à mesure que ce matériau vieillit. Mais, du point de vue pratique, cette grandeur peut être considérée comme constante, surtout lorsque le béton est âgé de plus de six mois.

Il est intéressant de noter que les méthodes utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion ont été toujours améliorées afin de réduire la durée des essais.

Le processus de diffusion des matériaux cimentaires aux chlorures est un essai de longue durée et coûteux, même s'il reflète le phénomène en sa naturalité et décrit bien la réalité.

Il est alors nécessaire d'effectuer une méthode de diffusion accélérée.

Le travail de recherche, relatif aux chlorures, effectué dans le cadre de ce mémoire devant être mené, d'un point de vue expérimental, avec la cellule de migration sous champ électrique développé déjà par plusieurs auteurs (Andrade, 1993) (Castellote et col., 1999) (Truc, 2000), Seul cet essai va faire l'objet d'un descriptif complet de son fonctionnement et de ses possibilités; cela est justifié par les critères suivants :

- la rapidité du processus de diffusion,
- le montage de l'essai le plus simple et le moins cher
- l'évolution la plus proche de la réalité.
- Bénéficier de l'expérience des autres (cellule historiquement la plus ancienne mais sous différentes formes géométriques).
- Possibilité de comparaison

III.4.9 Les méthodes expérimentales de détermination des interactions

Depuis quelques années, on s'intéresse de plus en plus aux phénomènes d'interaction entre les ions chlorures et la matrice cimentaire car la nature et l'intensité de ces interactions ont un effet direct sur le transport des chlorures dans le béton. Malgré tous les efforts consacrés à ce champ d'étude, les phénomènes d'interaction ne sont pas encore tous très bien compris.

C'est pourquoi une étude de l'isotherme d'interaction est alors envisageable, afin d'identifier les facteurs pouvant affecter les interactions, et voir les calculs qui consistent à mettre en évidence l'effet de certains aspects physico-chimiques des interactions sur la quantité des chlorures liés à la matrice cimentaire.

Grâce aux descriptions des méthodes issues de la littérature explicitée dans ce mémoire, une méthode des isothermes d'interaction sera par la suite choisie, qui permet d'estimer également la valeur des paramètres de l'absorption des ions chlorures à la surface de la matrice de ciment.

III.4.9.1 Les interactions relatives aux chlorures

Comme cela a déjà pu être évoqué précédemment, les ions de chlorure peuvent se rapporter à la quantité totale de l'échantillon (béton ou ciment) ou au contenu de solution de pore. Ceci est dû au fait en béton, une partie des chlorures qui pénètrent sont combinés avec les phases de ciment qui rend le processus non dépendant du transport seulement (figure III-21), mais aussi bien de la proportion de chlorures fixés.

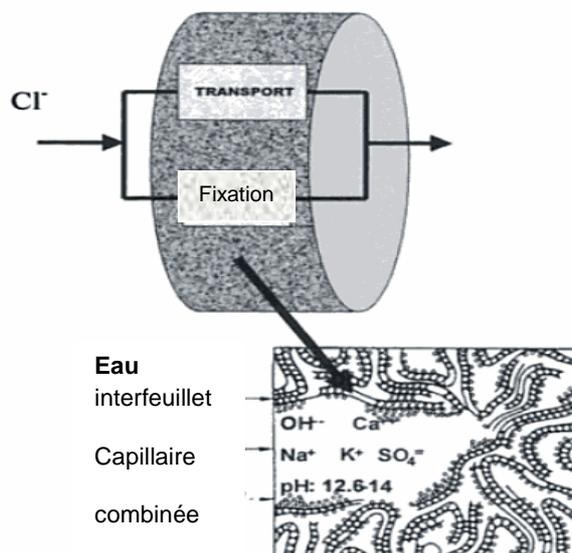


Figure III-21 : La pénétration des chlorures induit deux processus simultanés:

transport et fixation avec des phases de ciment (Andrade, 1993).

La concentration totale en chlorures $C_{Cl^-, Total}$ présente dans un volume d'échantillon donné, est alors définie par :

$$C_{Cl^-, Total} = (1-p)\rho_s C_{mCl^-, B} + pC_{Cl^-} \quad (III-81)$$

où p est la porosité, ρ_s est la masse volumique du solide, $C_{mCl^-, B}$ est la concentration en chlorures liés à la matrice par unité de masse du matériau et C_{Cl^-} est la concentration en chlorures libres.

Les interactions qui privent les chlorures de tout mouvement par rapport à la matrice cimentaire, résultent d'interactions physiques et chimiques. Les interactions physiques sont à associer essentiellement aux forces électrostatiques de type Wan der Waals.

Les interactions chimiques correspondent, elles, plutôt à de la chimisorption (adsorption de chlorures sur la surface de la phase solide), à des échanges ioniques et à des réactions chimiques telles que celles qui conduisent à la formation des sels de Friedel.

A priori, quelle que soit l'origine physico-chimique des interactions citées précédemment, la cinétique de fixation semble, quant à elle, être très rapide devant les processus de diffusion.

Plusieurs facteurs, influençant particulièrement l'intensité de ces interactions physicochimiques, peuvent être cités :

- La concentration en chlorures dans la solution en contact avec la matrice cimentaire. Usuellement, les interactions sont considérées comme étant non linéaires avec la concentration en chlorures libres,
- La composition de la solution interstitielle en particulier le pH, les concentrations et types d'ions présents tels que les ions alcalins, sulfates, ...
- La température,
- La composition du matériau (type de ciment, rapport E/C, les granulats, ...),
- La durée d'exposition aux chlorures,
- La carbonatation de l'échantillon.

Pour quantifier les interactions, des isothermes reliant la concentration en chlorures libres C_{Cl^-} , dans la solution interstitielle, à la teneur en chlorures liés à l'équilibre C_{mB,Cl^-} sont généralement tracées (Figure III-22).

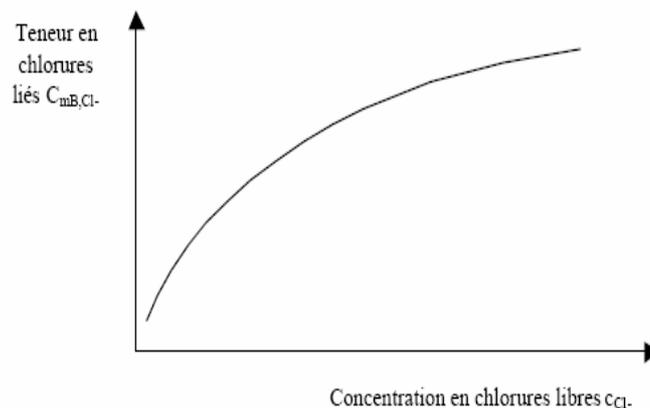


Figure III-22 : Schéma d'une isotherme d'interactions des chlorures reliant la concentration en chlorures libres C_{Cl^-} à la teneur en chlorures liés C_{mB,Cl^-} (Andrade, 1993).

En l'absence d'une réelle compréhension des phénomènes mis en jeu dans ces processus d'interactions, deux expressions empiriques sont généralement employées :

➤ L'isotherme de Freundlich :

$$C_{mCl^-,B} = \alpha C_{Cl^-}^\beta \quad (\text{III-82})$$

où α et β sont des coefficients empiriques

➤ L'isotherme de Langmuir :

$$C_{mB,Cl^-} = C_{ma} \frac{\chi c_{Cl^-}}{1 + \chi c_{Cl^-}} \quad (\text{III-83})$$

où χ et C_{ma} sont des coefficients empiriques

Ces relations sont utilisées en ajustant les paramètres empiriques de façon à obtenir la meilleure adéquation entre les isothermes expérimentales et l'expression mathématique retenue. Tang (1993) indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m⁻³ et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations inférieures à 50 mol.m⁻³. Pour Bigas (1994), l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à de basses concentrations en chlorures (<560 mol.m⁻³) et l'isotherme de Langmuir à de hautes concentrations (>560 mol.m⁻³).

Les interactions des chlorures avec la matrice cimentaire étant non linéaires, la capacité de fixation est donc dépendante de la concentration en chlorures présents. A noter que, de ce fait et en toute rigueur, il n'existe pas de solution analytique des équations de Fick.

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir ces isothermes :

- La méthode d'extraction de solution interstitielle,
- Les essais d'interaction sur poudre,
- Les essais d'interaction sur matériau intact,
- Par exploitation d'essais de migration.

III.4.9.2. Les méthodes d'extraction de solution interstitielle

Le principe de cette méthode est le suivant :

- Introduire des chlorures dans l'échantillon à tester soit lors de la confection des échantillons par introduction de chlorures dans l'eau de gâchage, soit par mise en contact de l'échantillon avec une solution chlorée pendant une durée de temps donné (eau de mer, ...)
- Mesurer la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle obtenue par pressage d'un petit volume d'échantillon.
- Mesurer la teneur en chlorures totaux dans la matrice cimentaire. Pour cela, une attaque à l'acide nitrique à chaud de l'échantillon est effectuée.

Plusieurs commentaires relatifs à cet essai peuvent être effectués :

➤ La méthode utilisant l'ajout de chlorures lors du gâchage des matériaux permet de connaître exactement la quantité de chlorures présente dans l'échantillon mais ne permet pas de s'assurer que les chlorures n'aient pas été liés à la matrice par des processus différents de ceux rencontrés lors d'interactions associées à la diffusion de chlorures.

➤ La méthode utilisant des échantillons soumis à l'action de l'eau de mer par exemple, peut conduire à des résultats biaisés car le matériau peut être dégradé de manière notable (lixiviation). Ce point est d'autant plus vérifié que des échantillons de taille réduite sont utilisés pour réduire la durée d'essai.

➤ La solution interstitielle extraite n'est pas nécessairement représentative de la solution interstitielle réellement présente dans l'échantillon avant extraction.

➤ La méthode est limitée à des échantillons dont l'état de saturation est très important et dont le rapport E/C lors de la confection du matériau est élevé.

III.4.9.3 Les essais d'interactions sur poudre

Les méthodes d'extraction de solution interstitielle ne sont pas très aisées à appliquer. Aussi, Tang et Nilsson (1993) ont proposés une méthode basée sur l'adsorption des chlorures par un matériau réduit en poudre puis mis en contact avec une solution chlorée.

Les phases principales de cette méthode sont décrites ci-après. Les échantillons, réduits en grains, sont placés dans un dessiccateur en présence de gel de silice, sous vide, pendant 3 jours. Les échantillons sont ensuite placés pendant 7 jours dans un dessiccateur contenant une solution de LiCl (HR=11%). Une masse de 25g d'échantillon est ensuite placée dans une solution chlorée saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'ensemble est maintenu à température constante pendant 14 jours. La quantité de chlorures liés est calculée par :

$$C_b = \frac{35,453V(C_c - C_1)}{W} \quad (\text{III-84})$$

où C_b est la quantité de chlorures fixés, V le volume de solution, C_0 la concentration initiale en chlorure de la solution, C_1 la concentration d'équilibre de la solution et W la masse sèche d'échantillon.

Plusieurs commentaires peuvent être apportés à cette méthode :

➤ Du fait du broyage, le matériau est déstructuré et n'est, par conséquent, plus représentatif d'un matériau massif. L'accessibilité des chlorures aux divers sites d'interactions peut être modifiée.

➤ La solution employée peut être assez différente de la composition de la solution interstitielle initialement présente. Elle peut, de ce fait, perturber les équilibres chimiques qui assurent la stabilité des hydrates du ciment.

➤ C'est une méthode rapide qui ne nécessite pas de matériel très sophistiqué.

➤ Les particules étant de petite taille, les phénomènes diffusifs qui pourraient biaiser la quantification des interactions sont limités.

III.4.9.4 Les essais d'interaction sur matériau intact

III.4.9.4.1 Exploitation d'un essai de diffusion

Les essais d'interactions sur poudre, même s'ils ont l'avantage d'être rapides et simples, ne sont néanmoins que des essais sur des matériaux destructurés. Ils ne sont donc pas nécessairement représentatifs des interactions que l'on peut rencontrer lors d'un essai de diffusion. Bigas (1994) a proposé une méthode dite de l'isotherme linéaire équivalente qui permet, à partir d'un essai de diffusion classique en chlorures sur matériau intact, de déterminer l'isotherme d'interactions. La réalisation d'un bilan de matière sur un élément de volume poreux soumis à un essai de diffusion, permet de définir la deuxième loi de Fick (Ollivier, 1996) :

$$\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial t} = \frac{D_{Fick1,Cl^-}}{p + (1-p)\rho_s \cdot \frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}}} \frac{\partial^2 c_{Cl^-}}{\partial x^2} = D_{Fick2,Cl^-} \cdot \frac{\partial^2 C_{Cl^-}}{\partial x^2} \quad (III-85)$$

où D_{Fick2,Cl^-} est le coefficient de diffusion apparent ($D_{Fick2,Cl^-} = D_a$, équation (III-72) déterminé selon la deuxième loi de Fick. Il convient de rappeler que les coefficients D_{Fick1,Cl^-} et D_{Fick2,Cl^-} sont des coefficients de diffusion différents.

Lorsque la capacité de fixation $\frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}}$, devient constante c'est à dire lorsque les

interactions sont nulles ou l'isotherme d'interactions est proportionnelle à la concentration C_{Cl^-} , l'intégration de la deuxième loi de Fick est possible et autorise la détermination du profil des chlorures à un instant t dans l'échantillon. Si l'isotherme est linéaire, un coefficient appelé coefficient de partage (constante d'interaction) est alors défini :

$$K_d = \frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}} \quad (III-86)$$

Le facteur retard α est défini par :

$$\alpha = p + (1-p)\rho_s K_d \quad (III-87)$$

L'intégration de la deuxième loi de Fick permet de calculer les quantités cumulées de chlorures ayant traversé l'éprouvette et pouvant être mesurées à l'aval (Cranck, 1975) :

$$\frac{Q_{Cl^-}}{Sc_{Cl^-,amont}} = \frac{D_{Fick1,Cl^-} t}{L} - \frac{\alpha L}{6} - \frac{2\alpha L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_{Fick1,i} \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \quad (III-88)$$

où Q_{Cl^-} est la quantité ayant diffusé à l'aval, $C_{Cl^-,amont}$ est la concentration amont et L l'épaisseur de l'échantillon.

Pour effectuer l'intégration, les hypothèses suivantes sont émises :

- Le compartiment aval est toujours dépourvu de chlorures,
- L'échantillon est considéré initialement vierge de tout chlorure,
- Les concentrations dans les compartiments amont et aval sont maintenues constantes.

La quantité Q_{Cl^-} de l'espèce diffusante croit asymptotiquement vers la limite:

$$Q_{Cl^-}(t) = \frac{S D_{Fick1, Cl^-} C_{Cl^-, amont}}{L} t - \frac{S \alpha L C_{Cl^-, amont}}{6} \quad (III-89)$$

A noter que le calcul du flux à partir de l'équation (III-89) permet bien de retrouver l'équation (III-90) :

$$J_{e, Cl^-} = \frac{\partial Q_{Cl^-}}{S \partial t} = \frac{S_{Fick1, Cl^-} C_{Cl^-, amont}}{L} \quad (III-90)$$

Dans le système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$. Le régime asymptotique a pour équation :

$$\frac{Q_{Cl^-} L}{S C_{Cl^-, amont}} = D_{Fick1, Cl^-} t - \frac{\alpha L^2}{6} \quad (III-91)$$

La pente de la droite représentative est alors égale à D_{Fick1, Cl^-} et l'intersection avec l'axe des abscisses est appelée "temps retard" t_i (Figure III-13) :

$$t_i = \frac{\alpha L^2}{6 D_{Fick1, Cl^-}} \quad (III-92)$$

Or, dans la pratique, les interactions ne sont pas linéaires pour les chlorures. Dans ce cadre là, l'intégration analytique de la deuxième loi de Fick (équation (III-85)) n'est plus possible car le dénominateur de l'expression de $D_{Fick2, i}$ n'est plus indépendant de la concentration. Bien sûr, l'essai de diffusion des chlorures en cellule présente toujours un régime asymptotique qui permet de déterminer D_{Fick1, Cl^-} . Il existe toujours un temps retard qui reste fonction des interactions : plus le béton fixe de chlorures, plus sont longs le temps de traversée et le temps retard (Figure III-23).

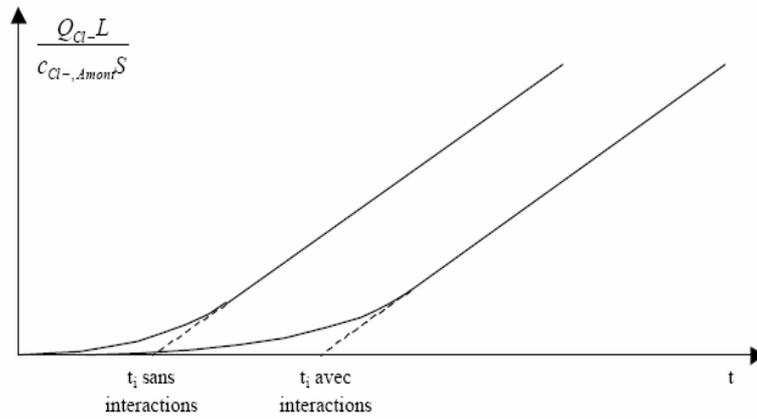


Figure III-23 : influence des interactions sur le temps de retard (cranck, 1975).

L'approche de l'isotherme linéaire équivalent (Bigas, 1994) permet de déterminer les paramètres de l'isotherme d'interactions de type Freundlich par des essais de diffusion ceci en l'absence de solution analytique connue. Lorsque le régime permanent est atteint, et ce quel que soit le type d'isotherme considérée, l'évolution de la quantité d'ions chlorures cumulée ayant diffusé à l'aval est asymptotiquement linéaire par rapport au temps (Figure III-23). Le profil de concentration des ions chlorures dans la phase liquide interstitielle est alors linéaire et indépendant de la nature de l'isotherme d'interactions (Figure III-24). Il est alors possible de définir une isotherme d'interactions linéaire équivalente conduisant à la même limite asymptotique que la diffusion avec interactions non linéaires ceci, même si les régimes transitoires associés ne sont pas superposés.

L'isotherme linéaire équivalente est ainsi définie comme étant celle qui donne, à l'équilibre, la même quantité de chlorures fixés par la matrice cimentaire que dans le cas d'une isotherme de type Freundlich (sur la figure III-24, la surface sous la courbe 1 est égale à la surface sous la courbe 2).

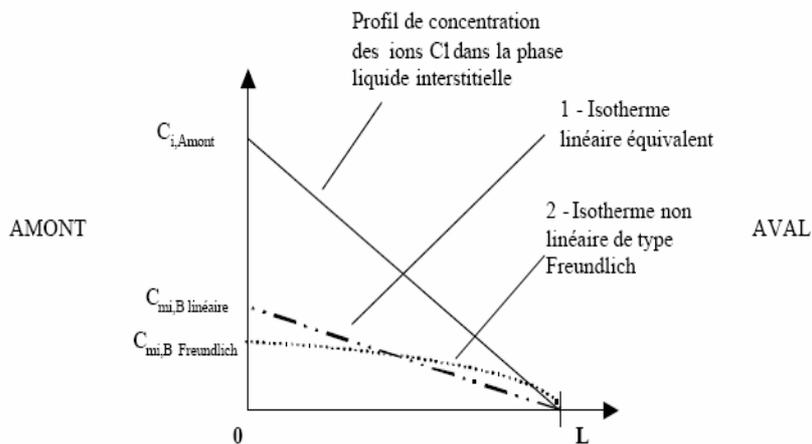


Figure III-24 : Profil de concentrations dans un échantillon soumis à un essai de diffusion en régime permanent établi (Bigas, 1994).

Dans le système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$, le régime asymptotique aura donc pour équation dans le cadre de l'isotherme linéaire équivalent :

$$\frac{Q_{Cl^-} L}{S C_{Cl^-, amont}} = D_{Fick1, Cl^-} t - \frac{\alpha_{eq} L^2}{6} \quad (III-93)$$

Où α_{eq} est le facteur retard équivalent.

On définit alors par analogie au cas où les interactions sont non linéaires un temps retard :

$$t_i = \frac{\alpha_{eq} L^2}{6 D_{Fick1, i}} \quad (III-94)$$

Sachant que le facteur retard α est par définition donné par l'équation (III-87), il est obtenu de manière similaire :

$$\alpha = p + (1-p) \rho_s K_{deq} \quad (III-95)$$

où K_{deq} est le coefficient de partage linéaire équivalent.

En écrivant que la quantité de chlorures fixés est la même, que l'isotherme soit linéaire ou non, il vient :

$$\int_0^L \alpha c_{Cl^-}^{\beta} dx = \int_0^L K_{deq} c_{Cl^-} dx \quad (III-96)$$

où $\alpha c_{Cl^-}^{\beta}$ est l'isotherme de Freundlich considéré et $C_{mCl^-} = K_{deq} C_{Cl^-}$, est l'équation de l'isotherme linéaire équivalent.

Puisque le profil de concentration en chlorures dans la phase liquide interstitielle est linéaire entre l'abscisse $x = 0$ et $x = L$ (Figure III-24), la concentration en chlorures libres peut être définie par l'équation suivante :

$$c_{Cl^-} = c_{Cl^-, amont} \left(1 - \frac{x}{L} \right) \quad (III-97)$$

Finalement, la résolution de l'équation (III-95) conduit à l'expression suivante pour le coefficient de partage linéaire équivalent :

$$K_{deq} = \frac{2\alpha}{\beta+1} c_{Cl^-, amont}^{\beta-1} \quad (III-98)$$

Des essais de diffusion sont réalisés avec différentes concentrations C_{amont} . L'utilisation du

système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$ permet alors de retrouver D_{Fick1, Cl^-} , t_i et par

conséquent α_{eq} pour chacune des concentrations $C_{Cl^-, amont}$ testées. Le facteur retard α_{eq} obtenu par combinaison des équations (III-95) et (III-97) peut être exprimé sous la forme d'une équation linéaire permettant de déterminer ainsi les paramètres α et β .

Il vient alors :

$$\alpha_{eq} = p + (1-p)\rho_s \frac{2\alpha}{\beta+1} C_{Cl^-,amont}^{\beta-1} \quad (III-99)$$

Soit encore :

$$\alpha_{eq} = p + AX \quad (III-100)$$

Avec
$$X = \frac{1}{\beta+1} C_{Cl^-,amont}^{\beta-1} \quad (III-101)$$

Et
$$A = (1-p)\rho_s 2\alpha \quad (III-102)$$

Connaissant un ensemble de couples de données $\{\alpha_{eq}(C_{Cl^-, amont}), C_{Cl^-, amont}\}$ obtenus à partir des essais réalisés à différentes concentrations, il suffit, pour déterminer β , d'utiliser ce dernier comme un simple paramètre compris entre 0 et 1. La valeur de β est ajustée afin d'obtenir la meilleure régression linéaire possible sur les couples de données $\{\alpha_{eq}(C_{Cl^-, amont}), X(C_{Cl^-, amont})\}$.

L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir p bien qu'il soit préférable d'utiliser une valeur obtenue de manière expérimentale (Bigas, 1994) pour aboutir à de meilleurs résultats. La pente de la droite obtenue par régression linéaire, A , permet quant à elle, connaissant par ailleurs p et ρ_s , de retrouver le deuxième paramètre de l'isotherme d'interactions de type Freundlich à savoir α .

Bigas (1994) ayant appliqué cette méthode à des essais de diffusion en cellule réalisés sur des mortiers de rapport E/C = 0,5 à base de ciment CEM, a pu obtenir une isotherme dont l'équation est la suivante :

$$C_{mCl^-,B} = 7,4 \cdot 10^{-3} C_{Cl^-}^{0,44} \quad (III-103)$$

L'isotherme d'interactions de ce même mortier a également été déterminée par des essais sur poudres :

$$C_{mCl^-,B} = 6,61 \cdot 10^{-3} C_{Cl^-}^{0,36} \quad (III-104)$$

La comparaison de cette isotherme d'interactions obtenue sur matériau massif avec celle obtenue sur le même matériau réduit en poudre a conduit à l'observation suivante : les interactions obtenues à partir d'un essai d'interaction sur matériau massif sont apparemment plus importantes que celles déduites des essais sur poudre (Figure III-25).

