



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par

Jonathan MAI-NHU

Le *04 juillet 2013*

Titre :

*Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures
en présence de cycles hydriques*

JURY

*Denis DAMIDOT
Véronique BAROGHEL-BOUNY
Valérie L'HOSTIS
Alain SELLIER
Frédéric DUPRAT
Patrick ROUGEAU
Manuela SALTA
Sébastien ROLS*

*École des mines de DOUAI
IFSTTAR
CEA
LMDC
LMDC
CERIB
LNEC
KP1*

*Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur*

Ecole doctorale : *Mécanique, Énergétique, Génie civil & Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions*
Directeur(s) de Thèse : *Alain SELLIER*
Rapporteurs : *Véronique BAROGHEL-BOUNY et Valérie L'HOSTIS*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie du Béton (CERIB) en collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) et le laboratoire national d'ingénierie civil de Lisbonne (LNEC).

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué au bon déroulement de ces travaux, en commençant par Messieurs Lebrun et Escadeillas, respectivement directeurs du CERIB et du LMDC pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans leurs locaux.

Je souhaite également exprimer mes remerciements et ma reconnaissance ...

... à l'équipe d'encadrement de ma thèse. Merci à Alain Sellier et Frédéric Duprat, directeur de thèse et encadrant LMDC, pour leur disponibilité, leurs encouragements, leur aide précieuse et la qualité des discussions techniques qui ont permis d'aboutir à ces nombreux résultats. Merci à Patrick Rougeau pour m'avoir fait confiance dès mon arrivée au CERIB, pour sa disponibilité, ses encouragements et pour m'avoir toujours fait profiter de son expertise dans de nombreux domaines. Merci à Manuela Salta pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et fait profiter de son expérience dans le domaine de la corrosion. Merci pour ses nombreux conseils tant sur le plan technique que sur la mise en place du montage expérimental. Merci Manuela, Patrick, Frédéric et Alain pour avoir constitué une équipe d'encadrement idéale et avoir fait de cette thèse une expérience inoubliable.

... à Denis Damidot pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

... à Véronique Baroghel-Bouny et Valérie L'Hostis pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce mémoire de thèse et pour leurs commentaires constructifs qui témoignent de leur intérêt pour ces travaux.

... à Sébastien Rols pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, pour ses conseils techniques et pour avoir suivi ces travaux avec intérêt.

... à François Jacquemot, responsable du Pôle Matériaux du CERIB pour sa confiance et pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

... à Guy Taché pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils et de son expertise dans le domaine de la corrosion.

... à l'ensemble de mes collaborateurs CERIB, en particulier à ceux du Pôle Matériaux pour leurs conseils, leur sympathie et leur soutien : Josette Rousseau, Latifou Bello, Philippe Francisco, Marjorie Petitpain. Merci tout particulièrement à Céline Collardeau, Nicolas Flahault et Pauline Barthélémy pour leur aide précieuse.

... à Anne-Lise, Pauline, Charlène, Eloïse, Guillaume, Nicolas, Kais. Merci pour vos encouragements, votre sympathie, et pour m'avoir supporté dans les moments difficiles.

... à l'ensemble des membres du LMDC pour leur accueil à chacun de mes déplacements à Toulouse. Merci tout particulièrement à Marc Bégué pour les essais de perméabilité à l'éthanol, et à Marie Salgues pour son aide et son soutien.

Enfin, je souhaite remercier ma famille, mes proches, et particulièrement mon frère et mes parents. Ce travail est l'aboutissement de nombreuses années d'études au cours desquelles mes parents m'ont toujours soutenu.

Résumé

La maîtrise et l'optimisation de la durabilité des structures en béton et des produits préfabriqués en particulier constituent un enjeu particulièrement important pour l'ensemble des acteurs (maîtres d'ouvrages, maîtres d'œuvres, industriels de la préfabrication). L'objectif des travaux développés dans le cadre de cette thèse de doctorat est de faire le point sur les connaissances actuelles et les besoins vis-à-vis de la tenue des armatures à la corrosion et de renforcer la compréhension phénoménologique de ces mécanismes de dégradation. In fine, ces travaux permettent d'aboutir à l'élaboration d'un modèle permettant d'étudier la pénétration des ions chlorure en conditions hydriques variables ou non, la carbonatation, le couplage des deux mécanismes, et le phénomène de corrosion des armatures en conditions hydriques variables. Une campagne expérimentale permet de caractériser les propriétés mécaniques et physico-chimiques de différents bétons et leur comportement au regard des principaux environnements agressifs pouvant conduire à la corrosion des armatures. L'objectif final de ces travaux réside dans l'élaboration d'un modèle simple et fiable permettant de considérer le couplage de tous les phénomènes importants liés à la durabilité des bétons, de la pénétration des espèces agressives à l'amorçage et à la propagation du phénomène de corrosion des armatures. En première application, le modèle peut être utilisé pour des calculs de durée de vie des ouvrages en béton armé dans un contexte probabiliste, cela en adoptant un critère de quantité de produit corrodé et non pas seulement de dépassivation, il permet alors d'optimiser le dimensionnement des enrobages en prenant en compte les propriétés intrinsèques des matériaux et les conditions environnementales. Cette étude permet de quantifier les gains de durabilité de produits exposés à un risque de corrosion des armatures obtenus en augmentant la compacité du béton, en optimisant les caractéristiques du liant et le processus de fabrication.

Mots-clés : Béton, corrosion, carbonatation, chlorures, modélisation, approche probabiliste, enrobages, état limite, durabilité.

