

# Evaluation de la qualité du béton, analyses physiques et chimiques

Yves F. Houst, Lausanne

## 1. Introduction

La résistance aux attaques chimiques et physiques du béton armé est la combinaison de facteurs liés à la composition chimique, à la microstructure du matériau, ainsi qu'à l'environnement. Il est évident que tous les facteurs qui agissent sur la durabilité du béton en général influencent également la durabilité du béton armé. Nous nous limiterons cependant ici à traiter les facteurs qui influencent particulièrement le béton armé avec des armatures en acier, à l'exclusion des fibres synthétiques ou de verre.

Le problème étant ainsi exposé, il s'agit donc essentiellement d'énumérer et de préciser les principaux facteurs qui agissent sur la corrosion des armatures en acier et de décrire les méthodes de caractérisation physique et d'analyse chimique du béton, et d'interpréter les résultats.

Le béton est un matériau composite poreux; la porosité est une caractéristique physique qui influence très fortement la durabilité. En effet, les attaques chimiques et certaines contraintes physiques (gel, retrait, etc.) sont liées à la porosité. Les substances agressives (dissoutes ou à l'état gazeux) sont véhiculées à l'intérieur du béton à travers le système poreux. Il s'agira donc de décrire les méthodes de caractérisation de ce système poreux. La teneur en eau du béton est en partie liée à la porosité. D'autre part, un certain nombre de substances sont réputées être dangereuses pour le béton armé. Par exemple, l'influence néfaste des sels contenant des chlorures utilisés pour le déverglaçage des chaussées en hiver est bien connue. Les méthodes permettant de déterminer la teneur des chlorures dans le béton, ainsi que leur profondeur de pénétration sont donc importantes à connaître. C'est pourquoi nous attacherons une importance non négligeable à ce problème.

Il est bien connu que les armatures en acier sont utilisées dans le béton armé, d'une part parce que le coefficient de dilatation thermique du béton et de l'acier sont du même ordre de grandeur, et d'autre part parce que l'acier est protégé (ou passivé) dans le milieu basique du béton. Cependant, la protection qui est assurée aux aciers par le béton a tendance à disparaître au cours du temps par la réaction des composés basiques du ciment avec le gaz carbonique normalement présent dans l'air. Cette réaction est appelée carbonatation. Il faudra donc également traiter des méthodes permettant d'évaluer l'état de carbonatation du béton.

Pour que les aciers rouillent ou s'oxydent, il faut en général de l'oxygène, et celui-ci doit être à disposition à proximité de l'armature pour que la réaction de corrosion puisse avoir lieu. Les mécanismes et les facteurs qui gouvernent la pénétration de l'oxygène dans le béton seront également traités.

## 2. Caractéristiques du système poreux

### 2.1 Description

Les bétons et les mortiers contiennent divers types de vides qui ont une influence importante sur leurs propriétés. Ces vides ont des tailles très variables s'étendant du nanomètre à quelques millimètres. On peut les classer en deux grandes catégories : les grands pores et les pores capillaires (tableau 1).

Les grands pores ont un diamètre supérieur à 5  $\mu\text{m}$  et sont en général de forme sphérique, contrairement aux pores capillaires plus petits. Les grands pores sont constitués de pores d'air accidentel, dus à la non-élimination de cet air durant le compactage, et de pores d'air entraîné ou occlus, dont la

Tableau 1

Les différents types de pores des bétons et mortiers [2]

Classification	taille	Méthode d'analyse	Origine	Importance
Grands pores	> 5 $\mu\text{m}$	microscopie optique	air entraîné, air occlus, mise en place défectueuse; excès d'eau de gâchage	limitent la résistance et la durabilité
Pores capillaires				
- macropores	> 50 nm	porosimétrie au mercure	reste des vides remplis d'eau dans les pâtes fraîches	contrôlent la perméabilité et la durabilité
- mesopores	2,6-50 nm	porosimétrie au mercure adsorption-désorption de gaz	restes des vides remplis d'eau; les plus petits pores associés au C-S-H	effets capillaires; créent des contraintes lors du séchage
- micropores	< 2,6 nm	adsorption - désorption de gaz	associés au C-S-H	peuvent provoquer des effets de disjonction lors du séchage et de l'humidification

taille est essentiellement comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ , tandis que celles des pores d'air accidentels peut couramment atteindre 3 mm. Ces grands pores affectent de façon importante la résistance et l'imperméabilité des matériaux.

Les pores capillaires représentent l'espace non rempli par les composés solides de la pâte de ciment durcie. Le volume total d'un mélange ciment-eau reste pratiquement inchangé durant le processus d'hydratation. La masse volumique apparente des produits d'hydratation est considérablement plus faible que la masse spécifique du ciment anhydre; on peut estimer que 1  $\text{cm}^3$  de ciment Portland produit environ 2  $\text{cm}^3$  de produits d'hydratation lorsque l'hydratation est complète. On doit considérer que l'hydratation est un processus durant lequel l'espace occupé originellement par le ciment et l'eau est remplacé au fur et à mesure de l'avancement de la réaction par les produits d'hydratation. L'espace qui n'est occupé ni par le ciment, ni par les produits d'hydratation représente les pores capillaires, le volume et la taille de ces capillaires sont déterminés par la distance initiale entre les particules de ciment anhydre dans la pâte de ciment fraîche (c'est-

à-dire essentiellement du rapport eau/ciment) et du degré d'hydratation du ciment. Les pores capillaires sont subdivisés en trois classes de taille selon leurs influences sur les propriétés de la pâte de ciment durcie (tableau 1). Les macropores sont essentiellement présents dans les bétons jeunes ou les bétons où le rapport eau/ciment est élevé. Dans les bétons où le ciment est bien hydraté, avec un rapport eau/ciment bas, ce sont les mesopores qui dominent. Les micropores ont un diamètre inférieur à 2,6 nm. Dans certaines conditions, le départ de l'eau présente dans les micropores peut contribuer au retrait et au fluage.

Dans un béton très jeune, tous les pores sont remplis d'eau, exceptés ceux formés par l'air accidentel ou volontairement entraîné. Puis, comme le matériau est généralement en contact avec l'atmosphère dont l'humidité relative est inférieure à 100 %, il y a perte d'eau. Cette perte est continue jusqu'à une humidité relative nulle. Malgré ce fait, on peut définir divers types d'eau.