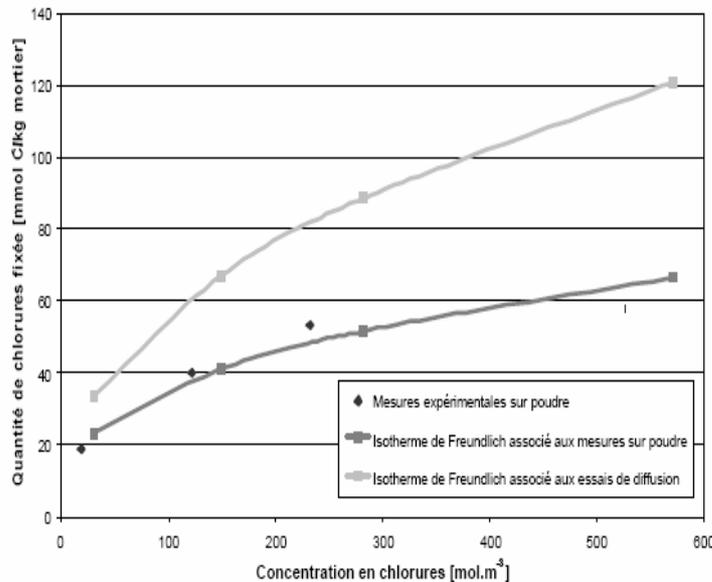


Figure III- 25 : Isothermes de Freundlich associées aux essais sur poudre et aux essais de diffusion (Bigas, 1994).

Un certain nombre d'explications ont été avancées pour expliquer ce décalage qui peut paraître surprenant du fait que le matériau broyé offre, a priori, une surface de contact plus importante pour les chlorures. Ainsi, une de ces explications est à relier à l'accessibilité des chlorures aux hydrates avec lesquelles ils peuvent réagir. Il est en effet supposé que, dans le cas de l'essai sur matériau massif, la présence du gradient de concentration pourrait conduire à faire diffuser les chlorures dans des zones d'hydrates où, lors d'un essai sur poudre, il ne serait pas possible d'aller.

De cette approche, les points suivants peuvent être retenus :

- C'est une approche très intéressante parce qu'elle permet d'accéder à la détermination d'isothermes sur des matériaux massifs.
- L'essai peut être mené lors d'essais de diffusion sur cellule en parallèle de la mesure des coefficients de diffusion effectifs.
- Cet essai est beaucoup plus long que les essais réalisés sur poudre puisqu'il faut attendre que le régime permanent de la diffusion à travers l'échantillon soit atteint.
- Les décalages observés avec notamment la méthode de détermination des interactions sur poudre ne sont pas clairement identifiés.
- L'évolution du matériau dans le temps et en fonction des conditions expérimentales n'est pas pris en compte.
- La présence des autres espèces ioniques n'est pas prise en compte. Or, la détermination de certains paramètres, tel le temps retard, dépend des interactions mais aussi du coefficient de diffusion effectif des chlorures lui-même influencé par la présence des autres espèces.

III.4.9.4.2 Exploitation d'un essai de migration

La méthode décrite précédemment, basée sur l'exploitation du régime permanent d'un essai de diffusion, présente l'inconvénient majeur de nécessiter un délai d'expérimentation important. Pour tenter de conserver les avantages d'un essai sur matériau massif tout en conciliant la rapidité, des auteurs (Arsenault, 1999) (Castellote et col., 1999) ont proposés d'exploiter le principe des essais de migration.

III.4.9.4.2.1 L'exploitation du régime permanent

Arsenault (1999) propose de déterminer l'isotherme d'interactions par l'analyse de la concentration en chlorures libres et totaux d'échantillons soumis à des essais de migration à différentes concentrations en chlorures. Le principe de la méthode est basé sur la considération du régime permanent décrit par l'équation de Nernst-Planck appliquée seulement aux chlorures :

$$J_{e,Cl^-} = D_{NP,Cl^-} \left(\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial x} + \frac{zF}{RT} C_{Cl^-} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (III-105)$$

L'intégration du flux de chlorures en régime permanent entre les bornes de l'éprouvette, en considérant un champ électrique $\Delta U/L$ constant à travers l'éprouvette et en posant, $\alpha = \frac{zF\Delta U}{RTL}$ permet d'obtenir :

$$C_{Cl^-}(x) = \frac{C_{Cl^-, (x=0)} e^{\alpha L} - C_{Cl^-, (x=L)} - e^{\alpha x} (C_{Cl^-, (x=0)} - C_{Cl^-, (x=L)})}{e^{\alpha L} - 1} \quad (III-106)$$

soit en posant $C_{Cl^-, (x=L)} = 0$

$$C_{Cl^-}(x) = C_{Cl^-, (x=0)} \frac{e^{\alpha L} - e^{\alpha x}}{e^{\alpha L} - 1} \quad (III-107)$$

Pour des tensions d'essai suffisamment importantes, les chlorures sont alors distribués uniformément à travers l'éprouvette. La concentration en chlorures libres y est alors égale à la concentration du compartiment amont ($C_{Cl^-}(x) = C_{Cl^-, (x=0)}$). La détermination de la concentration en chlorures libres et totaux dans l'échantillon par les techniques d'attaque à l'acide et de dissolution à l'eau permet alors d'obtenir autant de points $\{C_{Cl^-}, C_{mCl^-}, B\}$ de l'isotherme d'interactions que de concentrations d'essais en chlorures.

Une première phase de l'étude de Arsenault (Arsenault, 1999) a permis de montrer d'une part, que l'équation (III-107) permettait relativement de bien transcrire le profil de concentration au sein de l'éprouvette et, d'autre part, que les interactions ne semblaient pas être influencées de manière notable par la valeur du champ électrique. Une deuxième phase a consisté à comparer les résultats obtenus à partir d'essais de migration et de diffusion pour un même mortier. A noter que la détermination des interactions pour les essais de diffusion ont été effectuées lors du régime stationnaire à partir de la mesure des teneurs en chlorures

libres et totaux par les techniques d'attaque à l'acide et de dissolution à l'eau. La figure III-26 présente la comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion pour un même mortier.

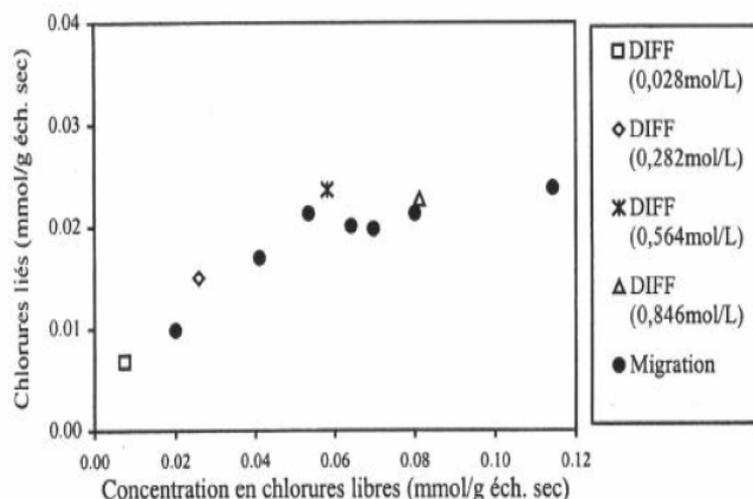


Figure III-26 : comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion (Arsenault, 1999).

Ces résultats montrent une très bonne corrélation entre ces deux méthodes. Cependant, des résultats obtenus par des essais sur poudre ont montré une sous estimation des interactions mesurées par ces méthodes. Le décalage a cependant pu être en partie expliqué par la méthode de mesure des chlorures libres (dissolution à l'eau) qui tend à sur estimer leur concentration.

III.4.9.4.2 L'exploitation du régime transitoire

Castellote et col. (1999) proposent, pour réduire au maximum la durée expérimentale, d'utiliser le régime transitoire d'un essai de migration. L'essai est ici réalisé à partir d'échantillons placés entre deux électrodes et soumis à une différence de potentiel de 12 V (Figure III-27). A la fin de la durée d'essai, qui a pu varier de 7 à 28 jours, l'échantillon est découpé en tranches de 5 à 10 mm d'épaisseur, tranches analysées par fluorescence de rayons X afin de mesurer la quantité totale de chlorures. Les chlorures libres sont eux mesurés par une méthode de lixiviation des chlorures dans une solution alcaline.

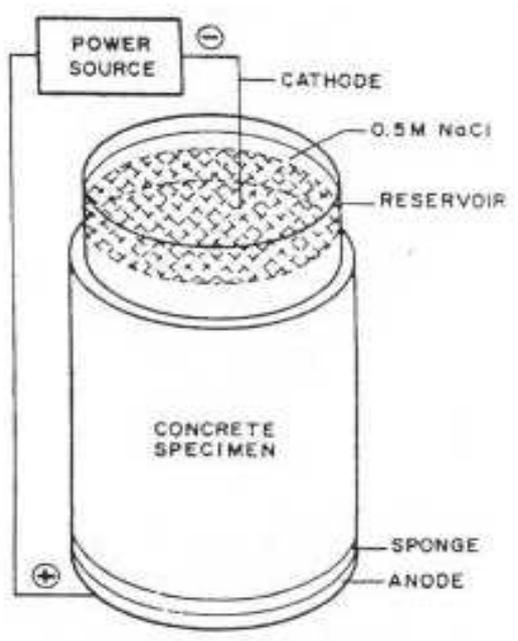


Figure III-27 : Dispositif expérimental de migration utilisé (Castellotte et col., 1999).

Un exemple de l'allure de deux isothermes obtenues par diffusion et par migration en régime transitoire est présenté sur la figure III-28.

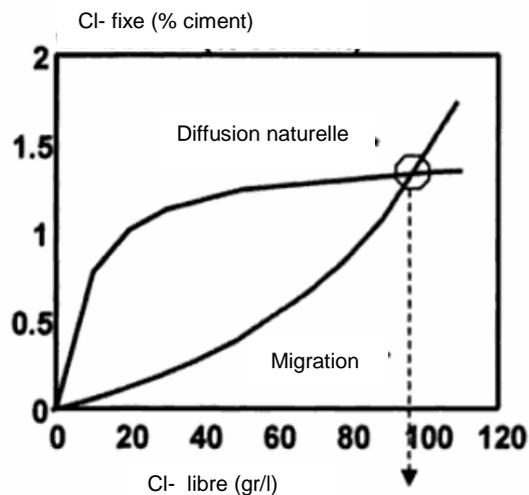


Figure III-28 : Isothermes d'interactions des chlorures issues d'essais de diffusion et de migration (Quantité de chlorures liés en pourcentage par masse de ciment en fonction de la concentration en chlorures libres) (Castellotte et col., 1999).

L'isotherme obtenue par l'essai de migration en régime transitoire ne possède pas la même allure que l'isotherme obtenue traditionnellement par des essais de diffusion. Pour Castellotte et col. (1999), cette différence d'allure peut être attribuée à deux causes principales. La première serait relative à la durée d'essai. Ainsi, en régime transitoire, cette

dernière n'est pas assez longue pour s'assurer de l'obtention d'un équilibre contrairement à ce qui a pu être obtenu en régime permanent lors des essais de migration d'Arsenault (1999) ou même lors d'essais de diffusion. La deuxième serait à attribuer à des effets non contrôlés du champ électrique et donc sur les processus d'interactions. Reste que ce mécanisme n'est pour le moment pas encore expliqué.

Un certain nombre de commentaires relatifs à la quantification des interactions par des essais de migration peuvent être faits :

- Ce sont des essais rapides, et effectués sur des matériaux massifs donc plus représentatifs de ce qui existe en conditions réelles.
- Les résultats obtenus en régime permanent semblent être en accord avec ceux obtenus par des essais de diffusion et peu dépendant de la tension usuellement employée.
- Les résultats en régime transitoire diffèrent de ceux obtenus classiquement.
- La connaissance des effets du champ électrique sur la cinétique et l'intensité des interactions est extrêmement limitée.
- Les effets liés aux mouvements des autres espèces ioniques ne sont pas pris en compte (influence de la constitution de la solution interstitielle sur les quantités de chlorures liés).

III.4.9.5 Conclusion

Il existe différentes méthodes d'essai pour déterminer la fixation des chlorures dans un matériau cimentaire. La méthode d'extraction de la solution des pores est souvent utilisée. Elle consiste à doser les chlorures contenus dans les poudres par une attaque chimique permettant de quantifier les chlorures totaux et les chlorures libres.

La méthode proposée par L. Tang et L.O Nilsson (1996) semble une méthode alternative pour déterminer les chlorures fixés. C'est cette méthode que nous avons choisie pour son procédé simple. Elle consiste à immerger des échantillons en poudres de dimension inférieure à 2 mm dans une solution de chlorures jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dans la solution externe. La quantité de chlorures fixés est donc déduite de la diminution de concentration en chlorures de la solution externe.

Nous mesurons la quantité totale de chlorures fixés. Il est à noter que la méthode expérimentale choisie ne permettra pas de distinguer les chlorures chimiquement fixés de ceux physiquement fixés.

III – 5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, ont été étudiées différentes méthodes de détermination, novatrices ou traditionnelles, des paramètres de transport par des essais classiques.

Vu que la perméabilité est d'une grande importance pouvant influencer indirectement la durabilité des structures en béton en gouvernant la vitesse de pénétration d'agents agressifs, l'essai de perméamètre à charge constante est utilisé pour pouvoir accroître la compréhension des phénomènes de transfert.

Les essais de diffusion, ayant valeur de référence, peuvent donc être optimisés dans leur exploitation à condition d'en effectuer un suivi plus complet à l'amont et à l'aval. Des expérimentations supplémentaires, utilisant un dispositif expérimental plus adapté restent encore à faire pour valider ces avancées. L'une des avancées dans ce contexte sont les bancs d'essais sous champ électrique.

Les gains de temps pouvant être réalisés lors des essais de diffusion sont intéressants, néanmoins, ces essais restent longs. Pour tenter de minimiser la durée d'obtention des coefficients de diffusion effectifs, l'essai désigné sous le terme : la migration est préconisée dans ce mémoire.

Ce chapitre, traitant des essais de diffusion, a été l'occasion de ré-affirmer l'inconvénient majeur de ces essais qui correspond à leur durée. Des considérations telles que le suivi de l'appauvrissement du compartiment amont ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des résultats pour des durées d'essais moindres. Cependant, ces progrès peuvent rester insuffisants et les essais de migration constituent alors une alternative intéressante de par leur rapidité. En revanche, du fait des processus physico-chimiques complexes mis en jeu, leur interprétation est plus compliquée.

Rappelons que le but ultime de cette approche expérimentale est d'obtenir, à partir d'un montage de banc d'essai des résultats expérimentaux valides, plus particulièrement pour le coefficient de diffusion intrinsèque des chlorures.

La prochaine partie présente le programme expérimental qui a été mis en place dans le cadre de ce travail de recherche.

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Le travail réalisé durant ce mémoire s'inscrit, dans le cadre d'étude des performances de durabilité des bétons en milieu marin. Tester le matériau béton est incontournable vis-à-vis des paramètres de transfert qui tient compte des critères de durabilité mis en évidence par certaines recommandations plus particulièrement celles de l'AFPC-AFREM (AFGC, 1997). Dans l'optique de la prévention de la corrosion des armatures du béton armé.

Les indicateurs de durabilité généraux sont les suivants (Baroghel et col., 2004) :

- Porosité accessible à l'eau
- Perméabilité à l'eau liquide
- Perméabilité au gaz
- Coefficient de diffusion des ions chlorure
- Teneur en portlandite Ca(OH)_2 .

Ce panel d'indicateurs de durabilité généraux constitue un ensemble de paramètres non redondants. Néanmoins, la détermination de l'ensemble de ces paramètres n'est pas systématiquement nécessaire. Dans cette liste, les paramètres à déterminer effectivement dépendront des dégradations prévisibles, de l'environnement, du cas pratique étudié.

Au départ de cette étude, notre objectif principal est de choisir parmi différentes options d'essais de diffusion, une méthode rapide et accéléré, qui vise à déterminer le coefficient de diffusion des ions chlorures. Puis, tester des bétons à matériaux locaux, à la suite du montage d'un banc d'essai de migration sous champ électrique.

Comme la porosité accessible à l'eau ne nécessitant pas de moyens laborieux, les essais ont été entamés simultanément et en parallèle aux essais d'étude de diffusion des chlorures.

La perméabilité d'un béton est en règle générale faible, les mesures directes de perméabilité à l'eau sont délicates à mener et exigent notamment un temps de mise en œuvre important pour atteindre un régime d'écoulement permanent. Ainsi, pour les essais de perméabilité à l'eau, aucune campagne d'essais n'a été envisagée.

Par contre à partir d'un essai rapide, très utilisé actuellement, et par l'occasion qui nous a été offerte pour des essais croisés de diffusion au laboratoire du GeM de l'IUT de Saint-Nazaire, nous avons mené une mesure de perméabilité au gaz sur un béton ordinaire.

Le paramètre teneur initiale en portlandite Ca(OH)_2 non concerné par notre étude, et est recommandé seulement dans le cas d'étude d'un matériau carbonatable.

Cette partie comporte un chapitre IV où le programme expérimental est décrit, Les résultats obtenus sont présentés et analysés dans le chapitre V.

CHAPITRE IV

PROGRAMME EXPERIMENTAL

IV.1 INTRODUCTION

Le programme expérimental a été développé, en réalisant le montage d'une cellule de migration sous champ électrique inspirés de ceux déjà monté au GeM de L'IUT de Saint-Nazaire, pour pouvoir déterminer le coefficient de diffusion effectif D_{mig} des ions chlorures dans les bétons durcis en régime stationnaire. La cellule est une simulation du phénomène de transfert des ions chlorures à travers un béton en condition saturée.

Dans ce chapitre, une présentation des matériaux bétons utilisés à base de matériaux locaux est décrite. Par la suite nous présenterons les essais de détermination des indicateurs de durabilité. A cette occasion, le banc d'essai de diffusion réalisé au sein de notre laboratoire est décrit de manière détaillé.

IV. 2 LES MATERIAUX UTILISES

Rappelons que le but de notre étude n'est pas de formuler des matériaux aptes à leur utilisation dans les environnements marins, mais de rechercher une méthode permettant de caractériser rapidement leur diffusivité. Aussi, seulement trois types de bétons ont donc été retenus pour effectuer les essais : un béton ordinaire d'usage courant noté BO, un béton auto-plaçant noté BAP et un béton à haute performance contenant de la fumée de silice noté BHP. Ces bétons à matériaux locaux sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.2.1 Le ciment

Le ciment retenu pour la composition du béton est un ciment Portland fabriqué à la cimenterie de Béni-Saf sis à Ain-Temouchent. Il s'agit d'un ciment CPJ-CEM II 42.5. Son analyse chimique, sa composition chimique déterminée par les équations de Bogue (1952) ainsi que certaines propriétés physiques sont fournies dans le tableau IV -1.

Tableau IV-1 : Composition chimique du ciment de Béni Saf CEMII CPJ 42.5

Composition chimique	Teneur en (%)
	CEMII-CPJ 42.5 Béni Saf
SiO ₂	27.97
Al ₂ O ₃	5.43
Fe ₂ O ₃	3.05
CaO	56.37
MgO	0.71
K ₂ O	0.43
Na ₂ O	0.30
SO ₃	2.53
CaO LIBRE	0.75
R.I	9.11
Perte au feu	3.11

La composition potentielle en phases du ciment est déduite à partir de la combinaison d'analyse chimique et de formules mathématiques dont les plus largement utilisées restent celles écrites par Bogue en 1929. Les résultats du calcul de Bogue sont résumés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Composition minéralogique de ciment de Béni Saf CEMII CPJ 42.5.

Composants minéralogiques	Teneur (%)
	CEMII 42.5 Béni Saf
C ₂ S	6.91
C ₃ S	66.89
C ₃ A	2.23
C ₄ AF	15.32

La masse volumique du ciment est de 3071,2 kg/m³ avec une surface spécifique : 3598,13 cm²/g.

IV.2.2 Les granulats

Pour la composition du béton, les granulats calcaires concassés de provenance de la carrière de l'ENG Sidi-Abdelli sis à Tlemcen sont utilisés, leur granulométrie est définie comme suit :

- Sable de granulométrie 0,0 – 4,0 mm de masse volumique apparente 1,47 g/cm³
- Gravier de granulométrie 4,0 – 8,0 mm
- Gravier de granulométrie 8,0 – 16,0 mm
- Gravier de granulométrie 16,0 – 25,0 mm

Les trois derniers graviers ont pour masse volumique apparente 1,35 g/cm³.

Les bétons ordinaires et haute performance possèdent des granulats dont le plus gros diamètre est 25 mm ($D_{Max} = 25$ mm), pour le béton auto-plaçant il est de 16.00 mm ($D_{Max} = 16$ mm).

IV.2.3 Les additions

Les fillers utilisés pour la confection d'un béton auto-plaçant sont de provenance de la carrière de L'ENG El-Maleh sis à Ain-Temouchent, sa composition est donnée dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Composition chimique des fillers ENG EL-Maleh.

Composition chimique	Teneur en (%)
	Fillers ENG El-Maleh
SiO ₂	5.18
Fe ₂ O ₃	0.51
CaO	33.95
MgO	19.32
CO ₃	95.30
Anhydrite carbonaté	41.93
Eau de combinaison	9.11
Perte au feu	42.46

La densité du filler est de 2,72 avec une surface spécifique : 2900 cm²/g.

La fumée de silice utilisée pour la confection du béton à haute performance à une teneur en Silice amorphe $\text{SiO}_2 \geq 85\%$ en masse, perte au feu $\leq 4\%$ en masse et d'aire massique $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV.2.4 L'eau

L'eau utilisée pour le gâchage des bétons est l'eau du robinet de la ville de Tlemcen, conformément à la norme NF P 18-303 et NF EN 1008 (IDC P 18-211).

IV.2.5 Superplastifiant

Pour les bétons auto-plaçant et haute performances, un superplastifiant pour améliorer l'ouvrabilité du mélange utilisé est le TEK-SUPERFLOW 2000 commercialisé par le groupe des entreprises HASNAOUI, c'est un adjuvant à faible quantité de chlorures. Sa teneur en chlorure inférieure à 0,1 %, sa densité est de 1.2, son pH est de 10.5 (conformément à la norme NF EN 934-2)

IV.3 PREPARATION DES CORPS D'EPREUVE

Les procédures de fabrication et de conservation des échantillons jouent un rôle important dans la constitution du réseau poreux ainsi que sur l'état de surface des échantillons. Les procédures utilisées doivent permettre la reproductibilité des caractéristiques physico-chimiques des échantillons. Les procédures de fabrication et de conservation des éprouvettes sont basées sur la norme EN est sont présentés dans ce qui suit.

IV.3.1 Composition et mise en œuvre

Les bétons ordinaires avec un rapport E/C = 0,5 ont été formulés selon la méthode de Dreux-Gorisse (1995). Le béton auto-plaçant (Taleb, 2009) avec un rapport E/C = 0,5, a été confectionné selon la méthode française avec 30% de fillers calcaire; le BHP comporte une composition similaire avec un rapport Eau/liant = 0,41, mais avec fumée de silice utilisée à 20 %. Le détail de chacune des compositions est reporté dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Composition des bétons étudiés.