Abstract

Mastering and optimizing the durability of concrete structures and especially prefabricated products is a major challenge for the entire profession. The goal of this work is to focus on the knowledge and the needs for assessing the performance of the reinforcement to the corrosion phenomenon and to heighten the mechanisms comprehension. Finally, this work allows coming up with a model able to simulate the penetration of chlorides in saturated environment or with wetting-drying cycles, the carbonation, the combination between these two mechanisms and the reinforcement corrosion in variable hydric conditions. A huge experimental campaign leads to a complete characterization of the mechanical, chemical and physical properties of several concretes and their performance towards to the main aggressive environment for the reinforcement corrosion. The final goal of this research project is to come up with a comprehensive and accurate model which should be able to consider all the most important coupled phenomena linked to the concrete durability, from the penetration of aggressive species to the real initiation of the corrosion phenomenon. First practical applications will consist in assessing the lifetime of the concrete structures in a probabilistic way and optimizing the design of concrete cover thickness by taking into account the intrinsic properties of the materials and the environmental conditions. This work allows quantifying the gain in durability performance of concrete product exposed to a risk of reinforcement corrosion obtained by increase the density level, optimize the cast process, or optimize the characteristic of the binder.

Key words: Concrete, corrosion, carbonation, chlorides, modeling, probabilistic approach, concrete cover, limit state, durability.

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre 1 : Connaissances préliminaires – État de l’art	15
1. Le matériau étudié	17
1.1 Les matériaux en présence	17
1.2 Les spécificités de l’Industrie du Béton	20
2. La corrosion des armatures dans le béton	26
2.1 Les mécanismes électrochimiques de la corrosion	28
2.2 La corrosion des armatures du béton armé	35
3. Les mécanismes associés à la corrosion	38
3.1 Les mécanismes de transfert dans le matériau béton	38
3.2 L’action des ions chlorure	48
3.3 La carbonatation : une autre interaction chimique entre la phase poreuse et la phase solide cimentaire	63
3.4 Le couplage carbonatation/diffusion des ions chlorure	74
4. Prévention	75
4.1 Le contexte normatif	75
4.2 Les approches complémentaires	78
4.3 Les approches probabilistes dans le contexte industriel	80
5. Conclusions	86
Chapitre 2 : Programme expérimental – Matériaux, méthodes et résultats	89
1. Démarche expérimentale	91
1.1 Matériaux utilisés, formulations et désignations	91
1.2 Traitement thermique, cure et pré-conditionnement	94
2. Caractérisation des matériaux étudiés	96
2.1 Résistances mécaniques à la compression	98
2.2 Profil de porosité accessible à l’eau	99
2.3 Absorption d’eau par capillarité	100
2.4 Courbes de sorption et de désorption	103
2.5 Perméabilités aux liquides et aux gaz	108
2.6 Suivi de la perte de masse dans le temps	110
2.7 Analyses thermogravimétriques	111
2.8 Migration des ions chlorure sous champs électrique	114
3. Campagne d’essais de durabilité	116
3.1 Suivi de la corrosion des armatures	117
3.2 Essai de carbonatation accélérée à humidité relative constante	124
3.3 Essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques	132
3.4 Essai de diffusion des ions chlorure par immersion	138
3.5 Essai de migration des ions chlorure par immersion	140

3.6	Essai de couplage de carbonatation et de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques	143
3.7	Suivi de la variation de masse des éprouvettes	146
3.8	Mesures de résistance de polarisation et estimation de la vitesse de corrosion	147
4.	Discussions et conclusions	149
4.1	Discussion sur le comportement électrochimique des armatures, l'aspect de surface des armatures et la profondeur de pénétration des agents agressifs	149
4.2	Discussion sur les profils de teneur en chlorures	154
4.3	Conclusions	159
Chapitre 3 :	De l'expérimentation vers la modélisation – développement de la méthodologie et applications	161
1.	Objectifs du modèle	164
2.	Description du modèle physique	165
3.	Le recours à la modélisation numérique	166
3.1	Hypothèses simplificatrices sur le matériau	167
3.2	Hypothèses simplificatrices sur les conditions environnementales	167
3.3	Hypothèses simplificatrices sur les réactions modélisées	167
4.	Données sur le matériau	168
5.	Modélisation des mécanismes associés à la corrosion	169
5.1	Transferts hydriques	170
5.2	La carbonatation	175
5.3	Pénétration des ions chlorure	185
6.	Modélisation du phénomène de corrosion	188
6.1	Conditions de dépassivation	189
6.2	Pénétration de l'oxygène	191
6.3	Mise en évidence du couplage carbonatation/chlorures	193
6.4	Corrosion des armatures – Proposition d'un nouveau critère d'état limite	197
7.	Application du modèle de durabilité dans des conditions réelles	198
8.	Perspectives d'applications probabilistes	203
9.	Conclusions	204
	Conclusions générales et perspectives	207
	Références bibliographiques	211
	Annexes	225