L'eau capillaire se trouve d'une part dans les macropores (> 50 nm) où on peut la considérer comme eau libre, son élimination ne provoquant

pas de variation de volume et, d'autre part, dans les petits capillaires (5 à 50 nm) où son départ provoque un retrait. L'eau, dans ces derniers pores, est retenue par tension capillaire. Les pores de 5 nm sont remplis au-dessus de 81 % H.R. et ceux de 50 nm au-dessus de 98 % H.R. (d'après l'équation de Kelvin).

L'eau adsorbée est très proche de la surface solide où elle est retenue par les forces attractives superficielles : c'est l'adsorption physique. Il a été suggéré que jusqu'à six couches de molécules d'eau (1,5 nm) peuvent être retenues par des liaisons hydrogènes. Comme l'énergie de liaison des molécules d'eau individuelle décroît avec leur éloignement de la surface du solide, une partie importante de l'eau adsorbée peut être éliminée lors d'un séchage à 30 % H.R. La perte de l'eau adsorbée est essentiellement responsable du retrait de dessiccation de la pâte de ciment durcie.

L'eau des micropores est associée aux produits d'hydratation où elle est fortement liée. Cette eau peut être éliminée dans une atmosphère dont l'humidité relative est inférieure à 11 %.

L'eau chimiquement liée fait partie intégrante de la structure des divers produits d'hydratation du ciment. Cette eau n'est pas éliminée par un séchage, mais par décomposition des hydrates lors d'un chauffage à température élevée. L'eau chimiquement liée est de l'ordre de 23 % du ciment entièrement hydraté.

## 2.2 Méthodes de caractérisation

### 2.2.1 Porosimétrie au mercure

La méthode consiste à placer l'échantillon dans du mercure et à mesurer le volume qui pénètre à des pressions croissantes. La loi de Laplace donne la relation entre la pression du mercure et le rayon minimum des pores injectés :

$$p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

P : pression du mercure

$\gamma$  : tension superficielle du mercure

$\theta$  : angle de contact du mercure avec le matériau considéré

r : rayon du pore

Un exemple d'enregistrement de la distribution de la taille des pores d'un mortier est donnée à la figure 1. Cette technique est celle qui permet la mesure la plus étendue de la taille des pores. La limite de diamètre supérieure peut atteindre 0,5 mm, tandis que la limite inférieure peut atteindre 5 nm. On peut donc ainsi évaluer le pourcentage de grands pores, de macropores et de mesopores. Les pores jouent un rôle important dans la durabilité. Ce n'est donc pas seulement la porosité totale, mais la distribution de la taille des pores qui contrôle la résistance, la perméabilité et les changements de volume du béton.

Avec cette technique, on a pu montrer que ce ne sont pratiquement que les pores plus grands que 132 nm qui influencent la perméabilité du béton à l'eau [1].

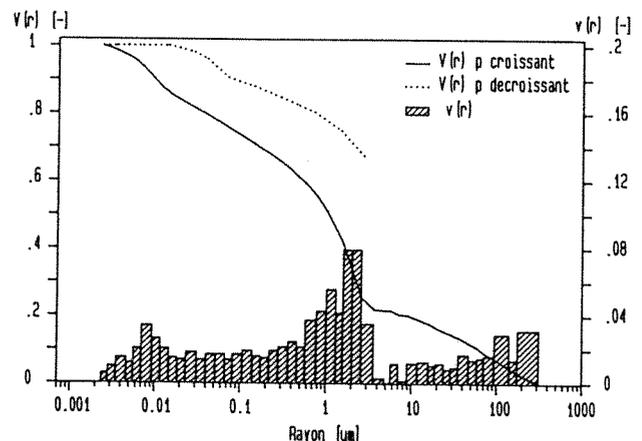


Figure 1

Distribution de la taille des pores d'un mortier 0-3 mm, CP300. En trait continu : distribution cumulée à pression croissante; en pointillé à pression décroissante. L'histogramme donne les répartitions par taille

### 2.2.2 Porosité totale

Cet essai se fait simplement par la mesure de l'absorption d'eau sous vide d'un échantillon préalablement séché jusqu'à masse constante à 105°C ( $m_1$ ). Le volume de l'échantillon est déterminé en faisant la différence du poids de l'échantillon saturé d'eau ( $m_2$ ) et du poids de ce même échantillon sous l'eau ( $m_3$ ). La porosité totale ouverte ( $P_0$ ), qui est constituée de la somme de tous les pores reliés entre eux et en contact avec l'extérieur, s'exprime par le rapport :

$$P_0 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$

Comme on l'a déjà mentionné, la porosité totale n'est pas un critère suffisant pour évaluer la durabilité, mais elle est facile à mesurer et donne des renseignements très utiles. Prenons un exemple : lors de l'examen d'un ouvrage en service, on a prélevé de nombreux échantillons de béton, et l'on désirerait savoir si le béton mis en place a été gâché avec une quantité d'eau raisonnable et si la mise en place a été soignée.

On a déterminé le dosage en ciment par une méthode chimique [3] et trouvé  $305 \text{ kg/m}^3$ . La mesure de la porosité totale a donné 16,3 % en volume; les valeurs permettent, en émettant certaines hypothèses, de retrouver la composition du béton.

Hypothèses :

- teneur en air 2 %
- eau d'hydratation du ciment 20 %  
(varie entre 15 et 20 % dans les bétons courants)

Pour  $1 \text{ m}^3$  de béton, nous avons donc :

- ciment : 305 kg
- air : 2 % ou 20 litres
- eau non chimiquement liée :  $163 - 20 = 143 \text{ l.}$
- eau chimiquement liée :  $305 \cdot 0,2 = 61 \text{ litres}$
- eau de gâchage :  $143 + 61 = 204 \text{ litres}$
- le rapport eau/ciment original :  $\frac{204}{305} = 0,67$

Malgré les incertitudes sur le dosage en ciment, le degré d'hydratation du ciment et la teneur en air, cette méthode convient pour une évaluation de la qualité du béton. Il est naturellement possible d'effectuer des déterminations complémentaires, mais le travail à effectuer est rarement justifié par l'amélioration de la précision obtenue.