Constituants (Kg/m ³)	BO	BAP	BHP
Gravier 15/25	741	-	-
Gravier 8/16	331	500	640
Gravier 4/8	129	250	320
Sable 0/4	638	750	800
Ciment CEM II 42.5	350	385	450
Fillers	-	165	-
Fumée de silice	-	-	90
Plastifiant	-	4.81	6.75
Eau Totale	175	275	216
Rapport E/C	0.5	0.5	0.41

IV.3.2 Confection des éprouvettes

Les constituants du béton ont été introduits dans le malaxeur par ordre décroissant de granulométrie et ont été mélangés à sec pendant 30 secondes. L'eau (pour les BAP et BHP l'eau sera introduite avec le superplastifiant) a été ensuite introduite pendant 1 minute et le malaxage poursuivi durant 3 minutes. La mise en place du béton a été réalisée conformément aux normes françaises NFP 18-404 (« Bétons - Essai d'étude, de convenance et de contrôle - Confection et conservation des corps d'épreuve »). La mise en place par aiguille vibrante (sauf le BAP) en deux couches a été respecté selon la norme NFP 18-422 (« Bétons - Mise en place par aiguille vibrante »).

Les éprouvettes ont été confectionnées pour chaque béton. Pour les essais de résistance on a utilisé des moules cylindriques métalliques ϕ 16 x 32 cm, pour les essais de diffusion Les moules sont des moules cylindriques en PVC de dimensions 110 x 220 mm.

IV.3.3 Cure appliquée

Toutes les éprouvettes de béton utilisées dans cette campagne expérimentale ont suivi la même cure et le même conditionnement conformément à la norme NFP 18-404 et aux recommandations de l'AFPC-AFREM (1997).

Après coulage, les éprouvettes ont été démoulées à 24 heures, puis plongées dans l'eau à 20 °C pendant 28 jours. Ce type de conservation est le plus favorable vis-à-vis du processus d'hydratation du ciment.

A l'issue de cette cure, les éprouvettes ϕ 16 x 32 cm de chaque composition ont été testées sur banc d'essai d'ultrason, et en compression. Ces mesures ont été faites en suivant la norme EN 196- 1.

Les caractéristiques mécaniques à 28 jours obtenues à l'issue de la cure humide sont présentées dans le tableau IV-5.

Tableau IV- 5 : Propriétés mécaniques et caractéristiques des bétons.

Béton frais		Béton durci	
Affaissement (cm)	Masse volumique (Kg/m ³)	Résistance à la Compression (Mpa)	Module D'élasticité (Gpa) 28 j
		28j	
BO : 6	2471	34,50	39
BAP ^[1] : 68	2270	30.50	39
BHP : 4	2584	58.80	44

IV.3.4 Préparation des échantillons et Extraction des disques

La nécessité d'avoir des dimensions représentatives pour identifier les phénomènes de transferts, conduit à une simulation expérimentale sur des spécimens ayant une épaisseur représentative c'est-à-dire à la peau d'un béton.

A l'issue de la cure humide 28 jours à l'eau, les éprouvettes ϕ 11 x 22 cm sont découpées à l'aide d'une lame circulaire diamantée de manière à en extraire trois disques de 50 mm d'épaisseur situé à égale distance des extrémités. Les disques issus d'une même éprouvette sont repérés par des numéros selon le niveau ou ils ont été prélevés (Figure IV-1).

Les disques sont ensuite rectifiés, et leur épaisseur est mesurée avec une précision de 0,1 mm (photos IV-1).

La surface latérale de chaque disque a été enduite de deux couches de résine époxy imperméable afin d'assurer un transfert monodirectionnel de matière traversant les disques lors des mesures de perméabilité et/ou de diffusivité, à noter que les disques servant pour la mesure de la porosité accessible à l'eau n'ont pas subit cette imperméabilisation.

[1] Dans un BAP, on mesure un étalement (> 60 cm), d'autres paramètres sont importants à qualifier un BAP tel que la stabilité qui est de l'ordre de 6.64% (< 15%).

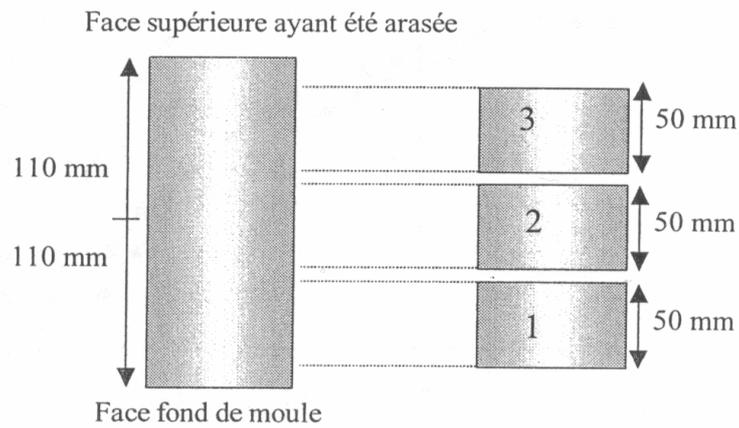


Figure IV-1 : Extraction des disques d'une éprouvette



- Béton Ordinaire

- Béton Auto-plaçant

- Béton à Haute Performance

Photos IV-1 : Disques des bétons.

Cependant, d'éventuels gradients de perméabilité des disques selon leurs niveaux d'extraction dans l'éprouvette, peuvent être mis en évidence suite à la mise en place du béton lors du coulage dans les moules cylindriques.

Les disques proches de la face « «fond de moule » (n°1) sont légèrement moins perméables. Ce fait peut s'expliquer par une compacité plus importante du béton en fond de moule. Cependant, il n'est pas observé de gradient notable du à la mise en œuvre du béton dans les moules. La perméabilité semble cependant plus homogène dans la partie médiane des éprouvettes (Picandet, 2001).

Par la suite, afin d'éviter les effets de bord modifiant la répartition des granulats, seul le disque cœur (n°2) 50 x 110 mm de l'éprouvette ϕ 11 x 22 cm est pris en compte dans cette étude.

IV.4. DESCRIPTION GENERALE DES METHODES ET DISPOSITIF DES BANCS D'ESSAIS

Les principales méthodes directes de détermination des indicateurs de durabilité généraux sont détaillées dans ce paragraphe.

Les méthodes qui vont être décrites, sont pour la plupart relatives à des essais de laboratoire conventionnels dont les conditions peuvent paraître éloignées de la réalité in situ. Cependant, ces méthodes ont l'avantage de se référer à des essais praticables par la majorité des laboratoires, dans des conditions bien définies et sur lesquels il existe un consensus à l'heure actuelle dans la communauté scientifique, notamment dans les pays européens. Ces méthodes permettent de quantifier les paramètres de manière aussi fiable, répétable et reproductible que possible avec les moyens actuellement disponibles.

IV.4.1 Porosité accessible à l'eau pour les bétons

La reconnaissance physique du béton peut s'avérer nécessaire pour des problématiques liées à la corrosion des armatures, d'évaluation des risques pathologiques ou de prédiction de la durée de vie des structures. Parmi les propriétés physiques du béton intéressantes à déterminer, la teneur en eau et la porosité apparaissent au premier plan car elles conditionnent la plupart des phénomènes physico-chimiques internes pouvant conduire à sa dégradation.

La porosité accessible à l'eau est un paramètre de premier ordre dans l'évaluation et la prévision de la durabilité. C'est en effet un indicateur de la qualité du matériau. Ce paramètre est plutôt bien corrélé avec la résistance moyenne à la compression ^[1]. De plus, sa détermination est très facile. La porosité accessible à l'eau reste toutefois un paramètre global, pas toujours suffisamment discriminant.

La méthode de caractérisation la plus utilisée est sans doute la mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente par pesée hydrostatique utilisée sur une large variété des matériaux. Elle présente l'avantage d'être largement connue et de longue date. On dispose donc d'éléments sur sa reproductibilité. Ces critères contribuent à justifier la sélection de la porosité accessible à l'eau parmi les indicateurs de durabilité. De plus, cette méthode étant certainement la plus simple parmi toutes celles permettant d'accéder aux différents indicateurs de durabilité. Compte tenu de la dimension des plus gros grains des granulats utilisés dans nos bétons, la taille de l'échantillon représentatif excède une centaine de cm³.

Le mode opératoire est brièvement décrit dans les étapes suivantes :

[1] En fait, quand la porosité diminue du fait de la diminution du rapport E/C ou de l'ajout d'ultrafines, etc..., la résistance augmente.

IV.4.1.1 Saturation sous vide

On place l'échantillon dans un dessiccateur hermétiquement fermé. A l'aide d'une pompe à vide, on procède à un dégazage jusqu'à l'on atteigne une pression constante de 25 mbars; maintenir ce vide pendant au moins 4 h. déconnecter le récipient de la pompe à vide et introduire progressivement l'eau d'immersion jusqu'à le corps soit recouvert d'environ 2 cm d'eau. Reconnecter la pompe et maintenir cette pression réduite pendant 20h+-1 h (photo IV-2).



Photo IV-2 : Saturation sous vide (Dessiccateur – Pompe à vide)

IV.4.1.2 Pesée hydrostatique

Peser le corps d'épreuve complètement immergé à l'aide d'une balance hydrostatique. On obtient ainsi la masse M_{eau} du corps d'épreuve immergé. La pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de 0,01 g de précision.

IV.4.1.3 Pesée à l'air

Extraire le corps d'épreuve de l'eau et l'essuyer rapidement et soigneusement, avec un chiffon sec pour en ôter la solution superficielle sans toutefois retirer l'eau des pores.

Peser immédiatement le corps d'épreuve dans l'air à 0,01 g près. On obtient de cette manière, la masse M_{air} du corps d'épreuve imbibé.

IV.4.1.4 Pesée à sec

Procéder à l'étuvage de l'échantillon à une température de 105 ± 5 °C jusqu'à stabilisation de la masse, c'est-à-dire lorsque deux pesées consécutives espacées de 24 heures ne diffèrent pas de plus de 0,05 %. La masse ainsi déterminé est la masse de l'éprouvette sèche M_{sec} .

On utilise la formule suivante pour calculer la porosité accessible à l'eau p :

$$P = \frac{(M_{\text{air}} - M_{\text{sec}})}{(M_{\text{air}} - M_{\text{eau}})} \quad (\text{IV} - 1)$$

La masse volumique apparente sèche est calculée par la relation suivante :

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sec}}}{V_{\text{app}}} = \frac{(M_{\text{sec}} \cdot \rho_{\text{eau}})}{(M_{\text{air}} - M_{\text{eau}})} \quad (\text{IV} - 2)$$

Il est possible également de déterminer le profil de porosité accessible à l'eau d'une éprouvette ou encore une évolution de la perte de masse en fonction du temps de séchage. Le principe du mode opératoire est déjà décrit, par contre la méthode de calcul de cet essai sont décrits selon la procédure AFPC-AFREM [AFGC, 1997].

IV.4.2 Perméabilité au gaz des bétons

IV.4.2.1 Préparation de l'échantillon

Un échantillon de béton ordinaire de ϕ 110 x 50 mm à base de matériaux locaux confectionné au laboratoire de génie civil de Tlemcen ramené au laboratoire de l'IUT Saint-Nazaire a été préparé avec un préconditionnement recommandé par l'AFPC-FREM pour mesurer la perméabilité a gaz.

L'étape de préconditionnement est essentielle pour drainer les mêmes familles de pores de toute la partie de la porosité ouverte d'un béton. Généralement, on considère que la perméabilité caractérise essentiellement le transfert d'un fluide dans la porosité capillaire interconnectée d'un béton. Il suffit donc que le préconditionnement permette le drainage de tous les pores de dimension supérieure à 10 nanomètre (c'est adire les pores capillaires) pour discriminer les bétons du point de vue de la perméabilité.

Toute fois, les résultats bibliographiques (AFGC, 1997) montrent qu'un traitement thermique de 6 jours à 50°C permet de drainer toute la porosité capillaire interconnectée d'échantillons cylindriques de bétons de 50 mm d'épaisseur et n'engendre quasiment aucuns effets secondaires sur sa microstructure ^[1].

L'objectif de ce traitement thermique est d'atteindre un état d'équilibre hydrique uniforme tout en permettant un drainage suffisant pour initier la percolation du gaz à travers l'échantillon sans modification notable de la microstructure du béton.

Finalement, une température de séchage choisi est de 60°C, le séchage est maintenu jusqu'à stabilisation de la masse (Picandet, 2001).

[1] un étuvage à une température supérieure à 20°C permet d'accélérer le drainage du réseau poreux, par contre au-delà de 80 °C à il y a risque de changement de la texture du béton tel que la microfissuration.

IV.4.2.2 Protocole de mesure

A l'issu de séchage de notre échantillon de béton, la détermination de la perméabilité intrinsèque (k_v) a été réalisée à partir de la mesure de la perméabilité à l'azote ^[1] (k_a) à l'aide d'un perméamètre à charge constante de type CEMBUREAU. Le dispositif de mesure de la perméabilité, est montré sur les photos IV-3 et comporte :

- une cellule du perméamètre
- une bouteille d'alimentation en gaz munie d'un détendeur (0-1,5 MPa)
- un régulateur (0-0,6 MPa) maintenant le niveau de pression
- un capteur de pression injectée
- un baromètre digital
- un débitmètre massique calibré.



a) Perméamètre à gaz CEMBUREAU



b) Une éprouvette et une cellule

Photos IV- 3 : Dispositif perméamètre à gaz CEMBUREAU de mesure de la perméabilité.

L'essai est réalisé dans une salle dont l'atmosphère est régulée à une température (20 ± 2)°C et (50 ± 5)% d'humidité relative, sans courant d'air au voisinage de l'appareil.

La méthode de mesure de la perméabilité au gaz consiste à appliquer une pression relative constante du gaz ΔP (différence entre la pression injectée absolue P_i et la pression atmosphérique P_{atm}) jusqu'à la stabilisation de l'écoulement du gaz à travers le matériau (régime permanent).

[2]Le gaz utilisé est de l'azote (N_2) sec, car il reste inerte vis-à-vis des constituants du béton, contrairement à l'eau.

L'échantillon préalablement recouvert d'un ruban d'aluminium autocollant sur la face latérale, est disposé dans la cellule du perméamètre en aluminium, ses deux faces planes reposent sur une plaque striée permettant une répartition homogène de la pression, la face circulaire est entourée d'un manchon en polyuréthane souple, étanche plaqué par la pression de la chambre à air torique gonflée avec une pression minimale de 7 bar et assure ainsi l'étanchéité latérale (Figure IV-2).

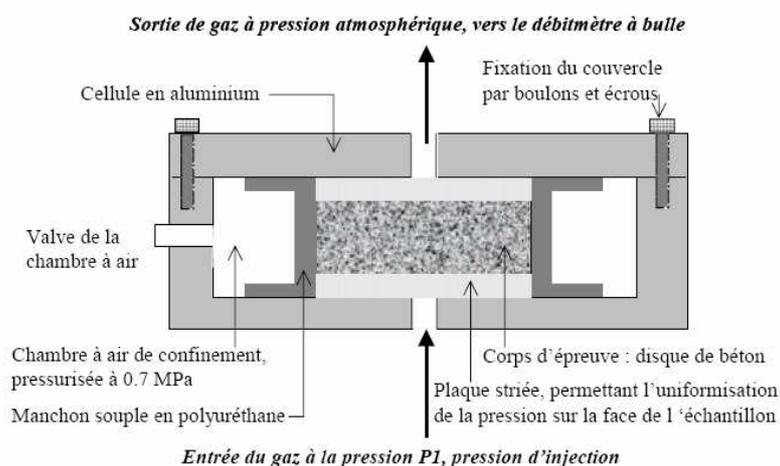


Figure IV – 2 : Schéma d'une cellule du perméamètre, vue en coupe

Le tuyau d'admission de l'azote est connecté par l'intermédiaire d'un tube en téflon qui relie la bouteille d'alimentation en gaz, munie d'un détendeur et d'un régulateur, centrée sur la partie inférieure de la cellule à l'aide de manchons étanches. Le gaz est injecté à une pression P_i (régulée par le régulateur maintenant le niveau de pression, puis mesurée par le capteur de pression). La pression atmosphérique est mesurée au cours de l'essai par un baromètre digital.

Dans ce dispositif, le débit est mesuré en amont de l'éprouvette par des débitmètres massiques (digital thermal Mass Flow Meters : MFM). Ils convertissent un débit massique en débit volumique normalisé, notamment à la pression de 0,1013 MPa et à la température de 0 °C. Ces débitmètres ont été calibrés pour différentes gammes de débits volumiques normalisés de l'azote : 10-500 ml/min, 20-1000 ml/min et 300-15000 ml/min.

Le matériel utilisé offre une précision de mesure de la perméabilité de l'ordre de 2 % (déterminée par l'adaptation de la formule du calcul d'erreur proposée par Remond (2003) citée par Choinska (2006).

La perméabilité apparente d'une éprouvette est déterminée à partir de la loi de Darcy appliquée à un écoulement laminaire d'un fluide compressible (gaz). Ainsi, la perméabilité apparente k_a (m^2), se basant sur une mesure du débit volumique en amont Q_i (m^3/s) à pression d'injection P_i (Pa), est calculée par la formule suivante :

$$K_a = \frac{Q_1 2 \mu L P_{atm}}{S(P_1^2 - P_{atm}^2)} \quad (IV - 3)$$

Q_1 : débit volumique à l'entrée (m^3/s)

μ : viscosité dynamique de l'azote à 20°C est prise égale à $1,74 \cdot 10^{-5}$ (Pa.s).

P_1 : pression d'injection (Pa)

P_{atm} : pression atmosphérique (Pa)

L : épaisseur de l'échantillon (m)

S : section de l'échantillon (m^2).

Cette perméabilité apparente a besoin d'être corrigée afin d'obtenir une perméabilité intrinsèque.

Dans le cas d'un écoulement laminaire (réponse k_a ($1/P_m$) linéaire), la correction s'effectue par l'application de la relation de Klinkenberg sur plusieurs mesures de perméabilité apparente k_a à différentes pressions différentielles. En fait, Chaque test de perméabilité comprend des mesures de débit relatives aux pressions. Un minimum de cinq pressions différentielles ont été utilisées lors de notre essai s'étageant autour des valeurs suivantes : 0,39 ; 0,33 ; 0,26 ; 0,2 et 0,15 MPa. Les pressions d'injection sont diminuées en fonction de la gamme de débits mesurés.

L'acquisition des mesures de débit et de pression en temps réel a permis de contrôler la stabilisation de l'écoulement. Dans la configuration de nos essais, un temps de 30 minutes est requis entre deux mesures, afin que l'écoulement du gaz atteigne le régime stationnaire.

Enfin la perméabilité intrinsèque k_v est déduite des mesures des perméabilités apparentes selon la relation déjà défini au paragraphe (§ III.3.2) :

$$K_a = K_v \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (IV - 4)$$

Le coefficient β est fonction de la finesse du réseau poreux et de la nature du gaz.

K_v est déterminé à partir d'une régression linéaire des différentes mesures de perméabilité apparentes effectuées pour différentes pressions d'injection selon l'inverse de la pression moyenne. Le principe de la détermination de K_v est représenté sur la figure IV-3.

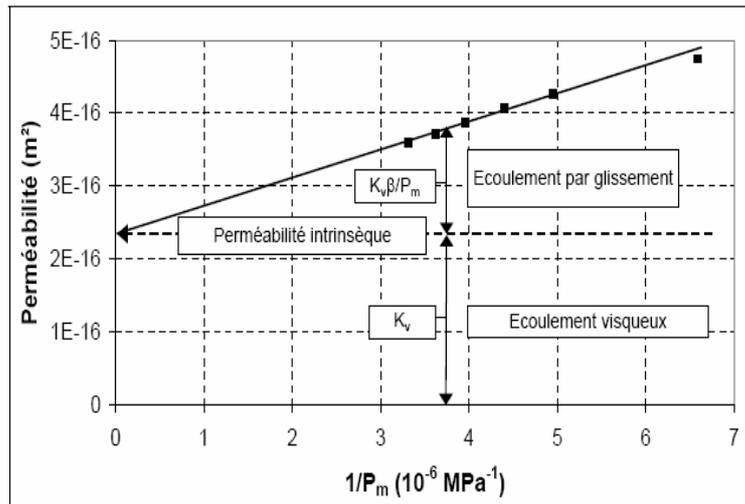


Figure IV-3 : exemple et interprétation d'un graphe $k_a = f(1/P_m)$ (Picandet, 2001)

Désormais, une précision de mesure moyenne sur au moins trois échantillons de béton ordinaire n'a pu être effectuée à cause d'impératifs de temps. Les autres bétons n'ayant pas fait l'objet d'essais de perméabilité pour pouvoir les comparer au BO; Cependant, il faut noter que la perméabilité d'un BO est toujours supérieure à celle d'un BHP.

IV.4.3 Diffusion des ions chlorure

La durabilité des ouvrages en béton armé est liée à la pénétration d'agents agressifs tels que les ions chlorures qui contribuent à la corrosion des armatures. Les ions chlorures pénètrent dans le béton selon des processus qui font intervenir la diffusion.

La diffusion est étudiée par expérimentation qui tient compte d'un ion principal dans la solution interstitielle (Cl^-) à partir d'un essai de migration sous champ électrique en régime stationnaire. Le transport de cet ion est décrit par l'équation de Nernst-Planck à l'échelle macroscopique avec des paramètres calculés à la même échelle (voir §.III.4.6.3.1).

Trois types de béton à matériaux locaux (BO, BAP, BHP) ont été soumis à l'étude de la diffusion, dont deux échantillons issus de la formulation d'un béton ordinaire (BO1 et BO2) pour la reproductibilité des essais de migration et un troisième échantillon (BO3) a été effectué au laboratoire du GeM de l'IUT de Saint-Nazaire. Dans cette optique, nous avons mené les préparations des échantillons décrites dans les paragraphes suivantes.

IV.4.3.1 Préparation des échantillons

Les trois types de bétons testés sont préalablement préparés pour l'étude de la diffusion à savoir leurs saturations sous vide selon la procédure AFPC-AFREM (AFGC, 1997). Le principe suit de très près la méthode déjà explicité au paragraphe (§ IV.4.1). Seulement cette fois ci une solution support (Djerbi, 2007) est introduite dans un dessiccateur (préalablement rincé à l'eau déminéralisée), pour la saturation du corps d'épreuve (voir figure IV-4). La

solution support est une solution basique contenant 1g/l de soude (NaOH) et 4.65g/l de potasse (KOH) préparée dans une eau déminéralisée. Cette solution support est choisie pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle typique du béton afin de limiter les effets de lixiviation.

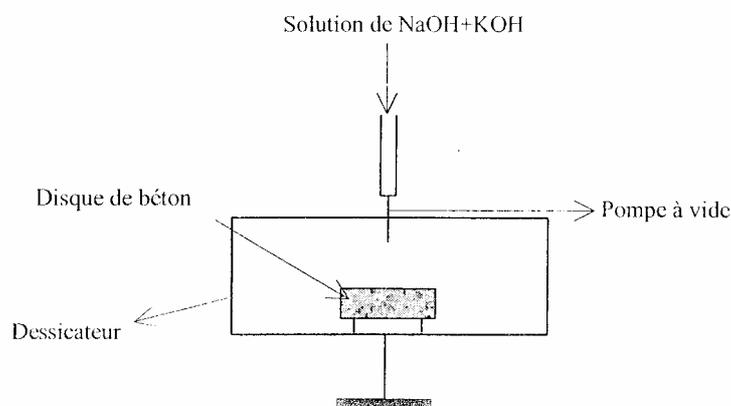


Figure IV-4 : Saturation de l'échantillon en solution basique (Djerbi, 2007)

IV.4.3.2 Dispositif expérimental et principe de l'essai

Pour réaliser des essais de diffusion sur des éprouvettes de béton au sein de notre laboratoire, on a conçu une cellule de migration originale à celle qu'a été réalisé au Laboratoire de l'école central de Nantes (Khelidj, 2004) légèrement modifié ^[1] à la cellule initié par le Laboratoire central des ponts et chaussées de Paris (Baroghel, 1994). Le montage du dispositif a été établi avec la participation du laboratoire GeM de l'IUT de Saint-Nazaire.

La cellule fabriquée est une simulation du phénomène de transfert des ions chlorure à travers un béton en condition saturée. Elle est formée de deux compartiments cylindriques en PVC et du plexiglas transparent avec une capacité de 1.82 litre approximativement. Six tiges en métal avec des écrous fixent fermement les deux conteneurs contre l'éprouvette (photo IV-4).