Introduction générale

La maîtrise et l'optimisation de la durabilité des structures et des produits en béton, qu'ils soient structurels ou architecturaux, constituent un enjeu majeur pour toute la profession. C'est pourquoi la durabilité occupe de nos jours une position déterminante dans le nouveau contexte normatif européen sur le béton. Pour les produits préfabriqués de structure, les normes de produits renvoient à la norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » qui elle-même reprend certaines exigences de la norme NF EN 206-1/CN (2012) « Béton - Partie 1 : Spécifications, performances, production et conformité » pour ce qui concerne le matériau béton. Pour les autres produits, les normes harmonisées contiennent à elles seules toutes les spécifications nécessaires. La norme NF EN 206-1 décrit les exigences applicables en France pour la composition et les propriétés des bétons en fonction de différentes classes d'exposition. Ces classes d'exposition traitent du lien qui existe entre les conditions environnementales dans lequel sera situé l'ouvrage et des caractéristiques du matériau qui doivent être respectées pour limiter les risques induit sur la durabilité de la structure en béton armé (risques de corrosion par carbonatation ou par l'action des ions chlorure, risques induits par l'action du gel/dégel, risques liés au contact d'un environnement chimiquement agressif). Les Eurocodes mettent également l'accent sur la durabilité des structures en béton en prenant en compte les propriétés intrinsèques des matériaux utilisés et les conditions environnementales, qu'elles soient d'ordre chimiques ou physiques, à travers la définition d'un état limite de service et des classes d'exposition. Le dimensionnement des enrobages est donc encore basé sur des prescriptions techniques ne faisant référence à aucun modèle de calcul de durabilité, contrairement aux aspects mécaniques où les règles fournissent des modèles de calcul détaillés. Bien que ces règles de dimensionnement permettent la réalisation de structures très durables pour une durée d'utilisation de projet donnée, le potentiel réel des couples « matériau/process » pourraient être davantage pris en compte. La conséquence réside dans une limitation des solutions techniques, ce qui peut constituer un frein à l'innovation. Un moyen d'améliorer cet aspect consiste à fournir aux concepteurs de matériaux non plus des solutions types mais des modèles de durabilité intégrant l'ensemble des paramètres d'optimisation. Qui plus est, les particularités des matériaux modernes et des nouveaux process de fabrication conduisant à la réalisation de bétons plus performants que ceux décrits dans les textes réglementaires ne sont pas suffisamment pris en compte dans les règles de dimensionnement actuelles. D'une manière générale, il y a un intérêt majeur pour les couples « matériaux/process » à asseoir les dispositions normatives sur des approches plus rigoureuses sur le plan des phénomènes.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse, initiés par le CERIB (Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie du Béton, Epernon) et le LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse), en collaboration avec le LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbonne). Les objectifs de la thèse consistent à appréhender les principaux mécanismes de dégradation liés à la corrosion des armatures et

à les intégrer dans un modèle prédictif de durabilité. Les mécanismes de dégradation concernés par ces travaux sont :

- la carbonatation en conditions hydriques stables ou non ;
- la pénétration des chlorures en phase saturée et non saturée ;
- le couplage entre les mécanismes de carbonatation et de pénétration des chlorures ;
- la corrosion des armatures.

La méthodologie développée doit permettre d'appliquer l'approche probabiliste à la durabilité des structures en béton, notamment des produits préfabriqués. Il s'agit de prendre en considération dans le modèle probabiliste de durabilité les caractéristiques des process industriels associés (traitement thermique, cure) ainsi que les propriétés physico-chimiques des bétons traditionnels et nouveaux bétons, réalisés avec des liants à base de ciment CEM I ou autre. L'objectif final de ces travaux réside dans l'élaboration d'un modèle simple et fiable permettant de considérer le couplage de tous les phénomènes importants liés à la durabilité des bétons, de la pénétration des espèces agressives à l'amorçage réelle du phénomène de corrosion des armatures. Une attention particulière est portée sur les critères de dépassivation. Deux critères sont considérés : la chute du pH de la solution interstitielle et une concentration critique en ions chlorure au droit de l'armature. En générale, les textes règlementaires et les recommandations supposent que la corrosion s'initie lorsque les critères de dépassivation sont atteints. Les modèles de durabilité reposent également essentiellement sur la phase de pénétration des espèces agressives et sur les conditions de dépassivation des armatures et ne font généralement pas apparaître l'initiation du processus de corrosion. Pourtant, il y aurait tout intérêt à différencier davantage la dépassivation de l'amorçage réelle de la corrosion. L'amorçage de la corrosion à une vitesse non négligeable est ainsi conditionné par l'un des deux critères de dépassivation et par la présence d'une quantité d'oxygène et d'eau suffisante au voisinage de l'armature. L'initiation de la corrosion pourrait être alors basée sur un critère quantitatif faisant intervenir la quantité de produits corrodés.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre consiste en un état de l'art qui synthétise les différents travaux nationaux et internationaux portant sur la compréhension phénoménologiques des mécanismes, l'utilisation de modèles prédictifs et le recours à une approche probabiliste pour la durabilité des structures en béton armé dans le domaine de la corrosion. Il permet de poser les bases du travail que nous décrivons dans la suite du mémoire.

Le second chapitre aborde la problématique sous un angle expérimental et prend en compte non seulement les spécificités de la mise en œuvre du béton (cure, traitement thermique éventuel) ainsi que les propriétés physico-chimiques des bétons traditionnels et des nouveaux bétons réalisés à partir de différents liants. Pour cela, quatre formulations sont étudiées et permettent de quantifier les gains de durabilité de produits exposés à un risque

de corrosion des armatures obtenus en augmentant la compacité du béton, en variant le processus de fabrication ou en optimisant les caractéristiques du liant. Le programme développé a un double objectif :

- d'une part, il a pour ambition d'apporter des éléments de réponse aux interrogations sur les phénomènes qui restent en suspens malgré les nombreux progrès de ces dernières années ;
- d'autre part, les bétons étudiés font l'objet d'une série de caractérisation qui permet de disposer de l'ensemble des paramètres nécessaires à la modélisation du comportement des matériaux cimentaires dans les différents environnements. La connaissance de ces paramètres permet également d'alimenter la réflexion et d'étayer les hypothèses relatives aux phases d'initiation de la corrosion (pénétration des chlorures et de dioxyde de carbone, dépassement des armatures puis amorçage de la corrosion), c'est pourquoi les bétons sont caractérisés avant de subir les essais de durabilité.