### 2.23 Absorption d'eau par capillarité

On détermine, par la méthode décrite dans la norme SIA 162/1 [4], si la quantité d'eau absorbée par capillarité par le béton, dont une face est en contact avec de l'eau liquide, peut être évaporée par l'autre face non immergée. Si la capacité d'évaporation est supérieure à la capacité d'absorption, le béton est dit étanche. L'échantillon représenté à la figure 2 est d'abord pesé après séchage à  $50^\circ\text{C}$  durant 2 jours, puis placé dans l'enceinte de mesure, puis on détermine la masse d'eau absorbée, ainsi que la hauteur moyenne d'absorption.

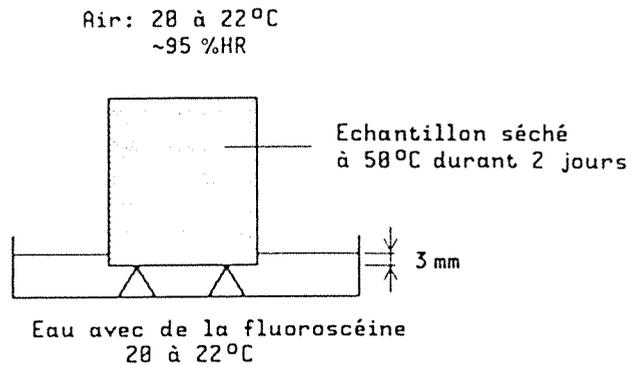


Figure 2

Représentation schématique de l'absorption d'eau par capillarité

L'interprétation des résultats est effectuée pour chaque cas particulier dont on connaît les caractéristiques : épaisseurs du béton, température, l'humidité relative et la vitesse de l'air.

### 2.24 Isotherme de sorption d'eau

L'isotherme d'adsorption décrit la teneur en eau d'équilibre à température constante fixée par un échantillon sec placé en contact avec une atmosphère à des humidités relatives croissantes.

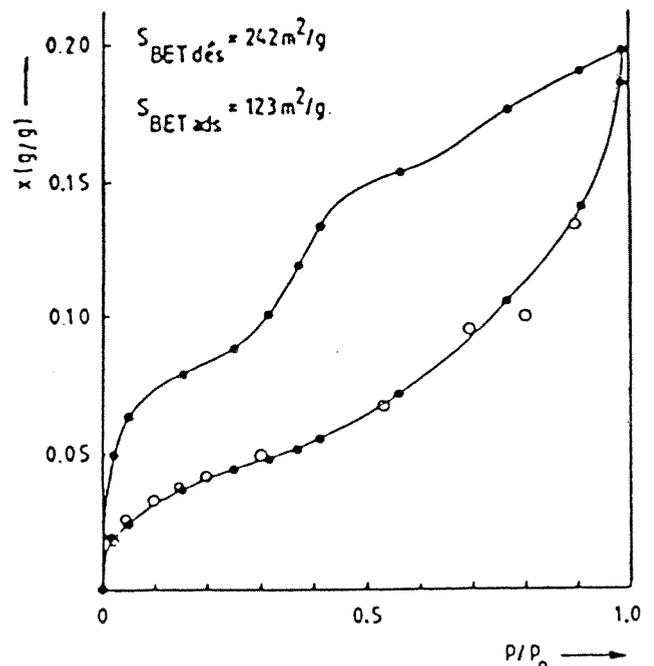


Figure 3

Isotherme de sorption d'eau (à  $25^\circ\text{C}$ ) d'une pâte de ciment durcie ( $X$  : g d'eau/g de matériau;  $P/P_0$  = humidité relative). Courbe supérieure : désorption. Les surfaces spécifiques selon BET ont été calculées en adsorption et désorption

L'isotherme de désorption est mesurée en faisant décroître l'humidité. On réunit sous le terme de sorption l'adsorption et la désorption. La figure 3 montre l'isotherme de sorption d'une pâte de ciment. L'hystérèse entre l'adsorption et la désorption est due essentiellement aux forces capillaires. La mesure des isothermes de désorption permet de mettre en évidence l'hydrofugation des matériaux poreux (qui contiennent moins d'eau) ou au contraire l'effet de substances hygroscopiques contenues dans les pores, comme par exemple les sels de déverglaçage.

### 2.25 Perméabilité et diffusivité

On parle de perméation lorsqu'on a un transport de matière lié à un gradient de pression, et de diffusion lorsque le transport est lié à un gradient de concentration. Dans le cas unidimensionnel, on a pour la perméabilité l'équation de Darcy :

$$Q = K \cdot A \frac{dP}{dx}$$

où

Q : flux à travers l'échantillon [m<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup>]

K : coefficient de perméabilité [m · s<sup>-1</sup>]

A : section à travers laquelle la perméation a lieu [m<sup>2</sup>]

$\frac{dP}{dx}$  : gradient de pression [-]

La détermination de la perméabilité à l'eau est décrite par exemple dans la norme DIN 1048 [5]. On force de l'eau à 1 bar à pénétrer dans le béton durant 48 h, puis on augmente la pression à 3 bar, puis à 7 bar, cela chaque fois durant 24 h. Si l'eau a traversé l'échantillon (épaisseur 120 mm), on arrête l'essai, sinon l'échantillon est rompu et on mesure la profondeur de pénétration d'eau.

La diffusion à l'état liquide ou gazeux est décrite par l'équation de Fick :

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

J : densité du flux [mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-2</sup>]

D : coefficient de diffusion [m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>]

$\frac{dc}{dx}$  : gradient de concentration de l'espèce diffusant [mol · m<sup>-4</sup>]

Les coefficients de perméabilité et de diffusion caractérisent le matériau. La variation du coefficient de perméabilité d'une pâte de ciment avec le rapport eau/ciment est

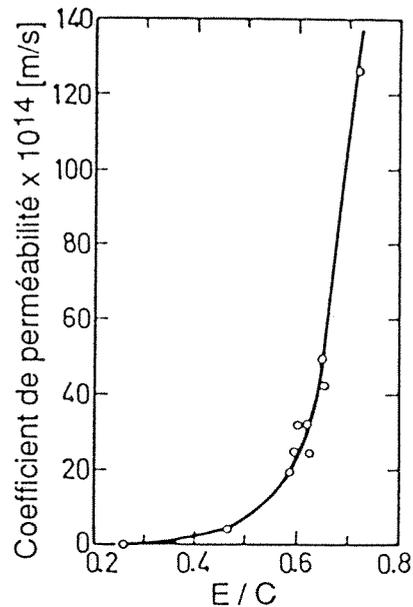


Figure 4  
Variation du coefficient de perméabilité d'une pâte de ciment en fonction du rapport eau/ciment [6]

représentée à la figure 4. La variation des coefficients de diffusion de l'oxygène (O<sub>2</sub>) et du gaz carbonique CO<sub>2</sub> en fonction de différentes teneurs en eau à l'équilibre est donnée à la figure 5.