Le diamètre des échantillons est approximativement de 11 cm et la section offerte pour la diffusion est constante de l'ordre de 78.5 cm². Un joint en silicone marin est placé entre le tube de la cellule et la périphérie de l'éprouvette. Ce joint imperméable permet d'assurer une parfaite étanchéité de part et d'autre des deux faces latérales du corps d'épreuve. Le temps de séchage du joint est d'environ 4 heures.

[1] en fait le principe reste le même, sauf qu'au niveau des compartiments de la cellule qui ont un volume plus importants afin de respecter les conditions aux limites de l'essai.

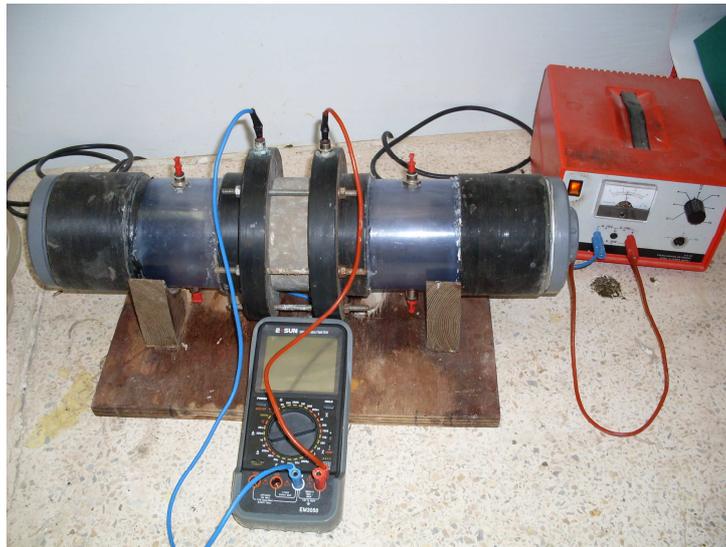
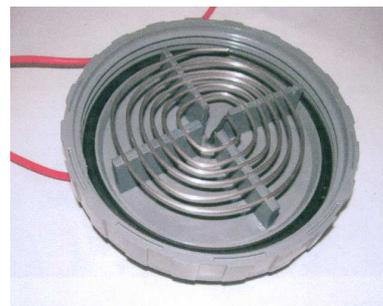


Photo IV-4 : Cellule de migration

Les deux compartiments sont remplis de solution 1g/l de NaOH et 4.65g/l de KOH, le compartiment amont contient une solution chargée en NaCl de concentration $C_{amont} = 30g/l$. La concentration en chlorures de la solution amont est choisie de telle manière qu'elle soit proche à celle de l'eau de mer. L'application du champ électrique est effectuée par l'intermédiaire de deux électrodes (photos IV-5) l'une sous forme d'un disque inoxydable (cathode) placée dans le compartiment amont, l'autre sous forme de spirale en cuivre-niobium placée dans le compartiment aval (anode). Ces électrodes sont reliées à un générateur de tension continue, dont l'électrode du compartiment amont est branchée au pôle négatif de l'alimentation et l'électrode du compartiment aval est reliée au pôle positif.



Cathode



Anode

Figure IV-5 : Electrodes d'alimentation

La tension physiquement appliquée à l'échantillon peut être assez différente de celle appliquée aux bornes de la cellule. Pour suivre complètement l'essai, la cellule est instrumentée de deux électrodes de références sous forme de tige en cuivre-niobium sont placées au plus près de l'échantillon (Figure IV-6). Ces électrodes sont ensuite reliées à un voltmètre qui nous permet de connaître la différence de potentiel au bord de l'échantillon.

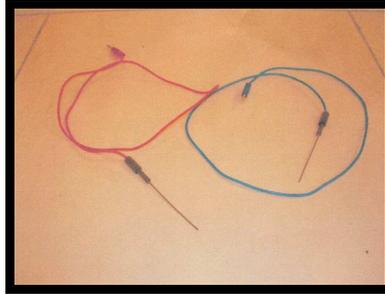


Figure IV-6 : Electrodes de références

Une tension de 12 V est appliquée entre les deux compartiments par l'intermédiaire du générateur de courant, de sorte à créer un champ électrique de 400 V/m, et à « forcer » les ions Cl^- à migrer. Pour maintenir fixe cette tension, des ajustements sont périodiquement effectués pour maintenir la tension constante au cours des essais car une variation de 1 V peut être observée.

Ce choix résulte d'un compromis entre la volonté de minimiser les phénomènes de diffusion par rapport aux phénomènes de migration, la limitation de l'échauffement des solutions par effet Joule et la durée des essais (Arsenault, 1999).

IV.4.3.3 Protocole de mesure

Les essais sont réalisés dans une salle à une température de $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ et 50 % d'humidité relative. L'essai commence lorsque le champ électrique est appliqué. Les ions chlorure vont se déplacer au sein du béton saturé à la fois par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et par migration sous l'effet du champ électrique. Afin de maintenir des conditions aux limites constantes, les compartiments amont et aval sont régulièrement vidangés, rincés et remplis de solution initiale. Une variation de la concentration amont à 5 % est respectée.

Pour la solution aval, une variation de l'ordre de 1 % de valeur nominale de la concentration est tolérée. La fréquence de renouvellement du compartiment aval est d'une fois par jour. Le coefficient de diffusion effectif est déterminé à partir de la mesure de la concentration en chlorures dans le compartiment aval par dosage de solutions prélevées à intervalle de temps régulier.

La durée de l'essai dépend du type béton testé et une fois que le régime permanent est établi. Le temps maximum est de 15 jours pour les BO et BAP ; et de plus de 20 jours pour le BHP.

i) Titration de la solution

La détermination des concentrations en chlorure est effectuée par dosage manuel en milieu acide. La solution de titration est une solution de AgNO_3 dont la concentration est de 0,05 M. Le matériel utilisé pour ces titrations se compose d'une burette de 50 ml, un bécher de 100

ml. Balance analytique permettant de peser à 0,0001 g près; microburette graduée au 1/100^{ème} de ml.

➤Préparation des solutions

Solution de nitrate d'argent (Ag NO_3) à 0.05 M : Dissoudre 8.4935 g de nitrate d'argent dans 1 litre d'eau distillée ou déminéralisée. Homogénéiser et conserver en flacon teinté;

Chromate de Potassium (KCrO_4) à 10 % : Dissoudre 10 g de Chromate de potassium dans 100 ml d'eau distillée ou déminéralisée. Homogénéiser et conserver en flacon.

➤Titration

A chaque échéance, trois prélèvements des solutions ont été effectués, lors du vidange quotidien du compartiment aval, Les prélèvements sont introduits dans des flacons en polyéthylène fermés et stockés à la température de 20 ± 5 °C avant dosage. La solution prélevée est pesée pour déterminer son volume exact.

A l'issu du prélèvement effectué de la solution chlorurée en Cl^- préalablement de couleur incolore et de concentration molaire C_{Cl^-} , (exprimé en mmol/l) on note son volume V_{pCl^-} (exprimé en ml), on ajoute 3 ou 4 gouttes de solution de chromate neutre de potassium de couleur jaunâtre servant d'indicateur de fin de réaction.

Pour doser notre solution, on commence à ajouter progressivement la solution de nitrate d'argent de couleur incolore contenant Ag^+ de concentration molaire C_{Ag} (exprimé en mmol/l). Le dosage se termine lorsque la solution à titré vire vers une couleur rouge brique (point d'équivalence), on note le volume V_{eq} (exprimé en ml) ajouté (Photos IV- 7).



Photos IV – 7 : Titration des solutions

Le calcul de concentration expérimentale en chlorures s'appuie sur l'équation suivante :

$$C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag} \cdot V_{eq}}{V_{pCl^-}} \cdot 1000 \quad (\text{mmol/l}) \quad (\text{IV-5})$$

Où C_{Cl^-} est la concentration en chlorure de la solution, V_{eq} est le volume équivalent, C_{Ag} est la concentration de nitrate d'argent et V_{pCl^-} le volume de prélèvement de la solution à doser.

Ou encore :

$$C_{Cl^-} = \frac{N_{Ag} \cdot V_{eq}}{V_{pCl^-}} \cdot 1000 \cdot M_{Cl^-} \quad (\text{mg/l}) \quad (\text{IV-6})$$

Avec : N_{Ag} : normalité du nitrate d'argent = 0.05 M,

M_{Cl^-} : masse molaire de Cl prise égale à 35.5 mol/l.

La réalisation des dosages en chlorures par la méthode de titration manuelle peut mettre en évidence des incertitudes de mesures d'autant plus grandes que les solutions à doser étaient concentrées et les volumes prélevés petits.

Pour cela, pour chacune des solutions à doser, 3 prélèvements au moins sont effectués. Le résultat de prélèvement de la solution est obtenu en effectuant la moyenne des résultats de chacun des dosages. Si l'un des échantillons présente une variation supérieure à 5 % par rapport à la valeur moyenne des 3 échantillons, de nouveaux dosages sont effectués.

Cette expérience, nous permet de déterminer J , le flux d'ions chlorures passant à travers les échantillons de béton. Connaissant J , il est ensuite possible de calculer D_{mig} , le coefficient de diffusion des ions Cl^- .

IV.4.3.4 Calcul du coefficient de diffusion

La diffusion des ions chlorures dans le béton est en régime stationnaire lorsque la vitesse de déplacement des ions devienne constante (Figure IV-5). Le coefficient de diffusion obtenu en régime permanent est calculé à partir de l'équation (III- 75) rappeler ici :

$$D_{mig} = \left(\frac{RTL}{zFE C_0} \right) J \quad (\text{IV-7})$$

Avec J : Le flux des ions chlorures ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)

z : Valence de l'ion chlore égale à 1

E : Champs électrique mesuré (12 ± 1) V

L : Epaisseur de l'échantillon $0,48 \pm 0,02$ m

C_0 : La concentration du compartiment amont ($0,513$ mol/m³)

D_{mig} : le coefficient de diffusion de l'espèce ionique

F la constante de Faraday (96480 J/V.mol)

R la constante des gaz parfaits ($8,314$ J/(mol.K)),

T la température thermodynamique ($293,15 \pm 2$) K

Le flux des ions chlorures est calculé à partir de l'équation (IV- 8) :

$$J = \frac{(\Delta c)V}{St} \quad (IV-8)$$

Avec, (Δc) : La différence de concentration dans le compartiment aval (mol/m³) pendant un temps t (s).

V : Le volume du compartiment aval ($1.82 \cdot 10^{-3}$ m³)

S : La section de l'échantillon ($78.5 \cdot 10^{-4}$ m²)

La figure IV-5 présente l'évolution de la concentration cumulée de la solution du compartiment aval en fonction du temps. Cette courbe présente généralement deux parties :

➤ Le régime non stationnaire comporte deux zones une phase d'initiation ou l'évolution de la concentration est très lente, et une phase de transition ou l'évolution de la concentration en fonction du temps est plus rapide mais croit de façon non linéaire,

➤ Le régime stationnaire ou l'évolution de la concentration est linéaire. C'est cette partie de la courbe qui est utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion.

L'intersection de la droite obtenue en régime stationnaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard T_{mig} . Ce dernier dépend de l'isotherme d'interaction et de la porosité du béton.

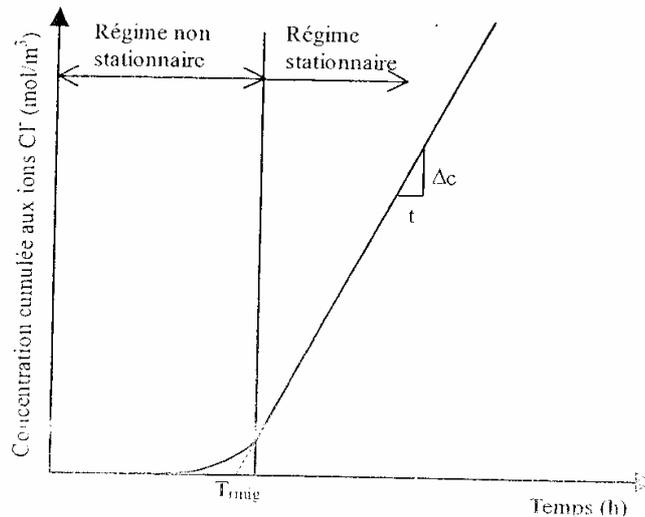


Figure IV -5 : Variation de la concentration aux ions Cl^- dans le compartiment aval en fonction du temps (Djerbi, 2007).

IV.4.4 Les essais d'interactions chlorures/matrice

L'objectif de ce mémoire n'est pas de déterminer de façon rapide les interactions qui peuvent exister entre le matériau béton et l'espèce diffusante étudiée. Cependant, afin de pouvoir convenablement analyser les essais de migration, les interactions doivent être quantifiées.

Les essais d'isotherme d'interaction ont été effectués sur des broyats issus d'un béton ordinaire suivant la méthode de L. Tang et L.O. Nilsson (1993).

La démarche adoptée sera tout d'abord explicitée, puis quelques résultats seront présentés par la suite en dernier chapitre.

IV.4.4.1 Principe de l'essai

Cette méthode consiste à immerger une quantité de matériau dans une solution de chlorures avec une concentration déterminée. Des prélèvements sont effectués jusqu'à obtention de l'équilibre (quand la concentration de la solution en $[\text{Cl}^-]$ est devenue constante avec le temps). Dès que l'équilibre s'établit, on analyse la solution par titration potentiométrique. La concentration des ions chlorures fixés est déterminée en faisant la différence entre la concentration initiale et celle obtenue à l'équilibre dans le matériau saturé (photo IV-8).

Cependant deux hypothèses peuvent être énoncées pour cet essai :

A l'équilibre la concentration en chlorures libres dans le matériau est égale à la concentration en chlorures dans la solution saline.

La diminution de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion est seulement le résultat de l'interaction chlorure/matrice.



Photo IV – 8 : l'essai d'isotherme

IV.4.4.2 Préparation des matériaux

La zone centrale des disques de 5 cm est broyée à l'aide d'un concasseur en diminuant au fur et à mesure la dimension des grains. Les grains ne doivent pas être trop gros afin de réduire le temps d'expérimentation. Quant à la limite inférieure, il s'agit d'un compromis entre la représentativité de l'échantillon et la qualité des prélèvements de solution qui sont perturbés par la présence de trop de suspension. Le tamisage a été effectué dans l'eau, la dimension des grains de poudres est comprise entre 0,25 et 2 mm (photo IV-9). Les broyats sont ensuite séchés à l'étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse.

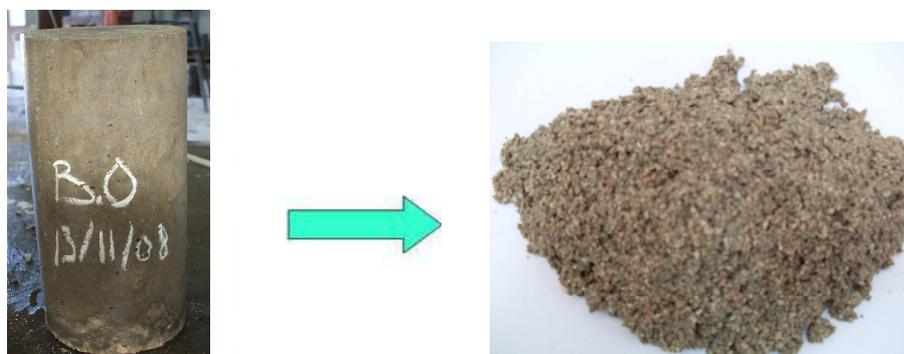


Photo IV - 9 : Préparation des broyats de l'essai d'isotherme

IV.4.4.3 Préparation des solutions

Les poudres homogénéisées sont alors divisées en six échantillons de masse 100 g dans des récipients en verre étiquetés et pesés.

On ajoute 400 ml de solution support préalablement préparée contenant 1g/l de NaOH et 4.65g/l de KOH avec de l'eau distillée dans chaque récipient.

Les concentrations C_0 testées sont : 0,05 M ; 0,25 M ; 0,5 M ; 1M ; 1,5 M ; 2 M.

Après homogénéisation par agitation, Les récipients sont placés à la température ambiante pendant deux mois en attente de l'équilibre.

Les couvercles des récipients ont été hermétiquement fermés pour éviter l'évaporation d'eau. Les récipients ont été pesés régulièrement afin de s'assurer qu'il n'y avait pas d'évaporation.

IV.4.4.4 Dosage des chlorures

A l'obtention de l'équilibre chimique, le dosage des solutions permet de connaître la nouvelle concentration et d'en déduire par différence la concentration en chlorures fixés. On effectue leur dosage par précipitation à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à 0,01 M (voir paragraphe IV.4.9). La mesure est faite par titration manuelle.

La masse d'ions chlorures fixés c_b par unité de masse solide de matériau est donnée par l'équation (IV-5) (Tang, 1993) :

$$c_b = \frac{35,453 V (c_0 - c_f)}{M} \quad (IV-9)$$

avec : c_0 : la concentration initiale en chlorure de la solution d'immersion (mol/l)

c_f : la concentration obtenue à l'équilibre (mol/l)

V : le volume de solution (ml)

M : la masse sèche d'échantillon (g)

L'isotherme d'interaction obtenue à partir de ces différentes concentrations a ensuite permis de déterminer des paramètres α et β de l'expression de l'isotherme de Freundlich :

$$c_b = \alpha c_f^{\beta} \quad (IV-10)$$

La description des moyens offerts pour réaliser les essais expérimentaux ayant été faite, le paragraphe suivant présente le plan d'expérience établi à l'occasion de cette étude.

IV.4.5 Protocole d'essai

Pour chacun des trois bétons étudiés, BO, BAP, BHP, 7 éprouvettes Ø 16x32 cm ont été confectionnées pour la détermination des propriétés physiques et mécaniques, et 13 éprouvettes Ø 11x22 cm ont été confectionnées pour les essais de durabilité.

Après, démoulage à 24 heures et Conservation dans l'eau à 20°C; les mesures de paramètres de transfert exposés précédemment sont donc déterminés selon le plan exposé dans le tableau (IV-6) :

Tableau IV- 6 : Présentation de l'utilisation des éprouvettes dans l'élaboration des résultats expérimentaux.

Essais réalisés	Bétons étudiés			Echéances (j)	Référence
	BO	BAP	BHP		
Compression Ø 16x32 cm	3	3	1	28	NORME EN-206
Porosité accessible à l'eau Ø11x5cm	3	3	3	28	AFPC-AFREM (1997)
Perméabilité aux gaz Ø 11x5 cm	1			40	AFPC-AFREM (1997)
Cellule de migration Ø 11x5 cm	3	1	1	40	AFPC-AFREM (1997)
Isotherme d'interaction Ø 11x22 cm	1			28	AFPC-AFREM (1997)

La méthode du plan d'expérience répond à certains objectifs, différents essais en laboratoire ont été entrepris selon des conditions recommandées des échantillons étudiés, puisqu'elles jouent un rôle primordial, Afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions d'exposition des structures existantes.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des essais menés dans le cadre de l'étude de la performance des bétons à matériaux locaux s'appuyant sur des grandeurs mesurables, retenues pour leur signification physique. Dans les paramètres nécessaires à la prédiction de la durabilité, les indicateurs de durabilité cités au début de cette partie.

Les résultats obtenus sont présentés et analysés selon l'organisation suivante :

- En première phase, nous décrivons tout d'abord les résultats obtenus pour la porosité ouverte de nos bétons, à partir des évolutions de la perte de masse en fonction du temps.
- La perméabilité au gaz d'un béton ordinaire est discutée en seconde phase.
- La troisième phase de ce chapitre concerne la discussion des résultats de migration des ions chlorure à travers les différents bétons cités en chapitre IV.
- Une dernière phase est consacrée aux résultats de l'isotherme d'interactions des chlorures déterminées à partir de l'immersion des bétons.

Il convient de préciser que pour la reproductibilité des essais trois échantillons de chaque béton ont été testés pour les différents essais présentés précédemment; néanmoins, les impératifs de temps, l'étude de la perméabilité au gaz a été est donc limitée, expérimentalement, à un seul matériau BO. Aussi on a été amené à faire un seul essai sur les interactions des chlorures-matrice cimentaire d'un béton BO; et enfin deux échantillons des bétons BAP et BHP ont été testés en essai de migration.

Dans le but de la validation de nos essais, nos résultats sont confrontés, lorsque cela est possible, à des résultats expérimentaux de la littérature.

V. 2 EVALUATION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU

La connaissance de la structure poreuse et notamment de la porosité ouverte d'un béton est tout à fait pertinente pour traduire la résistance d'un matériau cimentaire à la diffusion des ions chlorures. Il apparaît alors intéressant dans cette étude de conserver une mesure de porosité à l'eau, simple à obtenir, qui servira de « garde fou » afin de s'assurer, par exemple, de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif calculé. En outre, la porosité pilote partiellement d'autres indicateurs et joue un rôle essentiel si l'on souhaite caractériser la durabilité.

La porosité accessible à l'eau reste la méthode la plus préconisée (AFGC, 1997). Il ressort que l'accessibilité dépend prioritairement de la porosité du matériau.

Les tests de mesure ont été effectués sur la moyenne de 3 échantillons des trois bétons BO, BAP, BHP décrits précédemment (chapitre IV). Les différents résultats de calcul de la porosité accessible à l'eau ainsi que la masse volumique apparente sèche des échantillons sont présentés dans le Tableau V-1 :

Tableau V-1 : Porosité accessible à l'eau des trois bétons.

Echantillons	BAP	BO	BHP
Rapport E/C	0,5	0,5	0,4
Résistance à la compression à 28 j (Mpa)	30,50	34.50	58,8
Masse volumique apparente sèche (kg/m ³)	2237	2383	2490
Porosité accessible à l'eau (%)	16,71	15,16	12,29

Si nous prenons en compte l'effet de la porosité sur l'évolution de la résistance du matériau alors nous observons que le BHP est de manière générale moins poreux que les bétons ordinaires. Concernant la relation entre la résistance en compression du béton et sa porosité, il ressort que la porosité accessible à l'eau apparait comme un paramètre assez peu discriminant pour les trois formulations de béton, la porosité décroît de façon marquée lorsque l'on passe d'un béton ordinaire BO à un béton à haute performance BHP.

L'ensemble des travaux présenté en littérature montre que la résistance en compression est essentiellement liée à la porosité globale du matériau.

Par ailleurs, notre initiative de confectionner au sein de notre laboratoire, un BHP fondé sur la réduction de la quantité d'eau nécessaire pour gâcher le ciment (E/C=0.4) avec l'ajout de la fumée de silice qui permet également d'augmenter la compacité des ciments (le but étant d'avoir une fraction volumique solide maximale). Dans ces conditions, la résistance à la compression a passé de 34.50 MPa pour le béton courant à 58.8 MPa. Ce qui a été constaté aussi, sur les valeurs de porosités en passant respectivement de 15.16 % à 12.29 %, ce qui traduit en quelque sorte la bonne durabilité des BHP. La corrélation entre la porosité accessible à l'eau et la résistance à la compression peut être illustrée comme représenté en figure V-1.

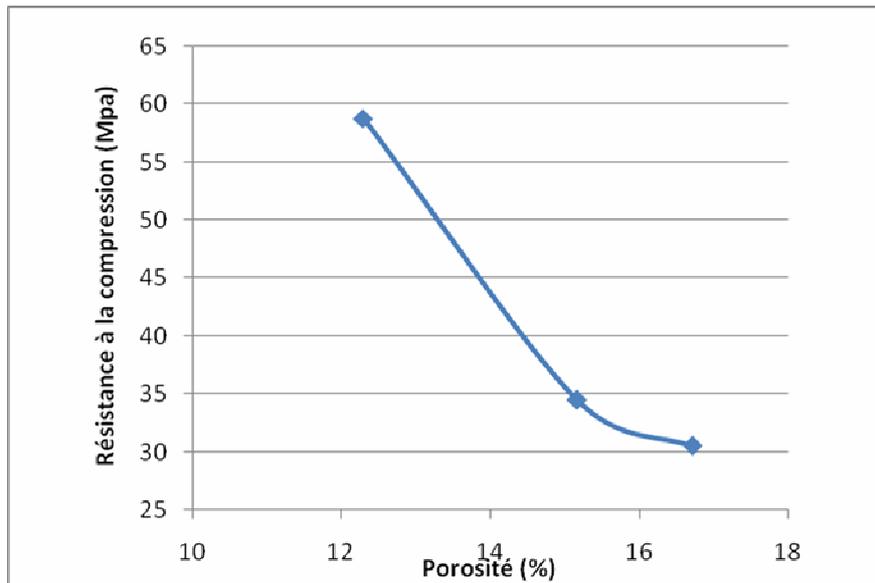


Figure V-1 : Corrélation porosité accessible à l'eau et résistance à la compression.