Enfin, le troisième et dernier chapitre est consacré au développement de la modélisation numérique. Parmi les interactions prises en compte dans la modélisation, on trouve la modification de la porosité et l'augmentation de la teneur en eau des bétons due au phénomène de carbonatation, la diminution de la capacité de fixation des monosulfates de calcium hydratés et des silicates de calcium hydratés lorsque ces hydrates sont carbonatés, la pénétration du dioxyde de carbone gazeux au sein de la porosité, et le mouvement diffusif et convectif avec la phase liquide des ions carbonate et chlorure qui participent activement à la dépassement des armatures. Les données du chapitre 2 sont exploitées et permettent de calibrer les résultats donnés par le modèle sur les résultats expérimentaux. Le modèle numérique peut ensuite être couplé à un logiciel et à un algorithme de calcul d'indice de fiabilité qui permet d'appréhender la durée de vie des structures en béton dans un contexte probabiliste.

Chapitre 1

Connaissances préliminaires - État de l'art

Sommaire

1. Le matériau étudié.....	17
1.1 Les matériaux en présence.....	17
1.1.1 Le béton : hydratation des ciments.....	17
1.1.2 La protection des armatures par le béton sain.....	19
1.2 Les spécificités de l'Industrie du Béton.....	20
1.2.1 Le traitement thermique.....	20
1.2.2 La cure.....	23
1.2.3 La mise en œuvre.....	25
2. La corrosion des armatures dans le béton.....	26
2.1 Les mécanismes électrochimiques de la corrosion.....	28
2.1.1 La nature électrochimique de la corrosion.....	28
2.1.2 L'électrochimie locale.....	29
2.2 La corrosion des armatures du béton armé.....	35
2.2.1 Les conditions de dépassement.....	35
2.2.2 Les manifestations de la corrosion.....	37
2.2.3 La modélisation de la vitesse de corrosion des armatures.....	37
3. Les mécanismes associés à la corrosion.....	38
3.1 Les mécanismes de transfert dans le matériau béton.....	38
3.1.1 La perméation en milieu saturé.....	38
3.1.2 La diffusion dans un milieu poreux saturé.....	40
3.1.3 Transferts hydriques en milieu poreux non saturé.....	44
3.2 L'action des ions chlorure.....	48
3.2.1 Pénétration des chlorures.....	48
3.2.2 Concentration critique en chlorures.....	51
3.2.3 Paramètres influençant la pénétration des ions chlorure.....	58
3.2.4 Modélisation de la pénétration des ions chlorure.....	62
3.3 La carbonatation : une autre interaction chimique entre la phase poreuse et la phase solide cimentaire.....	63
3.3.1 Mécanismes de carbonatation des bétons.....	64
3.3.2 Paramètres influençant la cinétique de carbonatation.....	66
3.3.3 Modélisation de la carbonatation.....	68
3.3.4 Modélisation probabiliste simplifiée : Duracrete et CEB FIB Model Code.....	70
3.3.5 Modélisation probabiliste simplifiée : le modèle de Hyvert.....	71
3.3.6 Modélisations numériques.....	73
3.4 Le couplage carbonatation/diffusion des ions chlorure.....	74
4. Prévention.....	75

4.1	Le contexte normatif	75
4.1.1	La durabilité des produits préfabriqués en béton	75
4.1.2	Le dimensionnement des enrobages	76
4.2	Les approches complémentaires	78
4.3	Les approches probabilistes dans le contexte industriel	80
4.3.1	Généralités	80
4.3.2	Fiabilité	82
4.3.3	États limites	84
5.	Conclusions	86

Dans le cas des structures en béton armé, la tenue des armatures passives ou précontraintes vis-à-vis de la corrosion est le principal facteur à prendre en compte lorsqu'on veut étudier la durabilité des différents types d'ouvrages. La corrosion des barres d'acier a principalement deux effets. Le premier effet réside dans le fait que les produits de corrosion occupent un volume plus grand que le volume initial de l'acier ce qui peut conduire à une fissuration ou un éclatement du béton d'enrobage. Le deuxième effet réside dans la réduction de section effective de l'armature qui peut conduire à une diminution de la résistance mécanique de celle-ci.

En règle générale, on considère que la corrosion ne peut avoir lieu que lorsque les agents agressifs ont pénétré dans le béton d'enrobage sain et ont atteint les armatures. Pour la plupart de ces ouvrages, la carbonatation des hydrates de la matrice cimentaire et la pénétration des ions chlorure en quantité suffisante au voisinage de l'armature sont les deux principaux phénomènes à l'origine de la dépassivation des armatures. La prise en compte de l'état de saturation et de l'environnement dans lequel se trouve la structure en béton est primordiale pour aborder de manière rigoureuse ces problématiques de durabilité.