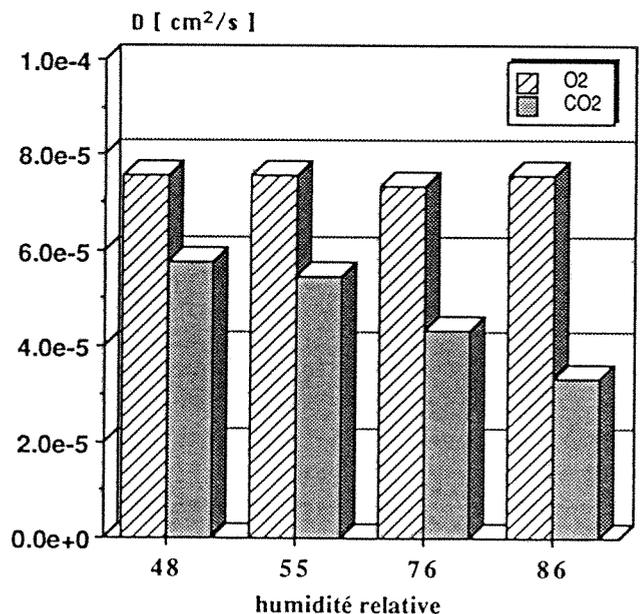


Figure 5  
Coefficients de diffusion de O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> à travers une pâte de ciment (e/c = 0,4) en fonction de l'humidité relative

### 3. Mesure de la carbonatation du béton

#### 3.1 Définition

On appelle carbonatation la réaction de neutralisation des composés basiques par le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) présent normalement dans l'air (à raison de 0,03 % en volume) et dans les eaux naturelles.

Ce sont d'abord les produits d'hydratation qui réagissent :

- NaOH et KOH, produits d'hydratation des alcalins Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O
- Ca(OH)<sub>2</sub>, produit par l'hydratation des silicates et de CaO libre.

Dans certaines circonstances, même les composés anhydres du ciment peuvent se carbonater.

D'après Longuet et al. [8], le pH (mesure de l'acidité) de l'eau se trouvant dans les pores d'une pâte de ciment varie entre 12,95 et 13,9 selon l'âge et le type de ciment. La carbonatation se traduit par une baisse du pH qui varie de basique à approximativement neutre (~ 7). On appelle profondeur de carbonatation l'épaisseur de la couche carbonatée.

#### 3.2 Prélèvement et type d'éprouvette

##### 3.2.1 Essais de laboratoire

On utilise des prismes en béton de section minimale 100 x 100 mm qui peuvent être fendus en longueurs d'environ 50 mm, pour chaque date d'essai. Les dimensions 40 x 40 x 160 mm sont recommandées pour les prismes en mortier dont une tranche d'environ 20 mm est détachée à chaque date d'essai.

Au cours de la préparation des éprouvettes, il est important d'éviter à la surface du béton tout effet non souhaitable qui pourrait fausser les mesures. Par exemple, les agents de démoulage doivent être limités autant que possible. Le type de cure choisi (durée de conservation sous l'eau, étendue du séchage en conservation à l'air, durcissement accéléré, etc.) doit être défini et suivi avec précision au cours des essais, ainsi que les conditions climatiques de conservation (humidité relative, niveau de la concentration en CO<sub>2</sub>,

etc.). Normalement la conservation doit être réalisée dans les conditions suivantes : concentration en CO<sub>2</sub> d'environ 0,03 % en volume, température de 20°C et humidité relative de 65 %. En dehors de la conservation normale en laboratoire, le stockage à l'extérieur sous couverture ou à découvert peut convenir.

Des essais accélérés peuvent être réalisés avec des concentrations en CO<sub>2</sub> beaucoup plus élevées. Il est toutefois difficile de corrélérer les résultats de ces essais avec une exposition à l'air normal.

##### 3.2.2 Essai des structures en place

Pour le choix des lieux de prélèvement d'échantillons, on tiendra particulièrement compte des conditions de l'environnement comme l'exposition aux intempéries et l'orientation de la construction, ainsi que de l'aspect et de l'exécution des divers éléments de construction. Les lieux et le nombre de prélèvements doivent être choisis selon la position et la disposition des armatures. On mesurera l'épaisseur de l'enrobage de l'armature par le béton lors de prélèvement [9].

La détermination de la profondeur de carbonatation s'effectue le plus commodément en utilisant des carottes prélevées sur les structures en place. Le diamètre des carottes doit être d'au minimum 50 mm. Dans les essais d'estimation approximative de la profondeur moyenne de carbonatation sous différentes orientations, des éprouvettes peuvent être aussi prélevées de la surface au burin, et on mesure alors la profondeur de carbonatation, soit sur un fragment, soit à la cassure.

La détermination de la profondeur de carbonatation des carottes doit s'effectuer immédiatement après le prélèvement. Si pour des raisons particulières on ne peut éviter un stockage plus long, les éprouvettes doivent être stockées jusqu'au moment des mesures dans des conteneurs étanches au CO<sub>2</sub>.

Il convient de mesurer la profondeur de carbonatation sur des surfaces détachées des échantillons à angle droit par rapport à la surface d'un élément de structure. Les mesures effectuées sur la surface extérieure de carottes sont moins satisfaisantes.

Kölliker [10] propose d'effectuer la mesure sur la poudre obtenue par un forage de faible diamètre. Cette méthode a l'avantage d'être moins destructrice que le carottage.

### 3.3 Méthodes de mesure

#### 3.3.1 Méthodes colorimétriques

La méthode courante de mesure de la profondeur de carbonatation s'effectue sur la surface fraîchement cassée et débarrassée de la poussière et des particules détachées après rupture, en pulvérisant une solution d'indicateur de pH coloré. Cet indicateur est généralement la phénolphtaléine en solution à 1 % dans l'éthanol à 70 %, qui vire d'incolore à rouge dans le domaine de pH de 8,4 à 10,0. On utilise aussi parfois la thymolphtaléine qui vire d'incolore à bleu de pH 9,3 à 10,0. La couleur de cet indicateur a toutefois tendance à disparaître assez rapidement. La coloration peut être stabilisée en pulvérisant une résine après séchage.