On remarque aussi que le BAP de porosité de l'ordre de 16.71 %, se classe systématiquement en valeur extrême par rapport aux autres bétons, laissant ainsi transparaître une certaine forme de déterminisme. Cela est du peut être aux bulles d'air et des granulats ($D_{max} \leq 15 \text{ mm}$) qui ont une influence notable sur sa porosité, ce qui est visible en examinant l'échantillon étudié montré en photo V-1.



Photo V-1 : Echantillon BAP.

La cinétique de séchage est d'autant plus rapide que la température est élevée. La température joue un rôle habituel d'accélérateur de cinétique. Les résultats des porosités des deux types de bétons BO et BAP mesurées en pratiquant un séchage à une température de 105°C sont très voisines, la porosité du BHP à la même température est nettement petite par rapport aux premiers bétons.

Les séchages tels que recommandés par l'AFGC ont permis de drainer l'eau dans les BO et BAP assez rapidement, car l'équilibre semble être atteint après une durée de vingt jours, et les BHP après une trentaine de jours. L'écart de la distribution des résultats est très minime pour les trois échantillons de chaque type de béton.

La variation de la perte de masse en fonction du temps de séchage des bétons est représentée en figure V-2. Les points reportés sur les graphiques sont les moyennes obtenues pour 3 échantillons testés pour chaque type de béton.

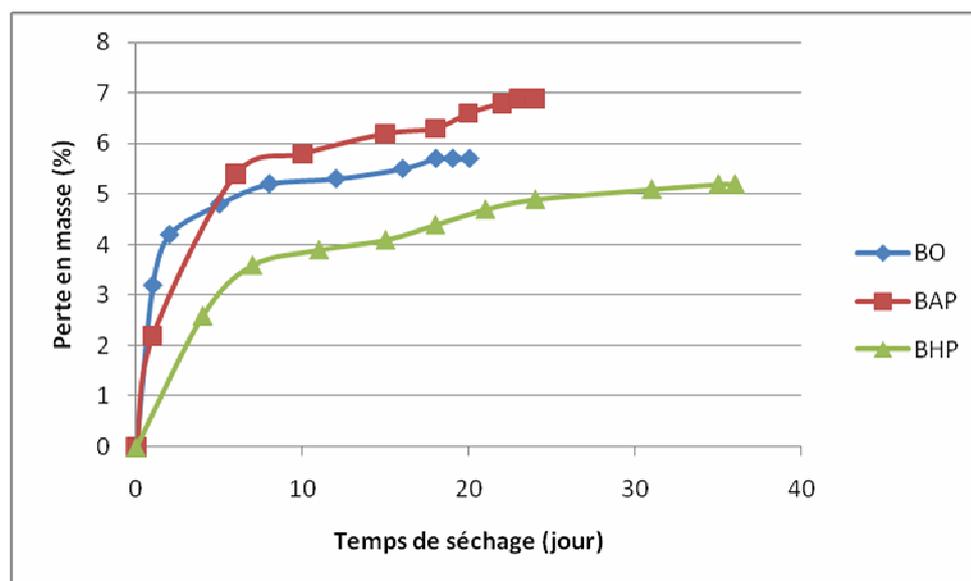


Figure V-2: Perte en masse en fonction de la durée de séchage à 105°C.

Le BO et le BAP perdent de l'eau en plus grande quantité car leurs porosités sont plus importantes : respectivement 15.16 % et 16.71 % contre 12.29 % pour le BHP. De plus, la cinétique de perte de masse initiale est plus rapide pour le BO et le BAP car les pores de ces bétons présentent certainement des tailles plus importantes.

Dans le cas du BHP, la quantité de fumée de silice remplit les pores, cela se traduit par une diminution de porosité conduisant à une réduction de la perte de masse.

Pour les spécifications proposées pour la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures induite par les chlorures, en fonction du type d'environnement et de la durée de vie exigée donnée dans le tableau II-6 (voir § II-4.3.3). Les résultats obtenus montrent que le BHP présente une porosité < 13 % ce qui correspond à une durée comprise entre 50 et 100 ans, mais la mesure seule de la porosité n'est pas suffisante pour discriminer des bétons, il faut absolument accompagner cet essai d'une mesure de la perméabilité et d'une diffusivité (voir recommandation AFGC) (Baroghel et col, 2005).

V.3 DETERMINATION DE LA PERMEABILITE INTRINSEQUE

La perméabilité d'un béton est, pour de nombreuses applications une caractéristique essentielle d'étude de la durabilité d'un matériau. Pour la mesurer, différentes méthodes ayant recours à un fluide percolant liquide ou gazeux existent. Comme elle est en règle générale faible (inférieure à $10^{-15}m^2$), les mesures directes de perméabilité à l'eau sont délicates à mener, et exigent notamment un temps de mise en œuvre important pour atteindre un régime d'écoulement permanent. Les mesures de perméabilité utilisant un gaz comme fluide de percolation sont par contre, plus rapides et plus souples dans leur mise en œuvre et permettent diverses configurations d'essais.

Cependant, la mesure de la perméabilité apparente comprise entre 10^{-18} et $10^{-15} m^2$ d'un béton, constitue l'essentiel des mesures. C'est le cas normal d'utilisation d'un perméamètre à charge constante de type CEMBUREAU tel qu'il est envisagé dans les différentes recommandations avec un écoulement visqueux auquel se superpose un effet de glissement.

A cet effet, et à l'issue du préconditionnement recommandée, les mesures de perméabilité au gaz ont été effectuées sur l'échantillon de béton ordinaire, à l'aide d'un perméamètre disposant d'une gamme de pressions absolues allant de 1 à 6.10^5 Pa (1 à 6 bar).

Cependant, si l'on souhaite déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, c'est-à-dire une perméabilité indépendante de la pression de gaz, il est nécessaire de réaliser des mesures à quatre ou cinq pressions différentes comme le préconise l'AFGC (Baroghel et col., 2000).

Ainsi, cinq valeurs de pression d'injection ont été réalisées sur l'échantillon, en procédant par ordre décroissant pendant deux heures d'essai. A l'aide d'un débitmètre, le débit massique est enregistré automatiquement par une acquisition informatisé en (mV). La conversion en débit volumiques est donnée par la formule suivante :

$$Q = [(4,023 \times V) - 320,713] \times \left(\frac{0,000001}{60} \right) \quad (V- 1)$$

Les résultats sont récapitulés dans le tableau (V-2) suivant :

Tableau V-2 : Conversion des débits massiques en débits volumiques.

Voltage (mV)	débit (ml/min)	débit (m ³ /s)
79,942	31,2156666	5,2026E-07
78,554	25,1052742	4,1842E-07
76,97	18,132031	3,022E-07
75,832	13,1222136	2,187E-07

74,792	8,5438216	1,424E-07
--------	-----------	-----------

Après conversion, on peut déterminer les perméabilités apparentes correspondantes, dont elles sont présentées dans le tableau (V-3).

Tableau V-3 : Récapitulatif des résultats des perméabilités apparentes en fonction de l'inverse pression moyenne et la perméabilité intrinsèque.

	P.rel (mbar)	Q (m ³ /s)	k _a (m ²)	1/P _m	k _{int} (m ²)	Coeff	β (Pa)
P 1	3951	5,2026E-07	4,4929E-17	3,3261E-06			
P 2	3373	4,1842E-07	4,6827E-17	3,6799E-06			
P3	2660	3,022E-07	4,9362E-17	4,2355E-06			
P4	2086	2,187E-07	5,1857E-17	4,8216E-06			
P5	1504	1,424E-07	5,4472E-17	5,6085E-06	3,1377E-17	0,99627313	3,1752E+16

Le calcul de la perméabilité intrinsèque s'effectue en appliquant la méthode de klinkenberg. Ainsi, à partir d'un tracé de la courbe $k_a = f(1/P_m)$ on détermine la perméabilité intrinsèque, comme étant l'intersection de la droite linéaire avec l'axe des ordonnées (voir figure V-3) :

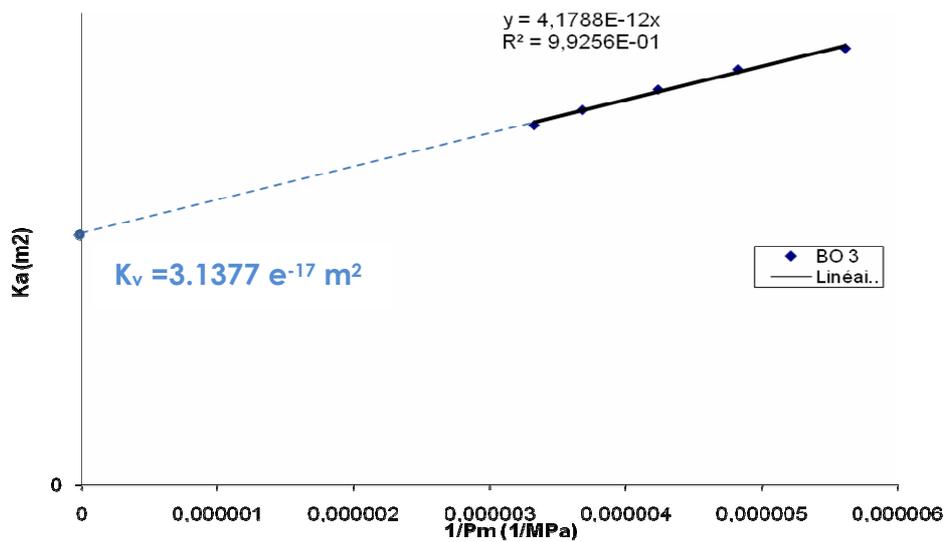


Figure V-3 : Graphe représentant la perméabilité $K_a = f(1/P_m)$

Le résultat des mesures est compatible avec la loi d'évolution de la perméabilité proportionnelle à l'inverse des pressions moyennes.

La majorité des perméabilités des bétons ordinaires étudiés et présentés dans la littérature s'étalent sur une plage située entre 10^{-18} m² et 10^{-17} m². Ainsi, le résultat obtenu de notre béton BO3, $K_v = 3.13 \cdot 10^{-17}$ illustre une bonne concordance.

Cette valeur demeure néanmoins conforme à celles obtenues par plusieurs auteurs qui ont utilisés le même dispositif d'essai au laboratoire GeM de l'IUT de Saint-Nazaire, notamment qui ont travaillé sur la perméabilité des bétons aux gaz à savoir : V. Picandet (2001) et Djerbi (2007) qui ont utilisé un béton ordinaire nommé BO45 de rapport E/C= 0.49 et de résistance à 28 jours 45.5 Mpa, ont trouvé respectivement une perméabilité intrinsèque de $1.8 \cdot 10^{-17}$ m² et $2.2 \cdot 10^{-17}$ m², aussi plusieurs essais menés par Choinska (2006) sur un béton BO25 de rapport E/C=0.6 et de résistance mécanique à 28 jours 26 Mpa a abouti sur une plage de perméabilité se situant entre $6 \cdot 10^{-17}$ et $12 \cdot 10^{-17}$ m².

Etant donné que la perméabilité du béton est contrôlée par les propriétés de sa microstructure, celle ci dépend pour l'essentiel de la connectivité de la structure poreuse, tandis que la résistance en compression est essentiellement liée à la porosité globale du matériau.

A ce point, il est important de constater que la perméabilité d'un béton ordinaire à une relation avec la résistance mécanique; Cette constatation se retrouve lorsque l'on compare les résultats des auteurs cités précédemment avec celui de notre béton. En fait, le BO3 étudié à une résistance en compression de 34.50 Mpa avec une perméabilité de $3.13 \cdot 10^{-17}$ m² ce qui le met entre les deux bétons déjà cités (voir tableau V-4).

Tableau V-4 : Comparaison des perméabilités intrinsèques pour un béton ordinaire

Echantillons	BO25 (Choinska, 2006)	BO3	BO45 (Picandet, 2001)
Rapport E/C	0,6	0,5	0,49
Résistance à la compression à 28 j (Mpa)	26	34,50	45,5
Perméabilité intrinsèque moyenne (10^{-17} m ²)	9	3.13	2

Aussi, on voit que les bétons de faible rapport E/C offrent bien sûr une plus faible perméabilité que les bétons de rapport E/C élevé. La perméabilité est fortement influencée

par la présence de pores capillaires. Les bétons ayant un rapport E/C faible offrent une porosité plus raffinée et moins étalée, d'où une perméabilité plus faible.

Ensuite, afin de caractériser l'évolution de la perméabilité avec la résistance en compression, cette analyse montre bien qu'avec l'augmentation la perméabilité, la résistance mécanique diminue.

Par ailleurs, Abbas et col. (2000) ont démontré expérimentalement que les relations empiriques, qui ont pu être établies par d'autres chercheurs pour certains bétons entre la perméabilité et la résistance mécanique, ne peuvent pas être généralisées.

Cependant, la perméabilité du béton BO3 étudié est supposée supérieure à celle d'un béton d'ouvrage pour deux raisons. La première raison concerne le taux de saturation, qui est plus élevée dans un béton d'ouvrage. La deuxième est liée au processus expérimental du séchage qui peut entraîner un endommagement par effets thermiques Baroghel (1994) et Hearn (1999).

Néanmoins, l'échantillon de béton considéré dans cette étude à un taux de saturation presque nulle, ainsi que le même endommagement de séchage. Etant donné que nous nous intéressons plus particulièrement à la perméabilité intrinsèque, plutôt qu'à sa valeur absolue, la perméabilité de ce béton est considérée pour une valeur de référence dans l'analyse des résultats présentés par la suite.

Enfin, la perméabilité caractérise essentiellement la capacité de transfert dans la porosité capillaire (dimension supérieure à 10 nm) interconnectée d'un béton à traversé par des fluides sous un gradient de pression. Bien que la perméabilité d'un milieu poreux dépend fortement de sa porosité, d'autres paramètres du réseau poreux l'influencent également. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer : la connectivité, la tortuosité, ainsi que la constrictivité du réseau poreux liée à la taille des pores (Choinska, 2006).

On constate par ailleurs, que l'essai du perméamètre CEMBUREAU répond bien au besoin d'un résultat rapide pour qualifier un béton et pouvoir ainsi l'utiliser pour un ouvrage donné. Seulement le béton étudié doit respecter le critère de traitement thermique avant l'essai de perméabilité.

Cependant la perméabilité ne permet pas plus que la porosité du béton d'expliquer à elle seule les performances des bétons, particulièrement en environnement agressif tel un milieu chloridrique. Comme le montre le paragraphe suivant, une étude plus poussée menée sur la détermination d'un coefficient de diffusion fournit des informations fiables sur la durabilité et performance du matériau béton.

V. 5 ETUDE DE LA DIFFUSION DES IONS CHLORURES DANS LES BETONS

Tout comme la perméabilité, la diffusion est liée à la structure poreuse des bétons. Pour mieux comprendre le phénomène de diffusion, nous proposons dans ce paragraphe une prédiction du coefficient de diffusion effectif qui régit le déplacement physique des ions chlorure dans la solution interstitielle. Et d'étudier Les interactions physico-chimiques qui se créent entre les ions chlorures et la matrice cimentaire.

V.5.1 Evaluation du coefficient de diffusion des ions chlorure

L'essai de migration en milieu saturé sous champ électrique permet d'évaluer la diffusivité D_{mig} des chlorures dans le béton. Le coefficient de diffusion est calculé dans la zone où la concentration en chlorures du compartiment aval augmente linéairement en fonction du temps (régime permanent). Ceci permet d'éliminer en outre l'influence sur le coefficient de diffusion des interactions des chlorures avec la matrice ciment.

L'évolution de la concentration de la quantité de chlorures arrivant au compartiment anodique en fonction du temps est déterminée par dosage titrimétrique, la pente de la droite de cette variation avec le temps permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif D_{mig} correspondant à chaque type de béton testé, le temps de retard T_{mig} correspond à l'abscisse de l'asymptote linéaire tracée sur la phase de régime permanent.

La figure V- 4 illustre les résultats obtenus pour les trois bétons à matériaux locaux testés. Chaque courbe présente deux régimes :

Le premier est un régime non stationnaire qui est défini par une variation non linéaire, la durée de ce dernier dépend de la nature du béton.

Le second est le régime stationnaire pour lequel le flux des ions chlorures devient constant.

A noter que le régime permanent a été considéré comme atteint pour un BO et BAP (respectivement pour un BHP) après environ 50 heures (respectivement 100 heures) d'essai, temps à partir de lequel les variations sur les points de calcul du flux sont inférieures à 5 %.

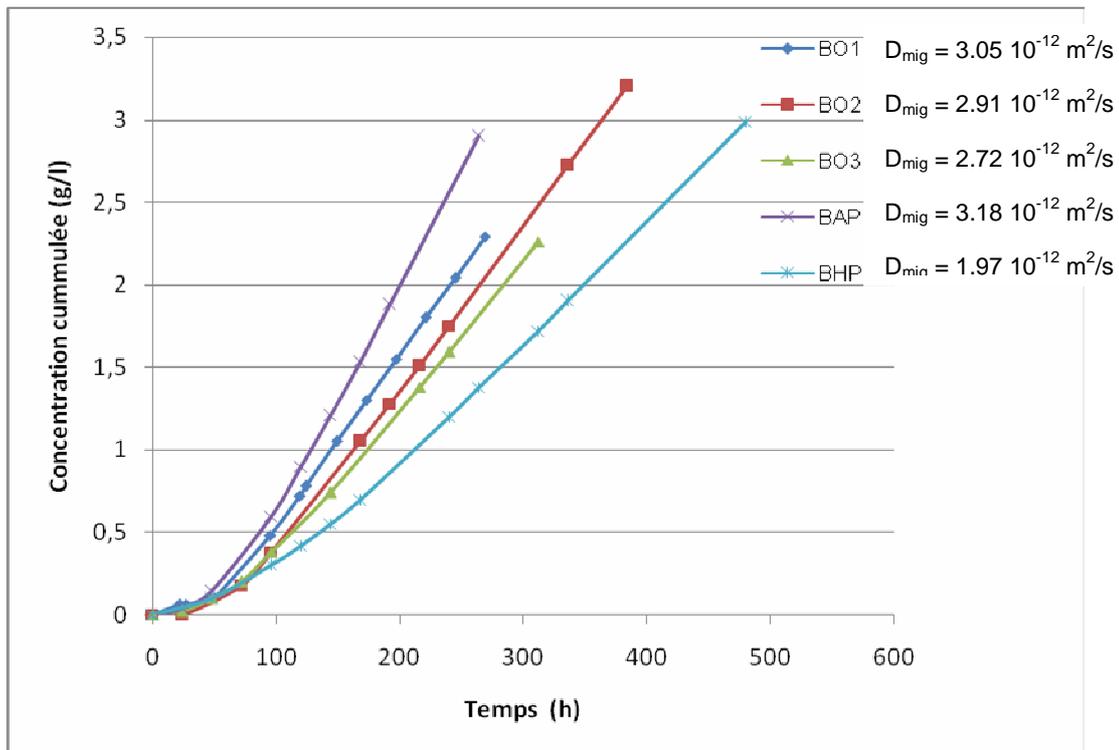


Figure V- 4 : Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton (BO,BAP,BHP).

Les valeurs des coefficients de diffusion mesurés, ainsi que les temps de retard sont reportées dans le tableau V-5.

Tableau V – 5 : Comparaison entre les paramètres physiques des échantillons de bétons.

Echantillons bétons	BO1	BO2	BO3	BAP	BHP
$D_{mig} 10^{-12} (m^2/s)$	3.05	2.91	2.72	3.18	1.97
	$D_{mig} \text{ moyen} = 2.89^{[1]}$				
$T_{mig} (h)$	57.75	55.35	54.19	51.40	69.2
	$T_{mig} \text{ moyen} = 55.76$				

[1] dans ce qui va suivre quand on parle d'un résultat de béton ordinaire on parle de sa valeur moyenne.

V.5.1.1 Validation du banc d'essai

Afin de valider notre banc d'essai conçu au sein de notre laboratoire, la mise au point et le protocole de mesure s'est appuyée sur une campagne d'essai de diffusion sur trois échantillons issu d'une même formulation de béton courant (BO1,BO2,BO3).

En fait, pour la reproductibilité des essais les bétons BO1 et BO2 ont subi des tests de diffusion avec notre cellule de migration. Dans le cadre de l'étude comparative, la mesure du coefficient de diffusion du béton BO3 au laboratoire GeM de l'IUT de Saint-Nazaire.

Pour ces expériences, les courbes de l'évolution de concentration des chlorures en fonction du temps (voir figure V-5), montrent une bonne reproductibilité des résultats obtenues entre les deux bancs d'essais sur les éprouvettes testées.

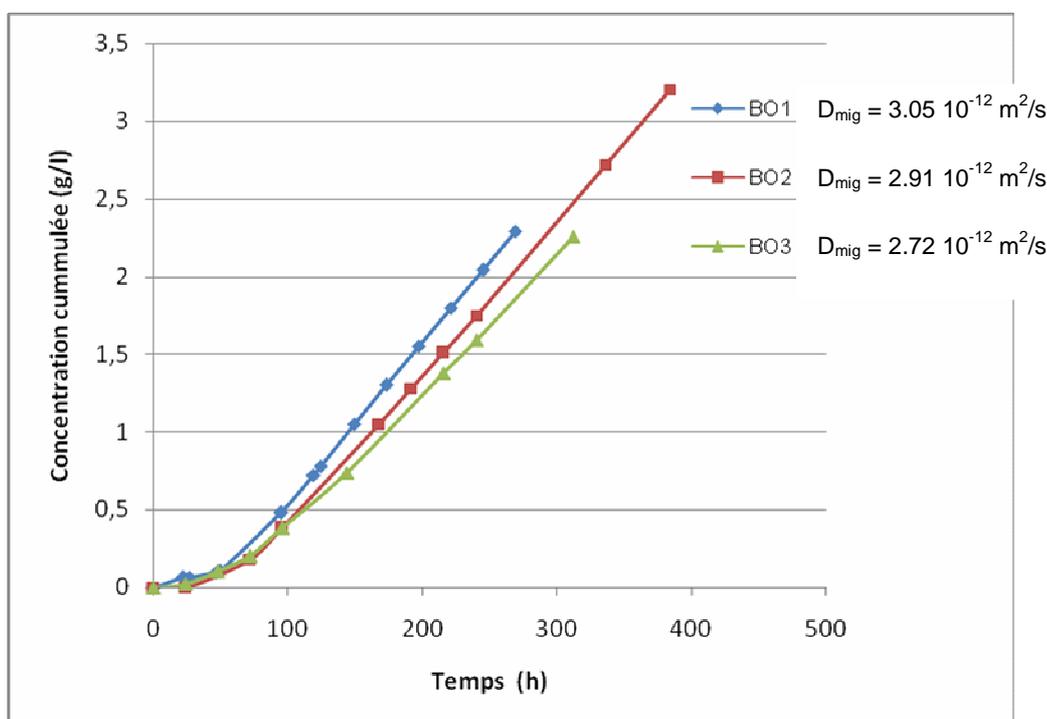


Figure V- 5 : Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois échantillons de béton ordinaire.

Les coefficients de diffusion calculés sur les deux bétons ordinaires BO1 et BO2 sont assez proches et suivent la même tendance que la valeur expérimentale déterminer pour le BO3.