Le premier chapitre de cette thèse est donc consacré à un état de l'art des phénomènes physico-chimiques qui gouvernent les processus de corrosion par carbonatation ou par action des ions chlorure dans des conditions hydriques variables. Les aspects fondamentaux sont rappelés dans ce chapitre organisé en quatre parties. Dans la première partie, les principales propriétés des matériaux et l'influence des conditions de mise en œuvre sur la durabilité des bétons vis-à-vis des risques de corrosion sont rappelées. Les spécificités des bétons utilisés en préfabrication et leur influence sur les propriétés de durabilité sont également abordées. La deuxième partie traite des mécanismes de corrosion dans les bétons armés, du principe électrochimique aux conditions de dépassivation et de propagation de la corrosion. La troisième partie est consacrée aux mécanismes associés à la corrosion et précise les conditions de pénétration des agents agressifs et d'initiation de la corrosion par la carbonatation et l'action des chlorures. La quatrième partie de ce chapitre rappelle le contexte normatif et réglementaire pour la formulation de bétons destinés à être en contact avec des environnements agressifs vis-à-vis des armatures. Les approches de formulation complémentaires sont également rappelées ainsi que les avantages de l'utilisation des modèles prédictifs probabilistes dans un contexte industriel.

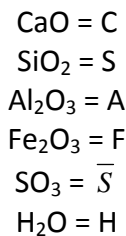
1. Le matériau étudié

1.1 Les matériaux en présence

1.1.1 Le béton : hydratation des ciments

Le ciment, un des principaux constituants du béton, est un liant hydraulique. Gâché avec de l’eau, il forme une pâte cimentaire qui fait prise et durcit suite à des réactions de dissolution – précipitation. Après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l’eau. Le ciment Portland, CEM I, est un mélange de clinker (95 %) et de sulfate de calcium (5 %). Le clinker quant à lui résulte de la cuisson à 1 450 °C d’un mélange de calcaire (80 %) et d’argile (20 %).

Rappel sur les notations cimentières :



Les principaux minéraux contenus dans le clinker sont :

- Silicate tricalcique (alite) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (noté C_3S) (60-65 % massique)
- Silicate bicalcique (bélite) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (noté C_2S) (10-20 % massique)
- Aluminate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (noté C_3A) (8-12 % massique)
- Aluminoferrite tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (noté C_4AF) (8-10 % massique)

Il existe d’autres types de ciment dans lesquels une partie du clinker est substituée par des composés minéraux tels que les fillers calcaires, les fumées de silice, les cendres volantes, les schistes calcinés ou encore les laitiers de haut fourneau. Les différents types de ciment sont définis dans la norme NF EN 197-1 (Annexe A).

Pendant l’hydratation, les principaux hydrates formés sont :

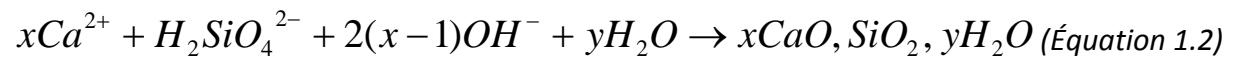
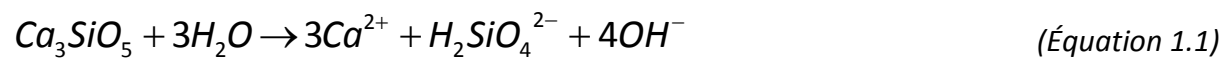
- Les silicates de calcium hydratés C-S-H (60-70 % massique des hydrates formés) qui se présentent sous la forme de feuillets. La taille de ces particules est de quelques nanomètres. Les C-S-H sont les principaux acteurs du développement des résistances mécaniques de la matrice cimentaire.
- La portlandite CH (20-25 % massique des hydrates formés). Ces cristaux, dont la taille varie de quelques microns à quelques centaines de microns, se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales. La portlandite est à l’origine du pH élevé de la solution interstitielle du béton.
- L’ettringite AFt qui se présente sous la forme d’aiguilles hexagonales.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

- Le monosulfoaluminate AFm qui se présente sous la forme de plaquettes hexagonales.

Les principales étapes du processus d’hydratation des ciments sont présentées ci-après de manière non exhaustive mais permettent de comprendre les propriétés du matériau ainsi que les mécanismes qui entrent en jeu dans la formulation d’un béton durable. D’une manière générale, les mécanismes d’hydratation des différents types de ciment sont identiques à celui du CEM I, décrit ci-dessous, mais se développent en général plus lentement (cas des ciments avec laitier de haut fourneau), en particulier si la cure n’est pas adaptée.

Lorsque les silicates de calcium C_3S entrent en contact avec de l’eau, il se produit une succession de réactions chimiques qui peuvent être résumées ainsi [BAR 79], [BAR 86] :



où C/S représente le rapport CaO/SiO_2 définissant la stœchiométrie du silicate tricalcique C-S-H (ou CaO, SiO_2, H_2O). En général, le rapport C/S est compris entre 0,6 et 2 et dans le cas d’une pâte de ciment Portland, ce rapport est environ égal à 1,7 [TAY 97]. L’approximation du rapport C/S par une valeur constante ne reflète évidemment pas la réalité et la complexité de l’hydratation du C_3S car il dépend du rapport E/C du béton qui n’est pas homogène au sein du matériau [CHA 00] mais également du rapport C/S de l’anhydre.

Les C-S-H formés lors des réactions pouzzolaniques présentent un rapport C/S plus faible que ceux formés lors de l’hydratation d’une pâte de ciment Portland. Dans le cas des ciments de type CEM III/A ou (CEM I + laitier de haut fourneau), la consommation de la portlandite produite par l’hydratation du clinker conduit à un enrichissement en calcium des C-S-H formés par l’hydratation du laitier de haut fourneau.