On effectue la mesure à l'aide d'un instrument adéquat avec une précision d'un mm, 24 heures après la pulvérisation [11]. Ce retard permet généralement de mieux mettre en évidence les limites entre matériau carbonaté et non carbonaté.

Si le front de carbonatation suit une droite parallèle à la surface, on détermine la profondeur de carbonatation  $d_k$  comme le montre la figure 6a. Lorsque le front de carbonatation suit la figure 6b, on détermine une profondeur de carbonatation moyenne  $d_k$  et maximum  $d_{kmax}$ . Enfin, si le front de carbonatation suit une droite parallèle à la surface avec des zones isolées où la carbonatation est plus profonde (figure 6c), on détermine une profondeur de carbonatation maximum  $d_{kmax}$ , ainsi qu'une profondeur de carbonatation normale  $d_k$ . Pour ce dernier cas, on ne calcule pas de moyenne.

Dans le cas de béton à gros granulats, on prendra garde à mesurer la carbonatation seulement dans la "pâte" de ciment durcie.

Il faut signaler que cette méthode ne permet pas de déterminer si la réduction du pH résulte d'autres influences que celle de la réaction du  $CO_2$  (par exemple  $HCl$ ,  $SO_2$  ou autres gaz acides).

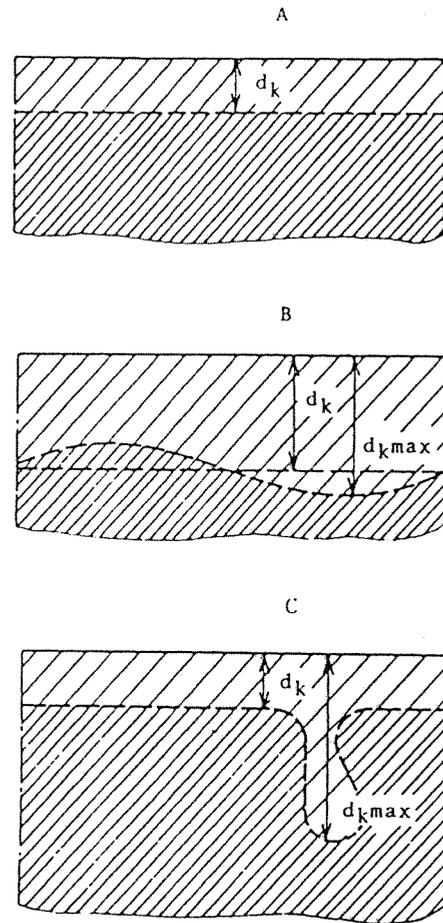


Figure 6  
Définition de la profondeur de carbonatation selon divers cas [11]

#### 3.3.2 Examen microscopique [9]

Des lames minces sont préparées à partir de prélèvements effectués perpendiculairement à la surface de la construction, sur des carottes de diamètre 35-100 mm. Les examens sont effectués à l'aide d'un microscope polarisant en lumière transmise polarisée. On distingue clairement, déjà avec des grossissements de 10 x à 50 x, les cristaux de carbonate dans la structure de la pâte de ciment, de la masse alcaline de la pâte qui est faiblement biréfringente. A plus fort grossissement, on peut faire la détermination des cristaux de carbonate isolés selon les critères cristallographiques.

Il est possible, en plus de la profondeur de carbonatation, d'étudier la zone de transition. La méthode convient pour des essais comparatifs et pour l'examen scientifique d'échantillons de béton. On peut en particulier observer les irrégularités de la zone de transition comme les ramifications de la carbonatation, la carbonatation le long

des pores et des fissures, ainsi que les pores créés par l'air sous les granulats.

### 3.33 Autres méthodes

D'autres méthodes ont été utilisées pour mesurer la carbonatation. Longuet [12] a décrit une méthode faisant appel à la thermogravimétrie. Pour cela, il faut comparer les pertes de masse des échantillons prélevés dans une zone carbonatée et une zone non carbonatée.

La diffractométrie des rayons X permet de mesurer la réduction de la teneur en  $\text{Ca(OH)}_2$  et l'augmentation de différentes formes de carbonate.

La spectrométrie infra-rouge et Raman ont également été utilisées, ainsi que des méthodes d'extraction chimique. De nombreuses références sur les mesures de carbonatation ont été données par Parrott [13].

Sur la figure 7, on a représenté la teneur en carbonate de calcium mesurée sur des prélèvements de poudre de mortier par pas de 0,2 mm et 1 mm. Les analyses ont été effectuées au moyen d'un analyseur de carbone automatique Leybold CSA 2003.

La largeur de la zone où le degré de carbonatation est variable dépend de

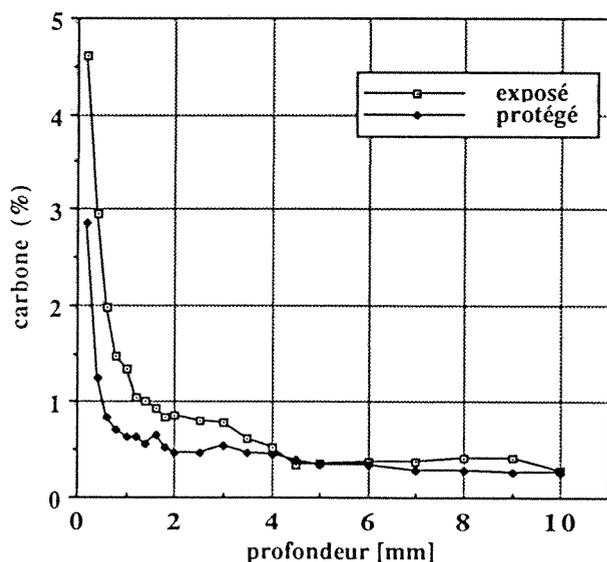


Figure 7

Répartition des carbonates (exprimés en carbone) dans un mortier après 1 année d'exposition à l'extérieur, avec une face directement exposée et une face protégée

paramètres tels que type d'exposition et perméabilité du matériau.