La dispersion des résultats (inférieure à 7 %) n'est pas très importante entre les deux échantillons (BO1, BO2) testés au sein de notre laboratoire et l'échantillon BO3 testé au

laboratoire GeM de l'IUT de Saint-Nazaire, cette concordance tend à valider notre banc d'essai.

D'autre part, la comparaison des résultats d'essai avec celles obtenus par d'autres équipes de recherche reste très difficile [1], Néanmoins, les valeurs des coefficients de diffusion calculées sur les bétons semblent dans un bon ordre de grandeur selon le projet de norme établi par Baroghel et col. (2004) ($1.35 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), et selon les résultats publiés par Djerbi et col. (2007) ($1.92 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

V.5.1.2 Influence de la nature du béton sur la diffusion

Dans le cadre de l'étude comparative de la durabilité des bétons, deux autres essais de diffusion ont portés sur un béton auto-plaçant (BAP) et un béton à haute performance (BHP).

La figure V-6 présente l'évolution de la concentration cumulée des ions chlorures en fonction du temps pour les trois types de béton.

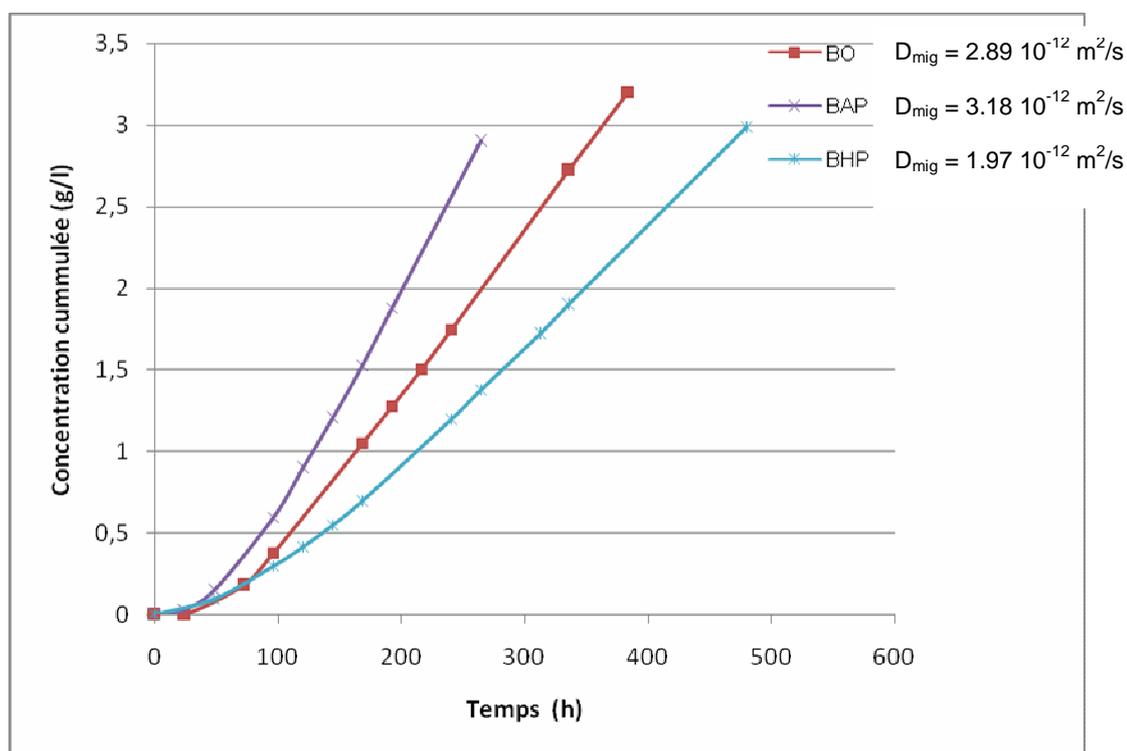


Figure V- 6 : Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de bétons.

On constate que le flux des ions chlorures est plus important du BAP et BO que pour le BHP. A noter qu'on a obtenu respectivement pour le BAP et le BHP, des variations de l'ordre de 9 % et 30 % par rapport aux essais réalisés sur un béton ordinaire. Pour les temps de retards, ces écarts sont limités à une variation relative de 10 %.

[1] Ceci est du aux différences dans les matériaux utilisés (ciment, agrégats,..) les proportions de mélange, le mode de cure, la préparation des éprouvettes, les concentrations des solutions chimiques et les méthodes d'essais.

A noter que les temps de retard déterminés à partir des essais de migrations ne sont dus qu'à la vitesse de diffusion et aux interactions chimiques connues.

Il découle de ces résultats plusieurs conséquences qui nous paraissent essentielles à prendre en compte pour interpréter correctement les essais de migration.

V.5.1.2.1 Influence de la résistance à la compression et de la porosité

La diffusivité effective des chlorures diminue en fonction de la diminution de la résistance à la compression du béton. Pour les trois bétons étudiés, elle va de $3.18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le béton BAP à $1.97 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le BHP.

Il a également été observé que la diffusivité est une fonction décroissante de la porosité accessible à l'eau du béton (figure V-7), pour l'ensemble de la gamme des matériaux testés. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la porosité accessible à l'eau et résistance à la compression sont deux paramètres très bien corrélés entre eux (voir §V.2).

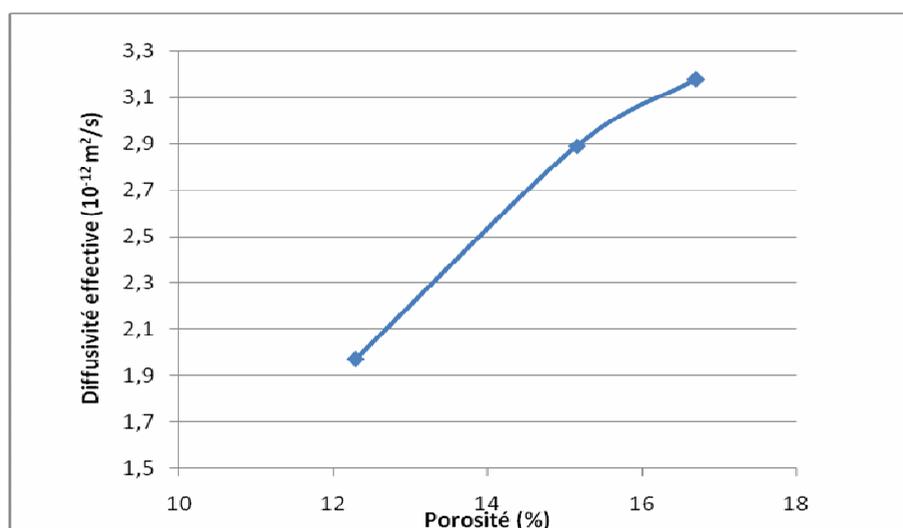


Figure V-7 : Diffusivité effective des ions chlorure en fonction de la porosité accessible à l'eau; mesurées sur les bétons à l'âge de 28 jours.

Les propriétés mesurées des différentes formulations des bétons étudiés sont récapitulés dans le tableau V-6.

La série des valeurs du coefficient de diffusion effectif sont cohérentes entre elles. En outre le sens de variation est cohérent avec la formulation : le coefficient de diffusion augmente avec le rapport E/C.

Les compositions du BO et du BHP montrent que la différence entre ces deux types de béton est intrinsèque. Ce ci est du à la porosité plus élevée pour le BO (rapport E/C plus élevé) que pour le BHP.

Tableau V-6 : Propriétés mesurées à l'âge de 28 jours sur la série de bétons étudiés.

Echantillons	BAP	BO	BHP
Rapport E/C	0,5	0,5	0,4
Résistance à la compression à 28 j (Mpa)	30,50	34,50	58,8
Porosité accessible à l'eau (%)	16,71	15,16	12,29
Dmig 10 ⁻¹² (m ² /s)	3,18	2,89	1,97

En fait, le BHP contient des ajouts chimiques et notamment la fumée de silice, permettant l'amélioration de sa résistance mécanique (voir tableau V-6). Il est caractérisé par une faible porosité, une grande densité, et une durabilité accrue pour développer certaines caractéristiques, à savoir : la résistance mécanique, la résistance à la pénétration d'agents agressifs. Par ailleurs, plusieurs chercheurs reconnaissent que la fumée de silice réduit de façon significative la diffusivité d'un béton. L'effet le plus connu est le raffinement de la structure poreuse. Ce qui par conséquent a engendré par la suite une diminution du coefficient de diffusion du BHP d'un rapport de 1.5 par rapport au BO.

Le BAP par sa porosité accrue est nettement déclassé par un coefficient de diffusion plus grand que les autres bétons. On enregistre donc une tendance différente dans ce cas de béton qui certainement, sa grande fluidité entraîne une porosité plus importante qui nuit à sa résistance vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure (caractérisé par un D_{mig} plus élevé). Ce dernier point doit toutefois être vérifié par une étude spécifique.

V.5.1.2 .2 Influence des paramètres de formulation

L'influence d'une formulation de béton et notamment l'ajout cimentaire tel la fumée de silice a été étudié sur un béton BHP.

La figure V-6 indique que la durée de l'essai effectué sur le béton BO et/ou BAP est plus courte que dans le cas du béton à haute performance avec fumée de silice.

La pente de la droite en régime stationnaire, qui intervient directement dans le calcul de la diffusivité, est nettement différente entre les types de bétons. Entre le BO et le BHP, la diffusivité effective des chlorures passe de 2.89 10⁻¹² à 1.97 10⁻¹² m²/s. on peut donc espérer une performance nettement supérieure de la formulation avec la fumée de silice en terme de durabilité dans un environnement contenant des chlorures. On retiendra que la diffusivité diminue quand on incorpore de la fumée de silice dans la formulation. Il faut toutefois

nuancer ce résultat dans la mesure où les bétons comparés ici avaient des résistances mécaniques différentes.

Nous constatons aussi, que les valeurs du temps de retard, révélateur des interactions entre les ions chlorure et le solide, augmentent avec la diminution du coefficient de diffusion. cette valeur passe de heures pour un BO à heures pour un BHP.

V.5.1.2.3 influence de la relation porosité- tortuosité- diffusion

La porosité des bétons conditionne la pénétration des agents agressifs. De nombreux auteurs ont montré que la distribution de la taille des pores au sein des bétons est un paramètre influant à l'égard des phénomènes diffusifs. D'après [Roy, 1986] la diffusion aux ions chlorures peut être directement corrélée à la porosité des matériaux testés, mais aussi de la nature du liant donc de la distribution de la taille des pores. Des études ont montré que l'auréole de transition est un système poreux qui a une diffusivité supérieure à celle de la matrice de la pate de ciment qui l'entoure.

Il est possible aussi de mettre en évidence l'effet de tortuosité, tenant compte de cette structure poreuse qui est d'ailleurs fonction de la diffusivité du matériau qui est donnée par la relation (III-50) rappeler ici :

$$\tau = \frac{D_{mig}}{D_0} \quad (V- 2)$$

Avec :

D_{mig} : le coefficient de diffusion des ions chlorures moyen dans un béton saturé, celui-ci est déterminé par essai de migration en régime stationnaire.

D_0 : le coefficient de diffusion des ions chlorures dans l'eau : égale à $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Nugue, 2002).

A l'issue de la campagne d'essai de migration sur les bétons étudiés BO, BAP, BHP; et on prenant en compte l'effet de la porosité. Le tableau V-7 récapitule l'ensemble des valeurs permettant d'accéder au calcul de la tortuosité.

Tableau V-7 : Valeurs des tortuosités calculées à partir des caractéristiques microstructurales des bétons.

Echantillons	BAP	BO	BHP
Rapport E/C	0,5	0,5	0,40
Résistance à la compression à 28 j (Mpa)	30,50	34,5	58,8
Porosité accessible à l'eau p (%)	16,71	15,16	12,29
Coefficient de migration D_{mig} (m^2/s) 10^{-12}	3,18	2,89	1,97
Tortuosité τ (10^{-3})	2,12	1,92	1,31

Les résultats de la relation tortuosité-porosité est présenté sur la figure V-8. Le facteur tortuosité est estimé autour de 10^{-3} pour les bétons étudiés, qui est la valeur qu'indique Johannesson (2003) cité par Khitab (2005) pour les bétons de rapport E/C variant de 0.35 à 0.55 en conditions saturés.

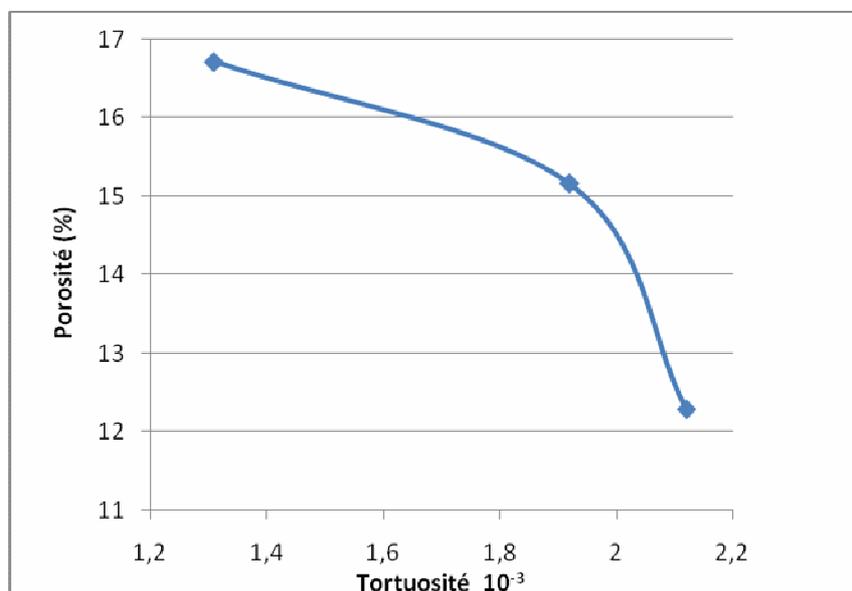


Figure V-8 : Relation tortuosité-diffusivité des bétons étudiés

A noter qu'il existe une autre manière d'évaluation de ce paramètre comme celle défini par certains auteurs (voir § III.4.5.2).

Il apparait que la tortuosité décroît quand le rapport E/C diminue. Cependant il est difficile de tirer des conclusions directes sur l'évolution des propriétés de transferts liées aux changements microstructuraux du matériau, car la mesure de la tortuosité dépend étroitement de la conductivité du fluide saturant le milieu poreux. A cet effet, il convient donc d'avoir recours à d'autres paramètres tels le facteur de formation, la constrictivité, la conductivité relative ou la tortuosité électrique.

On constate aussi que le coefficient de diffusion diminue avec le rapport E/C, Cette diminution devrait être normalement expliquée par une augmentation de la tortuosité du au cheminement poreux et par la présence dans ces trajets de régions constituées de gel hydraté microporeux, ce qui devrait se traduire par un phénomène physique de diffusion du à l'effet de la tortuosité qui devrait ralentir le processus de migration des ions chlorure dans la solution interstitielle.

Il convient de rappeler que la section utilisée pour calculer la tortuosité est la section ouverte et non la section totale de l'échantillon. On minimise donc le facteur de tortuosité et par conséquent le rapport D_{mig} / D_0 . De plus, l'hypothèse d'une solution interstitielle équivalente à celle existante à l'aval a été effectuée, ce qui peut également influencer le résultat. A noter

que Tang (2001), ayant fait cette même hypothèse, a lui aussi obtenu, par l'utilisation de l'expression d'un facteur de formation, des résultats dépendant de la concentration en chlorures. Les essais réalisés à l'aide de la cellule de migration devraient permettre d'infirmer ou d'affirmer cette importante hypothèse concernant la composition de la solution interstitielle en fin d'essai.

Le but n'est pas ici d'effectuer une correction très précise des résultats mais d'en évaluer l'ordre de grandeur afin d'éviter de réaliser des conclusions biaisées.

En fait, la corrélation de la tortuosité est établie à partir de résultats d'essais de migrations pour un béton précis et ayant ses caractéristiques propres. L'utilisation de telle corrélation doit donc être faite très prudemment.

V.5.1.3 Conclusion

La diffusivité ainsi calculée n'est toutefois qu'un coefficient « effectif ». En effet, le calcul est effectué avec un modèle de diffusion « pure », alors que des réactions chimiques sont susceptibles d'intervenir au cours du processus. Il est cependant important de préciser que cette approximation va dans le sens de la sécurité.

V.5.2 Etude des isothermes d'interactions

Comme cela a déjà pu être évoqué au cours de ce mémoire, les chlorures, présents dans la solution interstitielle, peuvent interagir avec la matrice cimentaire. La détermination de l'interaction chlorure-matrice cimentaire possède un pouvoir explicatif important. Il permet, notamment, de réinterpréter certains phénomènes observés expérimentalement et donc d'approfondir la compréhension du comportement des bétons dans un environnement chloridrique pas toujours bien maîtrisés.

Dans ce paragraphe, une isotherme d'interaction des chlorures a été étudiée sur un béton ordinaire BO, Pour les délais impartis de ce mémoire, les échantillons BAP et BHP n'ont fait l'objet d'aucuns essais d'interactions.

V.5.2.1 Détermination expérimentale des isothermes d'interactions

De nombreux chercheurs se sont intéressés au développement de méthodes expérimentales de détermination des isothermes d'interaction : la plus répandue, consiste en la mesure des quantités d'ions chlore fixés à l'équilibre à partir des échantillons de béton broyés immergés dans diverses solutions chlorées de concentrations connues (voir § IV.4.4).

La cinétique d'évolution n'a pas été suivi pendant cet essai, vu que l'objectif est d'étudier les isothermes d'interactions chlorure-matrice, mais pas son évolution au cours du temps. Puisque la cinétique de fixation est pour la plus part des observations expérimentales (AFGC, 1997) pour un béton courant, un délai de deux mois est largement suffisant pour

considérer que l'équilibre de fixation est atteint. C'est à dire le temps ou la stabilisation de la quantité des chlorures fixés reste constante avec le temps.

Cependant, il a été montré que plus de 80% des chlorures liés le sont en moins dans les premiers jours d'essai (Francy, 1998). La cinétique de fixation présente une augmentation progressive, puis devenant très faible jusqu'à l'équilibre.

La quantité d'ions liés est calculée à partir de l'équation (IV-9) que nous rappelons ici pour chacune des concentrations C_0 utilisées, elle est alors définie par :

$$C_b = \frac{35,453 \cdot V \cdot (c_0 - c_f)}{M} \quad (V-3)$$

Où,

C_b : quantité de chlorures fixés dans le matériau (g/g de béton)

V : volume de solution dans les conditions initiales, égale à 400 ml

C_0 : concentration en chlorures initiale de la solution d'immersion (mol/l)

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

M : masse de poudre sèche (g)

Le tableau V-8 représente les valeurs de l'essai d'immersion réalisé sur le béton BO. A noter que les mesures reportées sur le tableau sont les moyennes obtenues pour 3 prélèvements de solution.

Tableau V-8 : Détermination de l'isotherme d'interaction des ions chlore sur le BO.

Concentration initiale C_0 (mol Cl ⁻ /l)	Concentration initiale C_0 (g Cl ⁻ /l)	Concentration à l'équilibre C_f (mol Cl ⁻ /l)	Concentration à l'équilibre C_f (g Cl ⁻ /l)	Masse de l'échantillon (gr)	Quantité fixée C_b (g de Cl ⁻ /g de béton)
0,05	1,775	0,04701877	1,66695652	100	0,00043217
0,25	8,87	0,24018278	8,5152	100	0,0014192
0,5	17,75	0,48211978	17,0925926	100	0,00262963
1	35,5	0,96507861	34,2149321	100	0,00514027
1,5	53,25	1,45327541	51,522973	100	0,00690811
2	71	1,952117203	69,20841121	100	0,007166355

Cette expérience, nous permet alors de tracer l'isotherme d'interaction de l'espèce chimique considérée (Cl^-) (voir figure V-9), elle correspond à l'évolution des quantités fixées en fonction des concentrations à l'équilibre.

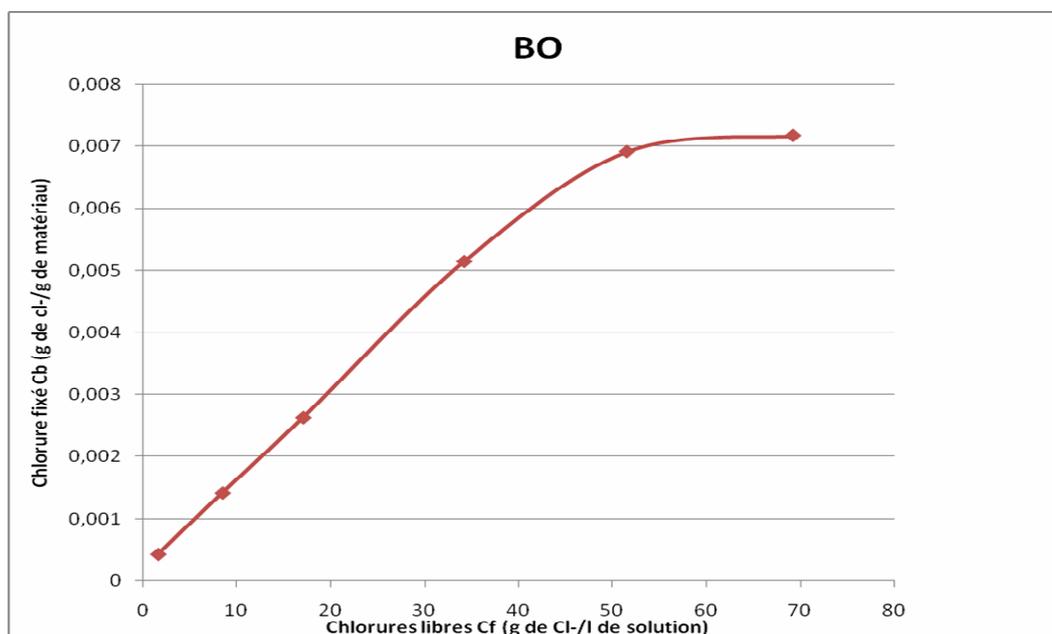


Figure V-9 : Tracé de l'isotherme d'interaction du béton BO.

La courbe démontre une non-linéarité de la relation qui décrit la capacité de fixation des ions chlorures dans la matrice cimentaire. Il a été constaté par plusieurs auteurs que cette courbe ne dépend pas seulement de la teneur en ciment dans le matériau mais encore du rapport E/C et de l'âge du matériau (Quang, 2007). Autrement dit, la capacité de la fixation des chlorures dépend de la teneur des hydrates dans le matériau.

Nos résultats, obtenus par la méthode d'essai d'isotherme d'interaction de L. Tang et L.O. Nilson (1993), montrent aussi que la fixation des chlorures augmente avec la concentration des chlorures dans la solution initiale, ce qui confirme entre autres les résultats de la littérature, notamment de K. Byfors (1995) cité par Nguyen (2006), Dhir (1996) et Djerbi (2007).

Si on compare les résultats obtenues à celles de la littérature pour un béton ordinaire, notamment ceux de Djerbi (2007), nous constatons une bonne reproductibilité avec nos mesures. Aussi, l'existence d'un palier dans la gamme des plus fortes concentrations ($C_0 > 50 \text{ g Cl}^- / \text{l}$) a été observé.

Nous considérons maintenant la gamme des concentrations de 10 à 35 g/l, ce qui correspond aux concentrations des chlorures dans l'eau de mer.

D'après Byfors (1995), la fixation des chlorures pour les grandes concentrations ($> 600 \text{ mol/m}^3$ ou 20 g/l approximativement) se déroule suivant un processus d'adsorption

multicouche tandis qu'aux petites concentrations, Byfors suppose qu'on a un phénomène d'adsorption monocouche. La fixation des chlorures dans le matériau BO augmente avec la concentration des chlorures dans la solution d'essai du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche [1].

V.5.2.2 Modélisation des isothermes d'interaction

Plusieurs équations de la fonction $C_b = f(C_f)$ ont été proposées dans la littérature pour passer d'une isotherme expérimentale de matériau à une modélisation de celle-ci. (Tang, 1993) (Francy, 1998) ont établi que, les phénomènes d'interaction chlorures/matrice étaient décrits par une isotherme de fixation non linéaire sur une large gamme de concentration en chlorures libres (0-100 kg.m⁻³).