Le tableau 1.1 résume les résultats obtenus par Richardson et Groves [RIC 92] sur des pâtes cimentaires conservées à 20 °C pendant 14 mois.

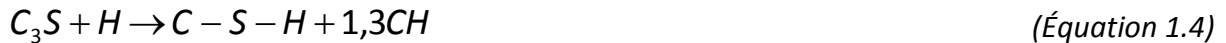
Tableau 1.1 : Stœchiométrie des C-S-H formés par hydratation du laitier [RIC 92]

% de laitier dans le liant	Rapport C/S	Rapport A/S
0	1,76	0,027
10	1,89	0,020
25	1,78	0,032
50	1,55	0,050
66,7	1,43	0,065
75	1,37	0,065
83,3	1,38	0,075
90	1,28	0,075
100	1,14	0,095

D'après les équations 1.1 et 1.2, le silicate tricalcique C_3S libère davantage d'ions Ca^{2+} et OH^- que l'hydrosilicate de calcium C-S-H n'en consomme. Ces ions vont réagir entre eux pour former de la portlandite $Ca(OH)_2$ (ou CH en notation cimentière), selon la réaction :



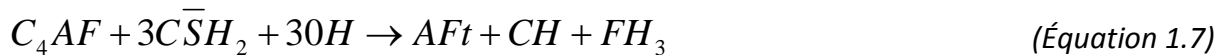
L'ensemble de ces réactions peut être résumé ainsi, en notation cimentière, en considérant un rapport C/S égal à 1,7 :



De la même façon, dans le cas du silicate bicalcique, on obtient l'équation bilan suivante, en notation cimentière :



Les aluminates tricalciques et les aluminoferrites tétracalciques (respectivement C_3A et C_4AF) réagissent avec le gypse ($C\bar{S}H_2$) pour former de l'ettringite $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ (ou AFt en notation cimentière) selon les réactions bilan suivantes :



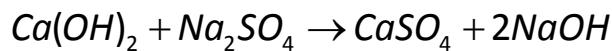
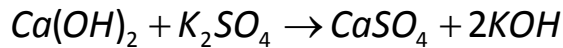
Lorsque le gypse est entièrement consommé, l'ettringite formée réagit avec les anhydres restants pour former les monosulfoaluminate $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ (ou AFm en notation cimentière) selon les réactions bilan suivantes :



1.1.2 La protection des armatures par le béton sain

Le béton d'enrobage a pour principale fonction de protéger physiquement et chimiquement l'acier vis-à-vis de la corrosion : il constitue d'une part une barrière de transport à franchir par les espèces agressives avant de pouvoir atteindre le premier lit d'armatures et d'autre part un milieu environnant basique, assuré par un pH de l'ordre de 13,5, à l'origine de la passivation de l'acier.

La solubilité de la portlandite dans l'eau est en effet de l'ordre de 22 mmol.l^{-1} à 25°C , soit environ $1,6 \text{ g.l}^{-1}$, ce qui correspond à un pH de 12,6. Dans le ciment on trouve également en quantité mineure de sulfates alcalins, qui peuvent réagir avec la portlandite :



(Équation 1.10)

La solution interstitielle s’enrichit progressivement en bases alcalines NaOH et surtout KOH qui fournissent les ions OH⁻ à l’origine du pH élevé du liquide interstitiel. Le pH de la solution interstitielle est ainsi compris entre 13 et 13,5.

L’utilisation de certaines additions, telles que des cendres volantes, du laitier de haut fourneau ou encore des fumées de silice, peut modifier légèrement le pH de la solution interstitielle. Cette diminution du pH dépend des proportions de d’additions utilisées :

- Les cendres volantes contribuent à une diminution moyenne de quelques dixièmes de point par rapport à un ciment de type CEM I [DIA 81].
- Le laitier de haut fourneau consomme davantage les alcalins mais des analyses de solutions aqueuses interstitielles montrent une différence de pH de l’ordre de 0,8 point entre un ciment CEM I et un ciment CEM III/B [LON 73].
- Un taux de substitution de 10 % du ciment par des fumées de silice entraînerait une diminution du pH de la solution interstitielle de l’ordre de quelques dixièmes de point [PAG 83].

Avant d’être placées dans le coffrage, les armatures en acier sont fréquemment rouillées par contact avec l’atmosphère. La couche de rouille formée est poreuse et permet à l’eau de gâchage de pénétrer à travers les pores et de former une pellicule d’oxyde de fer de type Fe₃O₄ et Fe₂O₃γ dont l’épaisseur est de quelques dizaines de nm [SAN 95]. Cette fine couche contribue à la protection de l’acier par passivation notamment grâce à la stabilité des produits formés, en particulier la magnétite [AVI 01].

1.2 Les spécificités de l’Industrie du Béton

1.2.1 Le traitement thermique

1.2.1.1 Généralités sur le traitement thermique

La phase de durcissement lors de la fabrication de produits en béton peut s’effectuer à température ambiante ou en appliquant un traitement thermique pour accélérer les réactions d’hydratation exothermiques qui conduisent au durcissement du béton. Il existe plusieurs moyens d’accélérer le durcissement par élévation de la température :

- Le chauffage du béton avant sa mise en place.
- La conservation de la chaleur d’hydratation par l’ « auto-étuvage ».
- L’apport de chaleur externe par application d’un cycle de traitement thermique.