## 4. Détermination de la teneur en chlorures

### 4.1 Détermination quantitative

#### 4.1.1 Introduction

L'effet des chlorures sur la corrosion des armatures est bien connu actuellement et il est nécessaire de disposer de méthodes d'analyse fiables et reproductibles. La SIA a récemment nommé une commission qui avait la charge d'établir une recommandation. La commission a remis un projet qui a été mis en consultation et la recommandation pourrait donc être prochainement adoptée [15]. Les chlorures dans le béton proviennent d'abord de ses constituants, puis surtout des sels de déverglaçage. Les teneurs admissibles en chlorures des différents constituants du béton sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

Teneur admissible en chlorures des constituants du béton [16]. Ces teneurs sont indiquées en % pour les solides et en mg/l pour l'eau.

Constituant	Béton	Béton armé	Béton précontraint
Ciment	0,1	0,1	0,1
Granulat	0,04	0,04	0,04
Eau de gâchage	4500	2000	
Adjuvant	-	0,2 (ou <0,01 % du béton)	0,04 (liés) 0,02 (libres)
Additif	0,1 (trass)	0,1 (trass ou cendre volante)	0,1 (liés)

Les chlorures dans le béton durci peuvent se trouver en partie libres et en partie liés chimiquement, surtout avec l'aluminate tricalcique du ciment. Du point de vue de la corrosion, ce ne sont que les chlorures libres qui sont actifs. Cependant, ces chlorures liés sont libérés par la carbonatation qui les rend donc actifs. C'est pourquoi on préfère en général faire référence à des teneurs en chlorures totaux (liés et libres).

Les méthodes de détermination des chlorures comprennent en général trois étapes qui sont

le prélèvement, la mise en solution et l'analyse. La méthode générale peut se baser sur un des choix à disposition à chaque étape. Le résultat final pourra parfois dépendre du choix effectué, comme nous le verrons par la suite.

D'autre part, il existe une méthode permettant l'analyse sans mise en solution et une méthode de détermination semi-quantitative. Ces méthodes seront brièvement décrites.

#### 4.12 Prélèvement des échantillons

Les échantillons sont prélevés sous forme de carottes, de fragments ou de poudre. A cause du risque de délavage des chlorures, il est recommandé d'utiliser un minimum d'eau si le prélèvement est effectué à l'aide d'eau de refroidissement. Dans ce cas, on prélèvera de préférence des carottes d'un diamètre d'au moins 100 mm. Il faudra également éviter l'emploi d'eau contenant plus de 50 mg/l de chlorures. Avec un prélèvement à sec, les carottes de diamètre 50 mm peuvent suffire.

Dans le cas de prélèvement de poudre à l'aide d'une mèche, d'un burin, etc., on prélèvera au moins 10 g de poudre en effectuant plusieurs trous de prélèvement. La poudre sera séparée par pas de prélèvement de 10 à 20 mm.

#### 4.13 Extraction

L'extraction est l'opération qui fait passer les chlorures présents dans le béton en solution où on les dosera par une méthode adéquate.

La quantité de chlorures mise en solution lors de l'extraction dépend de :

- la température et la durée du processus d'extraction
- la quantité et le type de solvant
- la finesse de l'échantillon de poudre analysée
- la forme sous laquelle se trouvent les chlorures.

L'extraction est effectuée sur des échantillons réduits en poudre passant au tamis de 0,09 mm d'ouverture et séchés à 105°C.

On distingue couramment trois types d'extraction :

- extraction à l'eau chaude
- extraction à l'acide nitrique
- extraction à l'eau chaude à l'appareil Soxhlet

La première méthode a pour but de ne solubiliser que les chlorures libres. Toutefois, cette méthode s'est avérée peu reproductible. Pour un temps d'extraction suffisant, le résultat n'est influencé que par le rapport poudre/eau [16]. Il est en tout cas sûr que cette méthode solubilise moins de chlorures que les deux autres [16, 17]. On ne saurait donc la recommander. De plus, le concept de chlorures libres n'a plus d'intérêt lorsque les chlorures combinés sont susceptibles d'être libérés par la carbonatation.

L'extraction à l'acide nitrique permet de solubiliser en général plus de 95 % des chlorures [17]. L'extraction au Soxhlet permet d'extraire les chlorures à pratiquement 100 % [16]. La méthode consiste à mettre en contact la poudre avec de l'eau chaude pour solubiliser les chlorures, puis à distiller une partie de cette eau et à la renvoyer sur l'échantillon. L'extraction Soxhlet effectuée cette opération automatiquement autant de fois que nécessaire. Cette dernière méthode fournit une solution ne contenant que peu de fer et d'aluminium qu'il faut éliminer en principe avant le dosage.

#### 4.14 Dosages par voie humide

Lorsque les chlorures ont été mis en solution par un des procédés décrits ci-avant, on utilise les méthodes classiques de la chimie analytique pour leur dosage. Les détails opératoires ne seront pas traités ici, mais on pourra se reporter à des ouvrages généraux [18] ou plus spécialisés [16, 17, 19]. Les principales méthodes de dosage des chlorures en solution sont les suivantes :

##### a) Titrages

La méthode d'analyse par titrage est basée sur la précipitation des chlorures sous forme de chlorure d'argent ou de chlorure de mercure très peu soluble. Le volume de solution de nitrate d'argent ou de mercure de titre connu, nécessaire à la précipitation complète des chlorures, permet de calculer la teneur en chlorures. Le point final du titrage est déterminé :

- visuellement avec un indicateur coloré ou au moyen d'un photomètre;
- électrochimiquement par une mesure de potentiel (titrage potentiométrique).

#### b) Potentiométrie directe

Les électrodes ioniques spécifiques, en général un mono-cristal de chlorure d'argent, immergées dans une solution de chlorures, donnent un potentiel qui est proportionnel à la concentration de chlorures. Après étalonnage, on peut calculer la teneur en chlorures.

#### c) Chromatographie ionique

La solution à analyser traverse une colonne remplie d'une résine échangeuse d'anions. Le temps d'éluion est caractéristique du type d'ion présent. Par intégration du signal de la conductibilité électrique de la solution et après étalonnage, on peut calculer la concentration des ions présents et notamment des ions  $\text{Cl}^-$ .

#### d) Colorimétrie

On compare l'absorption lumineuse de la solution inconnue à laquelle on a ajouté du thiocyanate de mercure (II) et du fer (III) à celle de mêmes solutions concernant des teneurs en chlorures connues (formation de thiocyanate de fer (III)). L'étalonnage permet de calculer la teneur en chlorures.