La relation la plus couramment utilisée à une expression de type Freundlich, il suffit d'effectuer nos calculs avec la formule suivante (voir § III.4.9.1) :

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (V - 4)$$

avec $0 \leq \beta \leq 1$, pour des concentrations supérieures à 0,01 mol/l.

Où α et β sont des coefficients empiriques et représentent des paramètres relatifs à la nature de l'espèce chimique et la matrice absorbante.

L'isotherme de Freundlich traduit une relation exponentielle entre la quantité adsorbée et la concentration dans la phase gazeuse. Cette isotherme permet de caractériser l'hétérogénéité de surface (plus le coefficient β y est proche de 1, plus la surface est homogène).

Maintenant, si les deux isothermes (expérience et théorie) sont voisines, cela confortera la pertinence de la réinterprétation de notre essai. On pourra alors expliquer qualitativement s'il y aura lieu de décalage entre les deux méthodes d'obtention des isothermes par l'existence du phénomène des interactions ions-matrice.

Ainsi, pour le besoin de nos calculs, et pour passer d'une isotherme exprimée en [g.g⁻¹ de matériau sec] en [mol.g⁻¹ de matériau sec] avec une expression de type Freundlich, il suffit d'effectuer le changement de variable suivant :

➤ Si C_f est exprimé en [g.m⁻³ de solution] et C_b en [g.g⁻¹ de matériau sec] :

$$C_b = \alpha' C_f^\beta \quad (V - 5)$$

➤ Ou lorsque C_f est exprimé en [mol.m⁻³ de solution] et C_b en [mol.g⁻¹ de matériau]:

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (V - 6)$$

[1] Présence des charges électriques sur les surfaces des hydrates, notamment les C-S-H qui sont à l'origine de formation d'une double couche (Stern, Gouy), dans laquelle il existe un certain nombre de sites d'échanges. (Quang, 2007).

On a alors : $\alpha' = \alpha \cdot (M_{cl^-} \cdot 10^{-3})^{\beta-1}$

$$\beta' = \beta$$

Où M_{Cl^-} est la masse molaire du chlore.

L'isotherme modélisée pour notre béton ordinaire est la suivante :

$$C_b = 4.10^{-4} C_f^{0.791} \quad (V - 7)$$

La figure V- 10 présente l'isotherme d'interaction des chlorures obtenue pour notre BO. Les points expérimentaux ont été calés par une ligne continue avec les coefficients de corrélation R^2 supérieur à 0.993.

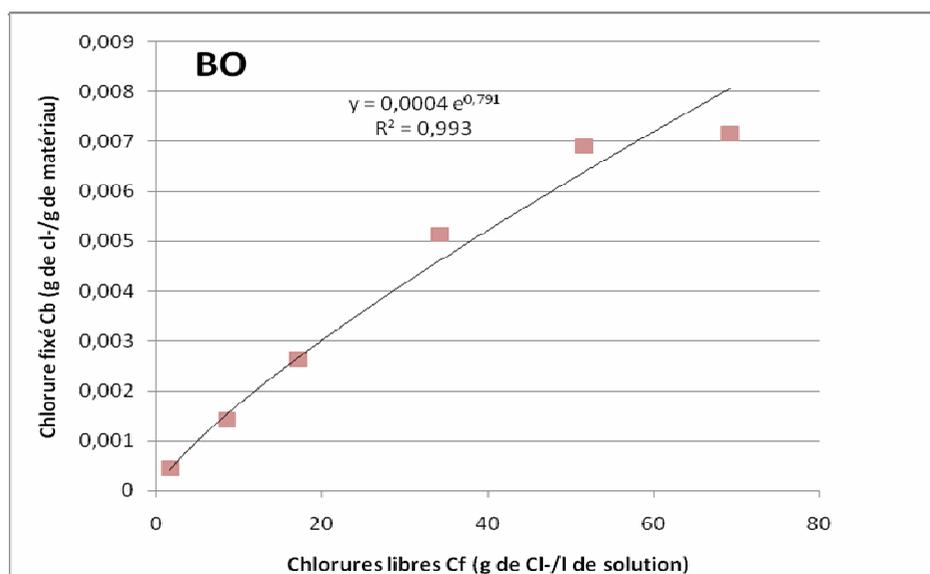


Figure V - 10 : Isotherme d'interaction expérimentale et modélisée selon Freundlich obtenue pour le béton BO.

L'isotherme d'interaction expérimentale pour le BO montre une capacité maximale de fixation qui est de l'ordre de 1 % et présente une certaine analogie avec l'isotherme de Freundlich. D'un point de vue pratique, cela signifie que les interactions sont légèrement surestimées par le modèle d'isotherme d'interactions.

Néanmoins, l'isotherme de Freundlich déterminé dans ces conditions fait clairement apparaître les observations précédentes (Figure V- 9) puisque, plus la concentration augmente, plus l'écart relatif entre l'isotherme obtenue par simulation est sensible (variation relative de 5% pour 0.05 mol.l^{-1} à 25 % pour 71 mol.l^{-1}).

L'isotherme de Freundlich pour le BO possède une grande capacité maximale de fixation et présente une certaine analogie avec l'isotherme d'interaction expérimentale. D'un point de vue pratique, cela signifie que les interactions sont légèrement surestimées par le modèle d'isotherme d'interactions. De ce fait, il convient donc de relativiser le décalage pouvant être

observé entre les isothermes obtenues expérimentalement et des simulations associées avec interactions.

Cependant, les interactions toujours modélisées par une isotherme d'interaction qui est une relation entre la quantité de chlorures fixés et celle en solution, cette isotherme ne donne pas d'indications sur les mécanismes de fixation ou ne considère pas l'influence d'autres espèces ioniques. De plus, le tracé de l'isotherme aux concentrations supérieures à 1 g.l^{-1} présente des difficultés insurmontables (Quang, 2007).

L'absence de gradient de concentration lors d'essais d'interactions sur poudre comparativement à l'essai de diffusion, pourrait conduire, selon Bigas, à un moindre accès à la microporosité. Cela pourrait donc également expliquer le fait que l'isotherme obtenue théoriquement simulés (Figure V - 9) soit située en dessus de l'isotherme obtenue à partir des essais expérimentaux (Figure V - 10).

Aussi, les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme d'interaction sont spécifiques et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions. Une seule courbe d'isotherme ne permet pas d'identifier le processus responsable de la fixation des ions chlorures : réactions chimiquement ou physiquement adsorbé.

De plus, différentes études montrent que les isothermes obtenues dépendent fortement de la nature de la solution mise en contact avec le matériau cimentaire. Ces études montrent que le pourcentage de chlorure lié est plus grand lorsque les chlorures proviennent du CaCl_2 que du NaCl (Delagrave, 1996). Autrement dit, les isothermes dépendent également du cation associé : les chlorures sont fixés en plus grande quantité avec du chlorure de calcium qu'avec du chlorure de sodium. Une des explications à ce phénomène est l'action du CaCl_2 qui diminue la solubilité de la portlandite et, par conséquent, le pH de la solution. Dans ces conditions, les ions OH^- offrent une moins grande compétition aux chlorures sur les sites d'adsorption à la surface des gels de C-S-H et dans la structure du C_4AH_{13} menant à la formation des sels de Friedel (Suryavanshi, 1996).

V.5.2.3 Conclusion

Comme on a pu le constater ici, les phénomènes d'interaction sont loin d'être totalement éclaircis et davantage de travaux de recherches sont nécessaires pour mieux comprendre ces mécanismes. Il est donc nécessaire d'étudier les phénomènes d'interaction entre les chlorures et les hydrates à partir des notions d'équilibre thermodynamique.

Il n'en reste cependant pas moins vrai que l'isotherme de départ utilisée dans cet essai (figure V - 9) est une méthode d'immersion de broyats, qui caractérise un matériau déstructuré qui ne présentera donc jamais tout à fait les même caractéristiques physiques d'accessibilité des chlorures vers les hydrates qu'un même matériau non divisé.

V.6 CONCLUSIONS

Le but de ce chapitre était de comparer et interpréter les résultats obtenus pour les essais liés à la durabilité, particulièrement les essais en cellule de migration ou nous tentons de valider ce banc d'essai

La comparaison nous a permis de tirer les enseignements suivants :

➤ Les matériaux étudiés, différents d'un point de vue microstructure (BO, BAP, BHP), ont des comportements assez similaires en termes d'évolution de porosité ou même de coefficients de migration.

➤ La perméabilité qui est fortement dépendante du réseau poreux et de sa connectivité, ne peut être exploitée par un seul essai, néanmoins le résultat trouvé pour un BO représente une indication significative.

➤ L'essai de référence, matérialisé par la cellule de migration, semble donc, pour le moment, le plus adapté à l'étude des phénomènes liés à la pénétration des ions chlorure. En fait, les valeurs de D_{mig} de l'ordre de 10^{-12} m²/s concordent avec ceux obtenus expérimentalement dans la littérature (Baroghel et col., 2004) (Djerbi, 2007) et montre une bonne cohérence permettant de valider notre dispositif expérimental.

➤ L'étude de la diffusion des chlorures avec une cellule de migration sous champ électrique visant à évaluer un coefficient de migration en régime permanent concorde bien avec ceux proposés en projet de normalisation ($< 10^{-12}$ m²/s) (Baroghel et col., 2004).

➤ Outre la comparaison des isothermes d'interaction proposé pour un BO, les résultats obtenus ont permis d'appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu. Aussi les résultats expérimentaux peuvent être simulés par des expressions mathématiques du modèle de Frenlich.

➤ Les résultats expérimentaux exposés précédemment mettent en évidence que le BHP à une microstructure particulièrement dense. Il présente une porosité faible. Ces caractéristiques sont le résultat notamment d'un faible rapport E/C et de l'incorporation de la fumée de silice. Ce béton présente une durabilité « potentielle élevée » et en particulier une très bonne résistance aux agents agressifs d'origine externes tels que les ions chlorures. Néanmoins le BO et le BAP présentent également de bonnes propriétés qui garantissent une bonne durabilité aux ouvrages en fonction de leur durée de vie et du type d'environnement, ces deux bétons présentent une durabilité « potentielle moyenne » (Baroghel, 2004).

CONCLUSION GENERALE

Le béton conçu du point de vue de la résistance mécanique, est restrictive et souvent mise en défaut du point de vue de l'évaluation de la durabilité. Pour comparer les performances de bétons différents, il était donc nécessaire de disposer de plus d'un indicateur à la fois moins restrictive et plus discriminante. La revue bibliographique a permis de mettre en évidence l'influence des conditions d'exposition sur le mécanisme de dégradation par les chlorures.

Le travail de ce mémoire a pour origine les problèmes associés à la pénétration des chlorures dans le béton armé. Dans ce cas, il est nécessaire de pouvoir quantifier le transfert des agents agresseurs dans les matériaux cimentaires. En dépit des essais de transport existants déjà, leur durée ou leur complexité nécessite une compréhension de leurs possibilités.

Ce mémoire a mis en évidence l'efficacité et la validité d'un outil expérimental : la cellule de migration sous champ électrique, permettant d'étudier le phénomène de diffusion d'espèce chimique (Cl⁻). Ainsi, la détermination du coefficient de diffusion aux ions chlorures en milieu saturé par un essai sous champ électrique semble être une bonne solution pour accélérer le transport des ions à travers le béton et ainsi réduire la durée de l'expérimentation.

Le transport des chlorures est lié à la fois à leur fixation dans le matériau béton et par un coefficient de diffusion effectif.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié la capacité de pénétration des chlorures dans trois bétons (BO, BAP, BHP) et tenté de mesurer un coefficient de diffusion qui caractérise un matériau en terme de durabilité.

Le banc d'essai réalisé a mis en évidence une évolution détaillée de la pénétration des chlorures et les résultats obtenus (D_{mig} de l'ordre de 10^{-12} m²/s) qui pour la plupart confirment des tendances connues et ont donc permis d'évaluer la sensibilité (validité) de nos essais. Ces résultats montrent que le niveau de performance d'un béton peut varier selon le type de composition pour une même étude d'espèce chimique (Cl⁻) à laquelle il est exposé. Ainsi, il a été constaté que, la diffusivité est plus faible pour le BHP (caractérisé par $D_{mig} = 1.97 \cdot 10^{-12}$ m²/s), que pour le béton BO(caractérisé par $D_{mig} = 2.89 \cdot 10^{-12}$ m²/s). Ceci démontre la meilleure aptitude du BHP à limiter la migration des ions chlorures, et donc à protéger les armatures du béton armé.

Les résultats de cette recherche indiquent aussi, qu'il existe une relation entre les caractéristiques physiques d'un béton et la diffusion ionique. Notamment la résistance mécanique et la porosité. Nous avons également observé que si la porosité totale d'un matériau (BHP) est plus petite, ce matériau a une meilleure résistance aux chlorures. Ceci est dû à la réduction du volume des pores grâce à la réaction pouzzolanique (ajout de fumée de silice) qui remplace la portlandite CH par des CSH. Ceci conduit à un faible coefficient de

diffusion dans le matériau. Ce qui nous amène à dire que la diffusivité dépend de la microstructure du béton.

Cette étude expérimentale a, entre autres, permis de retrouver des résultats expérimentaux déjà observés. Plus particulièrement, les coefficients de diffusion obtenus concordent à celles retrouvés par plusieurs auteurs (Baroghel et col., 2001, 2004, 2005) (Djerbi, 2007).

Le coefficient de diffusion des ions chlorures est un paramètre fondamental de la durabilité du béton armé. L'évaluation de ce paramètre peut notamment aider au choix de formules de béton adaptées à l'environnement considéré ou contribuer au diagnostic d'ouvrages existants. Cependant, s'il on souhaite obtenir une durabilité suffisante pour nos bétons on doit élever les exigences de résistance aux chlorures par un coefficient de diffusion assez faible ($D < 2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

En ce qui concerne l'essai sur la fixation des chlorures, nous avons effectué des essais d'isotherme d'interactions sur un béton ordinaire suivant la méthode de Tang. Nos résultats montrent que l'influence de la concentration sur la fixation des chlorures dans les matériaux est significative. La fixation augmente en augmentant la concentration, ce qui peut être expliqué par la prédominance des interactions ion-matrice, néanmoins la teneur de fixation maximale est de l'ordre de 1%, cela se traduit certainement par la teneur faible des hydrates notamment les silicates hydratés C-S-H dans notre béton ordinaire comparé à celle d'un béton de haute performance. Par ailleurs, les résultats expérimentaux peuvent être simulés par un modèle mathématique du type Frenlich.

L'opportunité qui nous est offerte de faire des essais croisés avec l'IUT de Saint-Nazaire, nous avons pu mesurer et quantifier également la perméabilité d'un béton ordinaire sous un débit de fluide gazeux à l'aide d'un perméamètre à charge constante type CEMBUREAU. Enfin, le résultat trouvé ($K_v = 3.13 \text{ e}^{-17} \text{ m}^2$) confirme la tendance connue des résultats d'un béton ordinaire qui varie de 10^{-16} à 10^{-18} .

Perspectives :

Nous avons proposé dans cette étude une méthode pour prédire le coefficient de diffusion des ions chlorures dans le béton. L'essai proposé est couramment utilisé pour évaluer l'aptitude des bétons à limiter la pénétration des chlorures et de la, pour « quantifier » leur durabilité.

Dans le cadre de la continuité de ce travail de recherche expérimental, de nombreuses perspectives s'offrent à nous :

➤ Des investigations très étendues concernant la pénétration des ions chlorure dans les bétons à base de matériaux locaux avec et sans ajouts, afin d'observer et confirmer en partie les résultats de la littérature. Les types de béton qui peuvent être examinés :

Bétons ordinaires (à ciment Portland, avec ou sans ajouts, ciment prise mer).

Bétons de haute performance (fumée de silice, cendres volantes, laitier,...).

➤ Aussi, une étude paramétrique peut être envisagée, en variant surtout les rapports E/C, type de ciments, etc...

➤ En complément des bétons de laboratoire, des bétons provenant de divers ouvrages existants peuvent être examinés (essai de migration), afin d'estimer leur durabilité pour d'éventuelles réparations des parties affectées.

➤ Le montage de bancs d'essais permettant l'intégration des autres indicateurs de durabilité :

-Test LMDC

-Perméabilité aux gaz (constante de perméabilité)

-Pénétration d'eau selon norme SIA 162/1, essai no 5 modifié VPL (pénétration d'eau)

-Absorption d'eau (teneur et enrichissement en chlorures), etc...

➤ Il serait aussi intéressant d'utiliser une autre solution support afin de se rapprocher de la réalité des ouvrages notamment l'utilisation de l'eau de mer.

➤ Il serait intéressant d'étudier l'effet du gradient de la température sur la pénétration des Cl⁻ en prenant en compte des variations de la température diurnes et saisonnières.

➤ Etude des profils de pénétration des chlorures (chlorures libres, chlorures fixes) par les méthodes de mesure à la fois directe et indirecte.

➤ La caractérisation physico chimique de la fixation des chlorures dans les matériaux à base cimentaire, en utilisant le MEB et le DRX permet de caractériser la fixation chimique des chlorures dans les matériaux.

➤ Mettre en évidence la dualité expérience-modélisation afin de bâtir notre modèle prédictif (calibré et valide) destiné à optimiser nos formules de béton d'une part, et estimer la durabilité des bétons existants d'autre part.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AASHTO (1998), « Standard method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration », T259-80, American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C., U.S.A.

AASHTO (1980), « Standard method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration », American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington D.C.

ACI, (2002). « Publication 222R-96 : Corrosion of Metals in Concrete », The American Concrete institute, Detroit, Michigan.

ADENOT, F., (1992), « Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 185 p.

AFGC, (2004), « Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages », Documents scientifiques et techniques, Association Française de Génie Civil.

AFGC, (1997), « Durabilité des bétons : Méthode recommandée pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », Compte-rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM, 11-12 décembre, Toulouse, France, 283 p.

ABBAS, A., CARCASSES, M., OLLIVIER, J.P., (2000), « The importance of gas permeability in addition to the compressive strength of concrete », Magazine : Concrete Research vol. 52, p. 1-6.

ACKER, P., REYMOND, M.C., (1982) « L'apport des moyens non destructifs dans l'interprétation du comportement instantané et différé du béton durci », colloque Liaison pâtes de ciment matériaux associés, Toulouse, France, 17 p.

AITCIN, P.C., (2001), « Bétons haute performance » Editions Eyrolles, 683 p.

AITCIN, P.C., JIANG, S., KIM, B.G., NINAMUBANZI, P.C., PETROV, N., (2001), « L'interaction ciment/superplastifiant - Cas des polysulfonates », Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées – 233 – Juillet – Août, p. 87–98.

ALONSO, C., ANDRADE, C., CASTELLOTE, M. et CASTRO, P., (2000), « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized opc mortar », Cement and Concrete Research, vol. 30, p.1047-1055.

ANDRADE, C., SANJUAN, M. A., (1994) « Experimental procedure for the calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migrations tests », Advanced Cement Research, Vol 6, No 23, p. 127-134.

ANDRADE C., (1993) « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements », Cement and Concrete Research, vol. 23, p. 724-742.

AMIRI, O., AIT-MOKHTAR, K., DUMARGUE, P. et TOUCHARD, G. (2001), « Electrochemical of chloride migration in cement-based materials. part ii : Experimental study, calculation of chloride », Electrochimica Acta 46, pp. 3589-3597.

ARLIGUIE, G. et HORNAIN, H. (2007), « Grandeurs associées à la durabilité des bétons (GranDubé) ». Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées.

ARSENAULT, J., (1999) « Etude des mécanismes de transport des ions chlore dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration », Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada, INSA Toulouse, France, 240 p.

ATKINS, P.W., (1998) « Physical Chemistry », Oxford University Press, Oxford.

BAMFORTH, P., (1987) « The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gaz », Magazine of Concrete Research, vol. 39, no. 138, p. 3-11.

BAROGHEL-BONY, V., ROUGEAU, P. et CUSSIGH, F. (2008) « La durabilité des bétons : Approche performantielle de la durabilité des bétons » cours juin, ENPC Paris.

BAROGHEL-BONY, V., (2005) « Nouvelle approche performantielle et prédictive fondée sur les indicateurs de durabilité », Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris France, 4 p.

BAROGHEL-BONY, V., (2004) « .Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages –Maitrise de la durabilité vis-a-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction- Etat de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité », Document scientifique et technique de l'Association Française de Génie Civil.

BAROGHEL-BONY, V., BELIN, P., CASTELLOTE, M., RAFA N., ROUGEAU, P. et YSSORCHES-CUBAYNES, M. P., (2002). « Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete, part i : comparaison between various methods for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions ». Proceedings of the Third RILEM workshop on Testing and Modelling Ingress into Concrete, p. 105-136.

BAROGHEL-BONY, V., (2001), « Microstructure et durabilité des bétons : Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes », Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris France, 14 p.

BAROGHEL-BONY, V., MAINGUY, M., COUSSY, O., (2000), « Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials-assessment of water permeability », in materials science of concrete, proceeding of international conference on ion and mass transport in cement-based materials, university of Toronto, Canada.

BAROGHEL-BONY, V., CHAUSSADENT, T. and RAHARINAIVO, A., (1997), « Experimental investigations on binding of chloride and combined effects of moisture and chloride in cementitious materials., in Proc. Of Int. RILEM Workshop : Chloride Penetration Into Concrete », L.O. Nilsson and J.P. Ollivier, Eds., France, RILEM, p. 290.301.

BAROGHEL-BONY, V., (1994), « Caractérisation des pates de ciment et des bétons; méthodes, analyse, interprétations », Edition du laboratoire central des ponts et chaussés, Paris.

BARON, J. et OLLIVIER J. P., (1995), « Le béton hydraulique (connaissance et pratique) », Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, France.

- BARON, J. et OLLIVIER, J. P., (1992), « Durabilité des bétons », Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, France.
- BENTUR, A., YOUNG, J.F., MINDESS, S., GRAY, R.J., (1999), « The Science and Technology of Civil engineering materials » Prentice Hall.
- BERTRON, A., (2004), « Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques cas particulier des effluents d'élevage », These de doctorat, INSA Toulouse, 260 p.
- BESSON, J., (1984), « Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques », Imprimeries Aubin, France.
- BIGAS, J.P., (1994), « La diffusion des ions chlorures dans les mortiers », Thèse de doctorat, Génie Civil, INSA Toulouse, France. 250 p.
- BOCRIS, J.O'M. et REDDY, A.K.N, (1970), « Modern Electrochemistry », Plenum Press, New York.
- BOGUE, R.H, (1952), « La chimie du ciment Portland », Edition Eyrolles.
- BONNET, S., SCHOEFS, F., ROSQUET, F., et KHELIDJ, A., (2007), « Statistical study on total chloride profiles », CONSEC'07 Concrete under Severe Conditions, Environment and Loading, France, p. 127-134.
- BONNET, S. and PERIN, B., (1999), « Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers », Materials and Structures, vol. 32, n° 221, p. 492-499.
- BOURDETTE, B., (1994), « Durabilité du mortier ; prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération », thèse de doctorat, INSA Toulouse France. 235 p.
- BUILLI, M., Ollivier, J.P., (1992), « Conception des bétons : la structure poreuse », « La durabilité des bétons », Presses de l'ENPC, France, chapitre 3, p. 57-106.
- BUFFO, L., (2007), « Prévion et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton », Thèse de doctorat, Université de Toulouse France, 220 p.
- BYFORS, K., (1986), « Chloride Binding in Cement Paste », Nordic Concrete Research, Vol. 5, p. 27-38.
- CABRERA, J.G., CLAISSE, A., (1990), « Measurement of Chloride Penetration into Silica Fume Concrete », Cement & Concrete Composites Vol. 12, n°3, p. 157- 161.
- CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, C., (2001), « Non steady state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part II : Different experimental conditions. Joint relations », Materials and Structures, Vol. 34 July, p. 323-331.
- CASTELLOTE, M., ANDRADE, C., ALONSO, C., CHADBROUN, G.A., et PAGE, C.L., (2001), « Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests », Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 621-625.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, C., (2000), « Phenomenological mass-balance model of migration tests in stationary conditions. Application to non-steadystate tests », *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, p. 1885-1893.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, C., et GONZALES, C., (2000), « Non steady state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part I : Comparison between several methods of calculation », *Materials and Structures*, Vol. 33 January-February, p. 21-28.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, C., and CASTRO, P., (2000), « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar », *Cement Concrete Research*, vol. 30, p. 1047-1055.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, C., (1999), « Chloride binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments », *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 1799-1806.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. et ALONSO, M.C., (1999), « Changes in concrete pore size distribution due to electrochemical chloride migration trials », *ACI Materials Journal*, Mai-Juin, p. 82-88.