Un cycle de traitement thermique est généralement composé de 4 phases (figure 1.1) :

- La phase de prétraitement.
- La phase de montée en température.
- La phase de maintien de la température.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

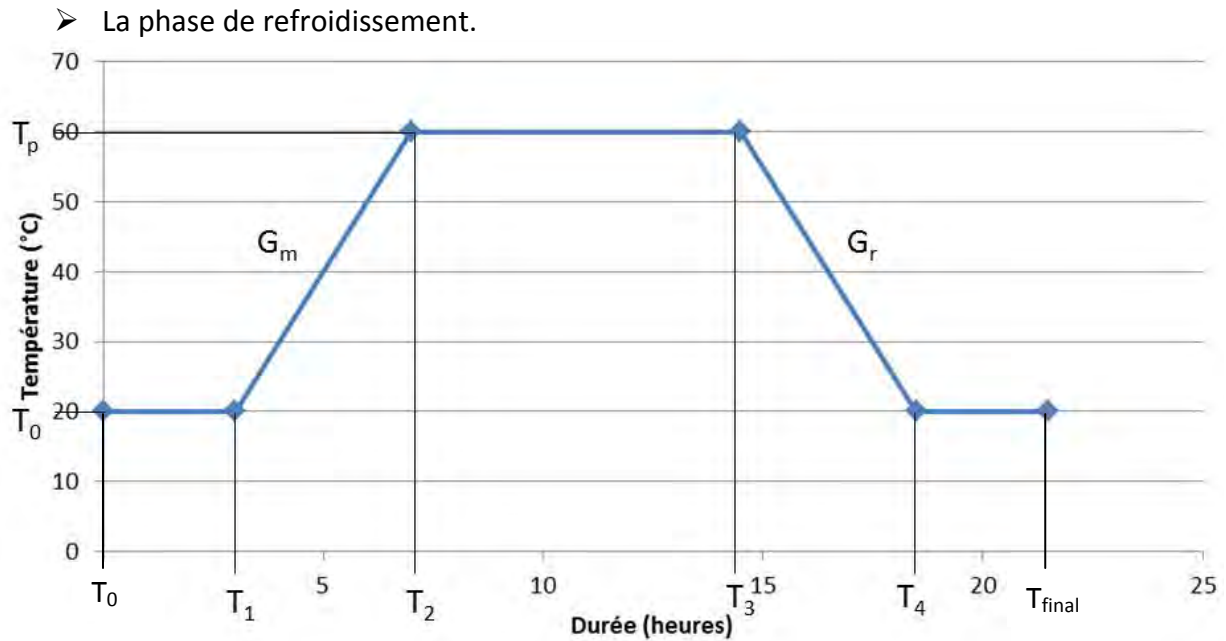


Figure 1.1 : Illustration du cycle thermique choisi pour la formulation F1

La phase de prétraitement est une phase de préparation pendant laquelle le béton doit avoir une cohésion suffisante pour absorber les efforts internes dus à la dilatation thermique de ses constituants au moment de la phase de montée en température. En général, la durée de la phase de prétraitement croît avec la teneur en eau et le rapport E/C.

La phase de montée en température est caractérisée par la vitesse de chauffage G_m selon l'équation 11 (figure 1.1) :

$$G_m = \frac{(T_p - T_0)}{(t_2 - t_1)} \quad (\text{Équation 1.11})$$

La vitesse de montée en température doit être choisie de manière à minimiser le développement de contraintes internes résultant de la différence de chauffage entre les surfaces du béton et le cœur.

La durée et la température maximale lors de la phase de maintien de la température dépendent de la maturité du béton en fin de phase de montée en température et de la résistance que l'on cherche à obtenir. En général, la durée du palier est comprise entre 1 et 3 heures pour une température de 85 °C, 4 à 12 heures pour 65 °C. Le chapitre 6 des recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne (guide technique LCPC, août 2007) renvoie aux dispositions de la norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » qui précise la température maximale du béton en fonction de l'environnement dans lequel sera exposé l'élément préfabriqué.

Enfin, la phase de refroidissement se caractérise par une vitesse G_r :

$$G_r = \frac{(T_p - T_0)}{(t_4 - t_3)} \quad (\text{Équation 1.12})$$

Un refroidissement non homogène pourrait accroître les différences de température qui peuvent exister entre les différents points d’un produit. La vitesse de refroidissement est supérieure en surface par rapport à celle à cœur : une différence de température de l’ordre de 15 °C entre la surface et le cœur d’un produit peut augmenter les risques de fissuration.

A l’issue du traitement thermique, le béton atteint une maturité et des résistances mécaniques nettement supérieures à celles d’un même béton qui aurait durci à température ambiante, au même moment. Ainsi, on définit l’âge équivalent A_e d’un durcissement quelconque comme la durée de durcissement à 20 °C nécessaire pour obtenir la même résistance mécanique. Pour déterminer l’âge équivalent, il est nécessaire de connaître au préalable l’énergie d’activation apparente E_a du béton qui permet ensuite de calculer le coefficient de vitesse K correspondant à chaque température T suivant une loi d’Arrhenius :

$$K(T) = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273+T}\right)\right) \quad (\text{Équation 1.13})$$

où E_a est l’énergie d’activation apparente du ciment (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R est la constante de gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et θ est la température en °C. Le rapport E_a/R est caractéristique d’un ciment donné et est principalement lié à la résistance à 2 jours du ciment R_{2j} (en MPa). Une autre manière de considérer la composition du ciment consiste à calculer E_a en fonction des teneurs en composés anhydres (C2S, C3S...). Le rapport E_a/R peut être estimé à partir de la formule suivante [MEM 08] :