#### 4.15 Méthode par voie sèche

La détermination de la teneur en chlorures des bétons au moyen de l'analyse par fluorescence X a été réalisée par LUKAS [20]. Cette méthode permet de déterminer les chlorures totaux. On compare l'intensité d'une raie du chlore de l'échantillon à analyser à celle du chlore d'échantillons connus. La teneur en chlore est mesurée sur une courbe de qualification.

La méthode a deux avantages importants : elle permet d'analyser rapidement un grand nombre d'échantillons en peu de temps et elle peut être entièrement automatisée. Cependant, l'analyse est effectuée sur une faible quantité de poudre, ce qui peut poser un problème de représentativité des échantillons. Le plus gros inconvénient réside certainement dans l'investissement considérable à faire pour un tel équipement.

## 4.2 Déterminations semi-quantitative et qualitative

### 4.21 Méthode semi-quantitative

Les chlorures peuvent être déterminés de manière semi-quantitative au moyen de bandelettes ou de bâtonnets indicateurs. La méthode est capable de donner un ordre de grandeur, mais elle peut fournir des résultats quelquefois inférieurs de 40 % à ceux donnés par l'analyse quantitative [21].

La méthode est adaptée aux conditions de chantier et donc pour une détermination à titre d'orientation. Les échantillons sous forme de poudre conviennent le mieux. L'expérience montre que si l'on broie des fragments de béton, il y a un risque de séparation de granulats, ce qui conduit à des résultats erronés.

### 4.22 Méthodes qualitatives

Une méthode dite "méthode au chromate" a été développée par Locher et Sprung [22]. Une surface créée par rupture de béton est pulvérisée successivement avec une solution de nitrate d'argent 0,1 m, puis après séchage avec une solution jaune de chromate de potassium. Les zones contenant du chlorure d'argent se colorent en jaune, tandis que les zones où il n'y a pas de chlorures prennent une couleur rouge-brun due à la formation de chromate d'argent. Pour avoir précipitation du chromate d'argent, le film de solution au contact du béton doit avoir un pH compris entre 6,5 et 10. Cette condition est remplie pour les bétons carbonatés. S'ils ne le sont pas, ce qui arrive souvent avec la pénétration de sels de déverglaçage, il faut neutraliser la couche de béton superficielle au moyen d'acide nitrique dilué, ce qui n'est pas toujours facile. La limite de détection de cette méthode est d'environ 0,3 à 0,4 % de chlorures exprimés par rapport au ciment, ce qui correspond approximativement à la part des chlorures combinés dans un béton non carbonaté.

Pour pallier à ces inconvénients, une nouvelle méthode a été proposée récemment [23, 24]. On pulvérise sur une surface de béton créée par rupture une solution de nitrate d'argent 1 m, ce qui précipite les chlorures sous forme de

chlorure d'argent peu soluble. Dans les zones exemptes de chlorures libres, il se forme surtout de l'oxyde d'argent (I) brun. Sous l'effet du rayonnement ultra-violet du soleil ou artificiel, le chlorure d'argent est partiellement décomposé. Le mélange de chlorure d'argent et de l'argent ainsi produit sur la surface de béton prend une teinte gris-argent à gris-bleuâtre après 5 à 10 minutes d'exposition au rayonnement ultra-violet selon la concentration des ions chlorures. De plus, en pulvérisant sur une surface de béton sans chlorures une solution de nitrate d'argent, puis une solution de chromate de potassium, il est également possible de déceler les zones carbonatées par la teinte rouge-brun de la pâte de ciment.

#### 4.3 Rapport d'analyse

Les résultats donnés dans le rapport doivent permettre une évaluation de la situation de l'ouvrage ou de l'élément de structure qui a été analysé. Pour cela, il est indispensable que le rapport indique la méthode utilisée, ainsi qu'un minimum des conditions expérimentales (type d'échantillon, prise de l'échantillon, homogénéisation, analyse effectuée à double, marge d'erreur).

On a vu que certaines méthodes permettaient de déterminer les chlorures totaux ou les chlorures libres. Pour l'évaluation des résultats, il est également indispensable de savoir quel est le type de chlorure déterminé.

De façon générale, on mesurera également la profondeur de carbonatation avant la teneur en chlorures sur les mêmes échantillons.

Les diverses méthodes et possibilités d'analyse qui nous avons traitées plus haut sont représentées schématiquement sur la figure 8.

#### 5. Conclusions

Les armatures du béton armé sont protégées par ce dernier des agressions de l'environnement. Malheureusement, comme le meilleur béton est poreux, les substances agressives peuvent pénétrer vers les armatures à l'état dissous ou gazeux.

Pour évaluer la qualité du béton, il faut d'abord être en mesure de caractériser son système poreux : porosité totale et distribution de la taille des pores, puis

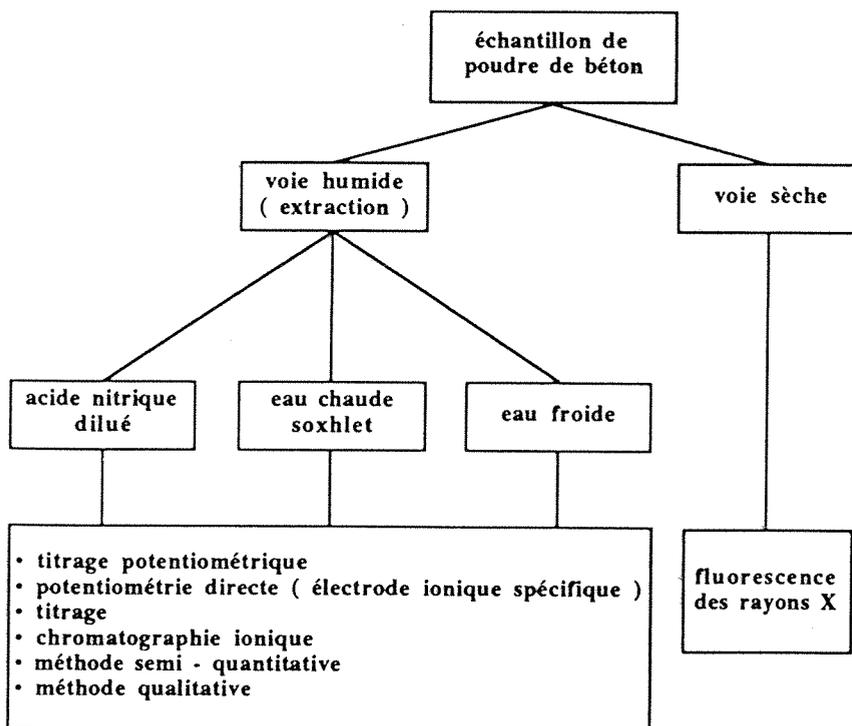


Figure 8

Représentation schématique des possibilités d'analyse des chlorures dans les bétons et mortiers (d'après [25])

d'évaluer sa perméabilité et sa diffusivité desquelles dépendent la pénétration des liquides et des gaz agressifs ou favorisant la corrosion.