CEB, (1989), « Comité euro-international du béton, durable concrete structure. Bulletin 182.

[51] CHATTERJI, S., (1999), « Evidence of variable diffusivity of ions in saturated cementitious materials », *Communication, Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 595-598.

CHATTERJI, S., (1995), « On the non-applicability of unmodified Fick 's laws to ion transport through cement based materials », *Proceeding of the International RILEM Workshop « Chloride Penetration into Concrete »*, p. 64-73.

CHATTERJI, S. et KAWAMURA, M., (1992), « Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste », *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, p. 774-782.

CHAUSSADENT, T., BAROGHEL-BOUNY, S., PERRIN, B., BONNET, FRANCOIS, S.R. et FRANCY, O., (2000), « .Analyse des interactions physico-chimiques entre les chlorures et le béton. », *Rapport technique 3, LCPC, France*, 45 p.

CHOINSKA, M. (2006), « Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure », *thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes, France*, 178p.

COLLEPARDI, M., (1995), « Quick method to determine free and bound chloride in concrete », *article présenté à la RILEM International Workshop on chloride penetration into concrete*, 15-18 Octobre, Saint Rémy les Chevreuses, France, p. 10-16.

COLLEPARDI, M., MARCIALIS, A. et TURRIZIANI, R. (1970), « The kinetics of chloride ions penetration in concrete » (in italian), *Il Cemento*, 67, p. 157-164.

CANSATIORI, D., (2005), « Effet du microclimat sur l'initiation de la corrosion des aciers d'armature dans les ouvrages en béton armé », *Thèse de doctorat, EPFL Suisse*, 263p.

CRANCK, J., (1975), « The mathematics of diffusion », Clarendon Press, Oxford, 2nd Edition, 414 p.

DAIAN, J.-F., (1999), « Coefficients de transfert : application des modèles et comparaison avec les mesures », Rapport de fin de contrat, Thème de recherche OA9 du L.C.P.C. : Transfert dans les bétons et durabilité des ouvrages, décembre, L.T.H.E. de Grenoble, 30 p.

DANYLO, Y., (2000), « Mesure du coefficient de migration, influence de l'épaisseur de l'échantillon », DEA « Génie Civil, Matériaux, Structures », INSA Toulouse, LMDC INSA – UPS, Juin, 80p.

DEBY, F., (2008), « Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin », thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 183p.

DELAGRAVE, A., MARCHAND, J. and Samson, E., (1996), « Prediction of diffusion coefficients in cement based materials on the basis of migration experiments », Cement and Concrete Research, Vol. 26, n°12, p. 1831- 1842.

DELMAS, L. and BAILLOT, T., (2006), « Influence de la mise en oeuvre sur la porosité des bétons », Projet de Recherches technologiques, Institut National des Sciences Appliquées, France, 62 p.

DIAMOND, S., (1981), « Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes », Cement and Concrete Research, Vol. 11, p. 383-394.

DHIR, R.K., EL-MOHR, M.A.K. and DYER, T.D., (1996), « Chloride binding in GGBS concrete » ; Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 12, p. 1767-1773.

DJERBI, A., (2007), « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorures », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 195 p.

DREUX, G., FESTA, J., (1998), « Nouveau guide du béton et de ses constituants », Editions Eyrolles, Paris. 155p.

F.A.L., DULLIEN, (1979), « Porous media, Fluid transport and pore structure », Academic press, London, 185 p.

DURACRETE, (2000), « General guidelines for durability design and redesign ».

FRANCY, O., (1998), « Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, LMDC, France. 210 p.

GAWESA, I.H., (2004), « Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques », Thèse de doctorat, l'Ecole Polytechnique de Cracovie, 180 p.

GHANEM, H. A., (2004), « Chloride ion transport in bridge deck concrete under different curing durations », Thesis master of science bean of the Graduate School, Texas Tech University USA, 175 p.

GOTO, S., DELLA, M. Roy, (1981), « Diffusion of ions through hardened cement pastes », Cement and Concrete Research, vol. 11, p. 751-757.

HAUSMANN, D.A., (1967), « Steel corrosion in concrete », *Materials protection*, vol. 4, p.19-22.

HEARN, N., Lock, G., (1999), « Effect of shrinkage and load-induced cracking on water permeability of concrete », *ACI Materials journal*, vol. 96, n°2, p. 241-243.

HUNKELER, F., Merz, Ch. und UNGRICH H., (2002), « TFB, Wildegg Rapport VSS Nr. 568 », VSS, Seefeldstrasse 9, 8008, November, Zürich, accessible sur le site www.tfb.ch.

HORNAIN, H. et GILLES MARTINET, G. (2006), « Un exemple d'application des indicateurs de durabilité : le Pont Vasco de Gama à Lisbonne », *Communication au Séminaire scientifique et technique Indicateurs de durabilité*, 19 mai, Paris. 15 p.

HOSNI, M.H., COLEMAN, H.W. et STEELE, W.G., (), « Application of Mathcad Software in Performing Uncertainty Calculations to Facilitate Laboratory Instruction », *Kansas State University/ University of Alabama in Huntsville/ Mississippi State University*, accessible sur le site Mathsoft <http://www.mathsoft.com/mathcad/library/apps/asee/>.

ISMAIL, M., (2006) « Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures (ponts, centrales nucléaires) », *Thèse de doctorat, INSA Toulouse*, 230 p.

JENSEN A., MEJLHEDE O., FREIESLEBEN, H. P., COATS, A. M., Glasser F. P., (1999) « Chloride ingress in cement paste and mortar », *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 1497-1504.

JOHANNESSON, B.F., (2003), « Diffusion of a mixture of cations and anions dissolved in water », *Cement and Concrete Research* 29, p. 1261–1270.

KHITAB, A. (2005), « Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés : application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires ». *Thèse de doctorat, INSA Toulouse France*, 231 p.

KHELIDJ, A., CHOINSKA, M., CHATZIGEORGIU, G., PIJAUDIER- CABOT, G., (2006), « Coupling between progressive damage, temperature and permeability of concrete: Experimental and numerical study », *Restoration of Buildings and Monuments*, 12 (4), p. 299-316.

KHELLIDJ, A., BONNET, S., (2005), « La durée de vie des ouvrages en béton armé situés sur la façade atlantique Report n°2-1 Concrete in marine environment MEDACHS - Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197, 33 p.

KHELIDJ, A., BONNET, S., ROSQUOET F. et SCHOEFS, F. (2005), « Propagation des chlorures sur une structure portuaire », *Rapport n°2-4 Le béton en environnement marin MEDACHS - Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197*, 9 p.

KHELIDJ, A., LOUKILI, A., BASTIAN, G., (1998), « Etude expérimentale du couplage hydrochimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits », *Materials and Structures*, vol. 31, n°213, p. 588-594.

- KLINKENBERG, L.J., (1941), « The permeability of porous media to liquids and gases », American Petroleum Institute, Drilling and Production Practice, pp. 200-213.
- LAPLANTE, P., PERRATON, D, (1991) « La perméabilité aux ions chlore », Université de Sherbrooke, Québec. 28 p.
- LARSEN, C. K., (1998), « Chloride binding in concrete – Effect of surrounding environment and concrete composition », Thèse de doctorat, NTNU, Trondheim. 198 p.
- LEMAIRE, G., (1999), « Etude des mécanismes de migration ionique dans les matériaux cimentaires », Mémoire de maîtrise ès science, Université Laval, Québec, Canada. 125 p.
- LI, L.Y., PAGE, C. L., (1998), « Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete : Influence of ionic activity coefficients », Computational Materials Science, Vol. 9, p. 303-308.
- LU, X., (1997), « Application of the Nernst-Einstein Equation to Concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 2, p. 293-302.
- LU, S., (1995), « Measurable microstructural properties and their relationship to chloride migration and durability of concrete », Master, university of technology China, 91 p.
- MAE, N., MOORS, H., De CANNIERE, P., AERTSENS, M. et PUT, M., (1998), « Determination of the diffusion coefficient of ionic species in boom clay by electromigration : feasibility study », Radiochemical Acta, n°82, p. 183- 189.
- MANGAT, P.S., MOLLOY, B.T., (1994), « Prediction of long term chloride concentration in concrete », Materials and Structures, 4, vol. 27, p.338-346.
- MEHTA, P. K., (1991) « Concrete in the marine environment », Elsevier Applied Science, 205 p.
- MEHTA, P. K., (1986) « Concrete : structure, properties and materials », Prentice hall, Ed., p. 105-169.
- MEHTA, P.K., MANMOHAND, (1980), « Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes », Proceeding@me Congrès International sur la chimie des ciments, Paris, vol. III, p. 1 --5.
- MIGUEL, A. O, (2007), « corrosion de las armaduras del hormigon armado en ambiente marino : zona de carrera de mareas et zona sumergida », tesis doctoral, universidad politecnica de Madrid, 540 p.
- MINDESS, S ., GRAY, R .J., SKLNYI, P., (1985), « Effect of Sika Fume Additions on the Permeability of Hydrated Portland Cement Paste and the Cement-Aggregate Interface », American Concrete Institute, p. 24-31.
- NAGLE, E., (1987), « The Zeta – Potential of cement, Part IV : Effect of simple Salts », Cement and Concrete Research, Vol. 17, p. 977-982.
- NEVILLE, A., (2000), « The confused world of sulfate attack on concrete », Review, Cement and Concrete Research 34, p. 1275-1296.

NEVILLE, A., (1995), « Chloride attack of reinforced concrete : An overview. », *Materials and Structures*, vol. 28, p. 63-70.

NF EN 206-1, (2004), « Béton – Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité », AFNOR, 65 p.

NF P 15-317, (1995), « Liants hydrauliques – Ciments pour travaux à la mer, Recueil de normes françaises », Béton et constituants du béton, Tome 3, 4ème édition, 9 p.

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, INSA Toulouse, 220 p.

NGUYEN, V.H., (2005), « Couplage dégradation chimique – Comportement en compression du béton » Thèse de doctorat, ENPC Paris France, 218 p.

NILSSON, L.O., SANDBERG, P. POULSEN, E., Tang, L., ANDERSEN, A. and FREDERIKSEN J.M., (1997) « HETEK, A system for estimation of chloride ingress into Concrete, Theoretical background », Road Directorate, Denmark, report n°83, chapitre 5, 35 p.

NILSSON, L.O., SANDBERG, P. POULSEN, E., SORENSEN, H.E. and KLINGHOFFER, O., (1996) « HETEK, Chloride penetration into concrete – State of the art – Transport processes, corrosion initiation, test methods and prediction models », Road Directorate, report n°53, p. 21-27.

NTBuild443, (1995), « Concrete, hardened : accelerated chloride penetration.Nordtest ».

NUGUE, F., (2002), « Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 299 p.

OLLIVIER, J.P, MARCHAND, J., NILSSON, L.O. (1996), « Méthodologie de prévision de la pénétration des ions chlore par diffusion dans le béton », « Concrete : from materials to structure », Proceeding of the International RILEM Conference, organized by LMT/Université Paris VI/LERM, Edited by J.P. Bournazel et Y. Malier, Arles, France, 11 et 12 Septembre, p. 38-49.

PAPADAKIS, V., VAYERENAS, C., and FARDIS M., (1991), « Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete», *ACI Materials Journal*, vol. 88, n° 2, p. 186-196.

PERRATON, D., AITCIN, P.C., VEZENA, D., (1988), « Permeability of Silica Fume Concrete », *American Concrete Institute*, SP- 108, p. 63-84.

PICANDET, V.,(2001), « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 230 p.

PIGEON, M., (1981), « Composition et hydratation du ciment Portland, Séminaire progrès dans le domaine du béton », Québec, p. 36-72.

PIJAUDIER-CABOT G., BRUNO, G., Acker, P., (2005), « Creep, Shrinkage and Durability of Concrete Structures » *Concreep-7* Edition Hermes Science Nantes, France septembre, p. 187-248.

POWERS, T.C., (1960), « Physical properties of cement paste ». 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, p. 577–611.

PRINCE, W, OLLIVIER, J.-P et TRUC, O., (1997), « Aspects électrochimiques de l'essai accéléré de perméabilité aux ions chlorures », Matériaux et Constructions, Rilem, vol. 32, n° 218, p. 243-251.

QUANG, T.N., BAROGHEL-BOUNY, V., and DANGLA, P., (2006), « Physical and chemical modelling of concrete exposed to sea water », Computer and Concrete, p. 37-44.

QUANG, T.N., (2007) « Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat LCPC Paris, France. 232 P.

QUENARD, D., KALIFA, P., PARDO, O., (1999), « Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans les pâtes de ciment », thème de recherche OA9 du LCPC, février, CSTB, Paris, 14 p.

RAHARINAIVO, A., BAROGHEL-BONY, V., (2000), « Détermination de la diffusivité des ions chlorure par migration sous champ électrique en régime stationnaire », actes des journées scientifiques du LCPC Paris, p.57-63.

RAHARINAIVO, A., BREVET, P., GRIMALDI, G., and PANNIER, G., (1987), « Relationship between Concrete Deterioration and Reinforcing-Steel Corrosion » Durability of Building Materials, V. 4, p. 97-112.

RAMACHANDRAN, V.S, BEAUDOIN, J.J., and FELDMAN, R.F., (1990), « Interaction of chloride and c-s-h. », Cement and Concrete Research, vol. 20, no. 6, p. 875.883.

REGOURD, M., HORNAIN, H., MORTUEUX, B., (1980), « Microstructure of concrete in aggressive environments durability of building material and components, American Society for Testing Materials, p. 253-268.

ROBINSON, R.A. and STOKES, R.H., (1960), « Electrolyte solutions – The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes », Butter Worths, London. 265 p.

ROLLAND, J.L, (2009), « Les bétons en milieu maritime » Béton [S] : Dossier spécial magazine française bimestriel n°20 janvier / février, accessible sur site www.portail-béton.fr, p. 49-50.

ROSENBERG, A. and ANDRADE, C., (1989), « Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete ». Materials Science of Concrete I, The American Ceramic Society, 1, p. 285-313.

ROUX, S., (2008), « Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle », Thèse de doctorat, INSA de Strasbourg, 220 p.

ROY, A., (1998), « Influence de la fissuration par compression, uniaxiale sur les propriétés de transport des bétons », Grade maître es science, Université de Laval, 190 p.

ROZIERE, E., (2007), « Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, France, 250 p.

SAMSON, E., (2000), « Modélisation des mécanismes de transport ionique dans les milieux poreux », Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de Génie Civil et Ecole Normale Supérieure, Cachan, 257 p.

SAMSON, E., LEMAIRE G., MARCHAND, J., BEAUDOIN J.J., (1999), « Modelling chemical activity effects in strong ionic solutions », Computational Materials Science, Vol. 15, p. 285-294.

SAMSON, E., (1999), « Numerical solution of the extended Nernst-Planck Model », Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 215, p. 1-8.

SORENSEN, T.S., (1994), « Determination of chloride penetration parameters for concrete », Nordtest Project 11, AEC Consulting Engineers, Vedbaek, Denmark, p. 54-94.

STANISH, K.D., HOOTON, R.D. and THOMAS, M.D.A., (1997), « Prediction of Chloride Penetration in Concrete : Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete, A Literature Review », FHWA Contract DTFH61-97-R-00022, University of Toronto, 33 p.

SURYAVANSHI, A. K., and NARAYANA, SWAMY, R., (1996), « Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structure Elements », Cement & Concrete, 26, p. 729–741.

SWATEITITHAM, S., OKAMURA, H., (2006), « Low chloride distribution in concrete structures near seashore », Doboku Gakkai Ronbunhuu Kochi, Japan, E Vol.62 N°1, p. 221-229.

TALEB, O., (2009), « Optimisation de la formulation des bétons Auto-plaçants à base de matériaux locaux », Magister, FSI, UABB, 179 p.

TANG, L., (1999), « Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions. Part 1. Theoretical considerations », Cement and Concrete Research, Vol. 29, p. 1463-1468.

TANG, L., (1999), « Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions. Part 2. Experimental evaluations », Cement and Concrete Research, Vol. 29, p. 1469-1474.

TANG, L., (1996), « Chloride transport in concrete-measurement and predictions », doctoral thesis, publication 6, dept of building materials, chalmers University of technology, Gothenburg, Sweden, 96 p.

TANG, L., et NILSSON, L.O., (1993), « Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars », Cement and Concrete Research, vol. 23, p. 247-253.

TANG, L., et NILSSON L.O., (1992), « Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field », ACI Materials Journal, Vol. 89, no. 1, p. 49-53.

Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, (2002), « Méthodes d'essai N°58 : Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons » LCPC France, 87 p.

TOGNAZZI, C., (1998), « Couplage fissuration – dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, CEA CEN Saclay, Toulouse. 198 p.

- TORRENTI, J.M., DIDRY, O., OLLIVIER, J.P., PLAS, F., (1999), « La dégradation des bétons, couplage fissuration dégradation chimique », Communications en mécanique, Edition Hermès.
- TRUC, O., (2000), « Prediction of Chloride Penetration Into Saturated Concrete-Multi-Species approach », PhD thesis, INSA Toulouse. 248 p.
- TRUC, O., OLLIVIER, J.P. et CARACASSES, M., (1999), « A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test », Cement and Concrete Research, vol. 30, p. 217-226.
- TUTTI K., (1990) « Corrosion of steel in concrete », Swedish cement and concrete research institute, Ed. Stockholm, 469 p.
- USHIYAMA, H. et GOTO, S., (2000), « Diffusion of various ions in hardened portland cement pastes », The VI International congress on the chemistry of cement, Moscou, 79, p. 74–258.
- VAN BREUGEL, K., (1991), « Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials », TU Delft, 17 p.
- VERBECK, G.J., HELMUT, R.H., (2005), « Structures and physical properties of cement paste », 5th International Congress on the Chemistry of Cement, thème III.C : Structural models for hydrated cement pastes, Proceedings session III, p. 1-32.
- YANG, C.C., CHO, S.W., CHI, J.M., HUANG, R., (2002), « An electrochemical method for accelerated chloride migration test in cement-based materials », Article in press, Materials chemistry and physics, 9410, p. 1-9.
- ZHANG, J.-Z. et BUENFELD, N.R., (2000), « Membrane potential and its influence on chloride transport in cementitious materials », 2nd International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, organized by RILEM TC 178-TMC « Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete », Septembre, Paris France, p. 11-12
- ZHANG, T., GJORV, O.E., (1995), « Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 7, p. 1535-1542.
- ZHANG, T., GJORV, O.E., (1995), « Diffusion behaviour of chloride ions in concrete », « Chloride Penetration into concrete », Proceedings of the International RILEM Workshop, St-Rémy-lès-Chevreuse, Octobre, p. 15-18.
- ZHANG, T., GJORV, O.E., (1994), « An electrochemical method for accelerated testing of chloride diffusivity in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 24, p. 1534-1548.

RESUME

Le principal risque identifié en terme de durabilité des bétons armés en milieu marin est lié à la pénétration d'un agent sévèrement agressif : les chlorures. Ce phénomène a pour conséquence la corrosion des armatures. Le sujet est largement étudié dans le monde car l'enjeu économique est très important.

Notre étude s'inscrit au centre de cette préoccupation en vue de mener des recherches sur le mécanisme de transport diffusif des ions chlorures qui a une influence prépondérante sur la durabilité des ouvrages en bétons. L'étude concerne plus particulièrement les transferts de matière ou seul le transport sous gradient de concentration est considéré, afin de déterminer un indicateur crucial de durabilité qui est la diffusivité (coefficient de diffusion).

A l'aide d'un essai de migration sous champ électrique, le coefficient de diffusion (D_e) est déterminé en régime stationnaire à partir de l'équation de Nernst-Planck basée sur des mesures des flux de chlorures et de temps. De ce fait trois bétons à matériaux locaux ont été formulés : un béton ordinaire, un béton auto-plaçant, un béton à haute performance (avec fumée de silice). Aussi la détermination des isothermes d'interactions pour un béton ordinaire ont été faites.

Les essais ont mis en évidence une très bonne corrélation entre les essais de migration menés au sein de notre laboratoire à l'image des essais menés au laboratoire GeM de L'IUT de Saint-Nazaire à l'université de Nantes.

L'étude menée sur différents bétons a contribué à une meilleure compréhension du comportement du béton dans un milieu chlorhydrique. Cette expérience constitue un outil de base qui permet de prédire la pérennité des structures des bétons.

Mots clés : Durabilité, performance, béton, diffusion des ions chlorure, migration, coefficient de diffusion.

ABSTRACT

The main risk identified in terms of durability of reinforced concrete in marine environment is linked to the penetration of a severely aggressive agent : chlorides. This phenomena cause the corrosion of reinforcement of concrete. The subject is widely studied in the world because the economic part is very important.

Our study is the focus of this approach to conduct research on the mechanism of diffusive transport of chloride ions, which has an influence on the durability of concrete structures. The study focuses on the transfer of material, and only the transport concentration gradient is considered to determine a crucial indicator of sustainability wich is the diffusivity (diffusion coefficient).

Using a migration test under electric field, the diffusion coefficient (D_e) is determined by steady state from the equation of Nernst-Planck based on flux measurements of chloride and time. Three specimens of concrete materials were formulated: a ordinary concrete, a self-consolidated concrete, and high-performance concrete (with silica fume). Also the determination of isotherms interactions for ordinary concrete were made.

The tests have shown very good correlation between the migration tests conducted in our laboratory and other test at the laboratory GeM of IUT of Saint-Nazaire at the University of Nantes.

The study of various concrete contributed to a better understanding of the behavior of concrete in a chloride environment. This experience is a basic tool that can predict the durability of concrete structures.

Keywords : Durability, performance, concrete, chloride ion diffusion, migration, diffusion coefficient.

ملخص

الخطر الرئيسي الذي تم تحديده من حيث ديمومة الخرسانة المسلحة في البيئة البحرية يرتبط باختراق كائن شديد العدوانية : الكلوريدات. وهذا يؤدي إلى تآكل الحديد. هذا الموضوع درس على نطاق واسع في العالم بسبب ارتباطه الهام بالاقتصاد.

تم تركيز هذه الدراسة على هذا النهج لإجراء بحوث بشأن آلية نقل ناشر أيونات كلوريد ، والتي لها تأثير على متانة الهياكل الخرسانية. وتركز الدراسة على نقل المواد وخاصة النقل بالتركيز على الاتحار لحسم تحديد مؤشر الاستدامة المسمى معامل النشر (coefficient de diffusion).

باستخدام الهجرة الكهربائية تحت الاختبار الميداني ، نحسب معامل النشر (D_e) باستعمال معادلة Nernst-planck الذي يقوم على قياس تدفق الكلوريد والوقت. ولهذا أنجزت ثلاثة عينات من مادة الخرسانة على صيغة : خرسانة عادية ، خرسانة ذاتية الدمج ، و خرسانة عالية الجودة (ببخار السيليكا). كما ضبطت تفاعلات الأيسوثرم بين أيون كلوريد و الخرسانة العادية.

دراستنا على مختلف الخرسانات ساهم في فهم أفضل لسلوك الخرسانة في بيئة الكلوريد . هذه التجربة هي الأداة الأساسية التي يمكن أن تنبنا بديمومة المنشآت الخرسانية.

الكلمات الرئيسية: الاستدامة، الخرسانة ، نشر أيون كلوريد ، الهجرة ، معامل النشر.