Les armatures sont naturellement à l'abri de la corrosion de par le caractère basique que lui assure le ciment. Cette protection a tendance à disparaître avec le temps avec la carbonatation du ciment, c'est pourquoi nous avons décrit les méthodes de mesure de carbonatation. L'usage intensif des sels de déverglaçage accroît fortement le danger de corrosion de l'armature, ce qui nous a amenés à mesurer la profondeur de pénétration des chlorures et leur teneur dans le béton.

#### Bibliographie

- [1] MEHTA, P.K. et MANMOHAN, D. : Pore size distribution and permeability of hardened cement paste, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris (1980) Vol. III, pp. VII-1 à VII-5
- [2] JAWED, I., SKALNY, J., YOUNG, J.F. : Hydratation of Portland Cement in Structure and Performance of Cements (Barnes P., Ed.), Applied Science Publishers, London - New York (1983), pp. 237-317
- [3] HOUST, Y., PFEFFERKORN, J., WOLTER, H. : Détermination du dosage en ciment des bétons et mortiers durcis, Chantiers/Suisse, 17 (1986), pp. 21-24
- [4] Norme SIA 162/1 (1989) : Ouvrages en béton - Essais des matériaux
- [5] DIN 1048, Teil 1 : Prüfverfahren für Beton - Frischbeton, Festbeton gesondert hergestellter Probekörper
- [6] POWERS, T.C., COPELAND, L.E., HAYES, J.C., MANN, H.M. : Permeability of Portland cement paste, Proc. Amer. Concr. Inst., 51 (1954), pp. 285-298
- [7] HOUST, Y.F., WITTMANN, F.H. : Diffusion de gaz et durabilité du béton armé, IABSE Symposium Lisbon 1989, Durability of Structures, IABSE, Zürich (1989), IABSE Report 57/1, pp. 139-144
- [8] LONGUET, P., BURGLEN, L., ZELWER, A. : La phase liquide du ciment hydraté, Rev. mat. constr., n° 676 (1973), pp. 35-41
- [9] Recommandation SIA 162/3 : Détermination de la profondeur de carbonatation du béton, à paraître en 1990
- [10] KÖLLIKER, E. : Zur Carbonatisierung von Beton, Schw. Ing. Arch., 103 (1985), pp. 636-640
- [11] CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonatation depth, Matér. constr., 81 (1988), pp. 453-455
- [12] LONGUET, P. : Application de la thermogravimétrie à la chimie des ciments, Rev. mat. constr. n° 357 (1960), pp. 139-148
- [13] PARROTT, L.J. : A review of carbonatation in reinforced concrete, Cement and Concrete Association, Wexham Springs (1977)
- [14] HOUST, Y. : Résultats non publiés
- [15] Recommandation SIA 162/2 : Détermination de la teneur en chlorures dans le béton
- [16] LOLIVIER, J. : Dosage des chlorures dans le béton durci, Colloque international sur les adjuvants des mortiers et béton, Bruxelles 1967, RILEM, Paris (1967), pp. 197-211, Rapport V/11
- [17] Arbeitskreis "Prüfverfahren Chlorid-indringtiefe" des deutscher Ausschusses für Stahlbeton : Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton, DAfStb, Beuth, Berlin (1989), Heft 401, p. 14
- [18] VOGEL, A.I. : A text-book of Quantitative inorganic Analysis, Longman, London (1961), 3ème éd.
- [19] DORNER, H. : Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton durch Direktpotentiometrie, DAfStb, Beuth, Berlin (1989), Heft 401, pp. 57-69
- [20] LUKAS, W., HARTL, G. : Bestimmung von Chlorid in Beton mit der Röntgenfluoreszenzanalyse und ihre Genauigkeit, Zement und Beton, 26 (1981), pp. 180-185

- [21] DORNER, H., KLEINER, G. : Schnellbestimmung des Chloridgehaltes von Beton, DAFStb, Beuth, Berlin (1989), Heft 401, pp. 45-55
- [22] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zement Industrie. Tätigkeitsbericht 1967-68, Widerstandsfähigkeit von Beton gegen chemischen Angriff, Beton-Verlag, Düsseldorf (1969), pp. 40-46
- [23] SCHOEPPPEL, K., DORNER, H., LETSCH, R. : Nachweis freier Chloridionen auf Betonoberflächen mit dem UV-Verfahren, Betonwerk + Fertigtechnik, 54 (1988), pp. 80-85
- [24] DORNER, H.W. : Neue Verfahren zur Bestimmung der Chloridionen in Beton, Bautenschutz + Bausanierung, 11 (1988), pp. 103-108
- [25] THEILER, F.P. : Chemische Analysen, Korrosion und Korrosionsschutz - Teil 1 - Zerstörungsfreie Prüfung an Stahlbetonbauwerken, SIA-Dokumentation D020, SIA, Zürich (1988), pp. 49-54



Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein  
Société suisse des ingénieurs et des architectes  
Società svizzera degli ingegneri e degli architetti

Yves HOUST

## Corrosion et protection contre la corrosion

Conférences des journées d'études des 17 et 18 mai 1990 à Lausanne

Société suisse des ingénieurs et des architectes (SIA)

Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)

- Département de génie civil
- Département des matériaux

Ecole polytechnique fédérale de Zurich (EPFZ)

- Institut de chimie des matériaux et de corrosion

Laboratoire fédéral d'essais des matériaux (EMPA)

Commission de corrosion (CC)

Documentation SIA D 057

SIA, Société suisse des ingénieurs et des architectes

Case postale, CH-8039 Zurich, Téléphone 01 / 201 15 70, Téléfax 01 / 63 35

Vente des normes et des publications: Téléphone 01 / 201 15 72