$$\frac{E_a}{R} = 10300 - 1800 \ln(R_{2j}) \quad (\text{Équation 1.14})$$

La durée du cycle de température est découpée en plusieurs tranches verticales de largeur Δt . L’âge équivalent se calcule en faisant la somme des produits ($\Delta t \times K$) de chaque intervalle :

$$A_e = \sum_{t=0}^{t_{final}} \Delta t K(T) \quad (\text{Équation 1.15})$$

1.2.1.2 Influence du traitement thermique sur la carbonatation et la migration des ions chlorure

Hyvert a démontré que le traitement thermique avait non seulement un effet bénéfique concernant les résistances mécaniques du béton à court et moyen terme et pouvait réduire la vitesse de carbonatation [HYV 09]. Néanmoins, à l’issue du traitement thermique, la nature et la microstructure des produits d’hydratation sont modifiées, de même que le comportement du béton vis-à-vis des agressions chimiques. L’application d’un traitement thermique tend d’une part à densifier la couche d’hydrates formés autour des grains de ciment (C-S-H internes) [FAM 02] et d’autre part à augmenter la porosité dans la zone des hydrates formés entre les grains de ciment (C-S-H externes). Autrement dit, à porosité équivalente, la proportion des pores de plus grandes dimensions est supérieure dans le cas

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

des bétons traités thermiquement. La distribution de la taille des pores est alors modifiée avec un accroissement de la proportion des pores de plus grand diamètre et une surface spécifique des C-S-H diminuée.

Les résultats expérimentaux issus des travaux de Price [PRI 51] ont permis d'affirmer que le béton traité thermiquement atteint la même résistance à la compression que celle à 28 jours du béton conservé à 21 °C mais avec un décalage dans le temps. Les travaux de Mouret [MOU 03] confirment ces observations pour les échelles de temps étudiées (âge inférieur à 28 jours).

1.2.2 La cure

1.2.2.1 Généralités sur la cure [MEM 08]

La cure se définit comme l'ensemble des traitements appliqués au béton pour éviter le départ prématuré de l'eau (la dessiccation) au cours des premières heures de durcissement. L'objectif d'une cure est de conserver le béton dans des conditions climatiques telles que l'espace intergranulaire de la pâte fraîche (pores capillaires) soit au maximum rempli par les produits d'hydratation. La durée minimale de la cure est égale au temps nécessaire à l'obtention d'une maturité suffisante du béton de surface pour minimiser la sensibilité à la dessiccation :

- La norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » prévoit des résistances minimales à atteindre à l'issue de la cure en fonction des futures conditions environnementales du produit sur le lieu d'utilisation (classes d'exposition au sens de la norme NF EN 206-1).
- Dans le cas des éléments destinés aux ouvrages de génie civil, le fascicule 65 prévoit un temps minimal de cure en fonction de la température à la surface du béton et du développement de la résistance du béton, c'est-à-dire du rapport de la résistance moyenne à 2 jours à la résistance moyenne à 28 jours.

De nombreux travaux montrent qu'une durée de cure comprise entre 3 et 7 jours est suffisante pour optimiser la texture du matériau [EWE 66].

Il existe différents types de cure :

- Maintien de l'humidité sans apport d'eau :
 - Conserver les éléments dans des chambres de durcissement avec une humidité relative de l'air ambiant supérieure à 75 %.
 - Conserver les éléments dans les moules.
 - Couvrir les éléments avec des films plastiques convenablement maintenus.
- Maintien de l'humidité avec apport d'eau :
 - Maintenir les surfaces de béton humides en permanence par arrosage régulier.
 - Conserver les éléments ou produits en béton dans l'eau.
- Utilisation de produits de cure ou ajout dans le béton d'émulsions de polymères :
 - Pulvériser ou recouvrir au rouleau la surface du béton par des produits de cure qui empêchent l'évaporation de l'eau.

- Ajouter dans le béton une émulsion à base de polymère acrylique ayant un effet rétenteur d’eau et filmogène.

Le type de cure doit être déterminé en fonction des conditions climatiques externes, des conditions de production, des exigences en termes de durabilité, d’aspect de surface et de teinte ainsi que des dimensions des produits.

1.2.2.2 Influence de la cure sur l’hydratation, la carbonatation et la migration des ions chlorure

Une cure adaptée permet la conservation de l’eau nécessaire à l’hydratation du ciment et au développement de la microstructure et fournit au béton de peau des performances élevées en termes de durabilité (protection des armatures, résistance à la pénétration d’agents agressifs extérieurs). En règle générale, plus les conditions climatiques sont favorables à l’évaporation de l’eau pendant le durcissement (vitesse de l’air élevée au contact du béton, écart de température important entre la surface du béton et l’air environnant, air environnant sec), plus la vitesse d’hydratation et le taux d’hydratation final sont faibles. Dans ces conditions climatiques, la cure doit être mise en place rapidement et doit être maintenue davantage, excepté pour les bétons présentant du ressuage car l’application d’un produit de cure ou d’un film plastique sur l’eau de ressuage peut provoquer des cloquages à la surface et de fortes hétérogénéités de teinte.

Des éléments de la littérature montrent une forte réduction du degré d’hydratation et une augmentation de la porosité d’un béton passant de 9 % à 20 % si, après 24 heures, il est démoulé et conservé à une hygrométrie de 80 % au lieu d’une atmosphère saturée [POW 47]. En effet, la dessiccation ralentit fortement le processus d’hydratation au-dessous d’une humidité relative de 85 % [PAT 88], comme précisé sur la figure 1.2.

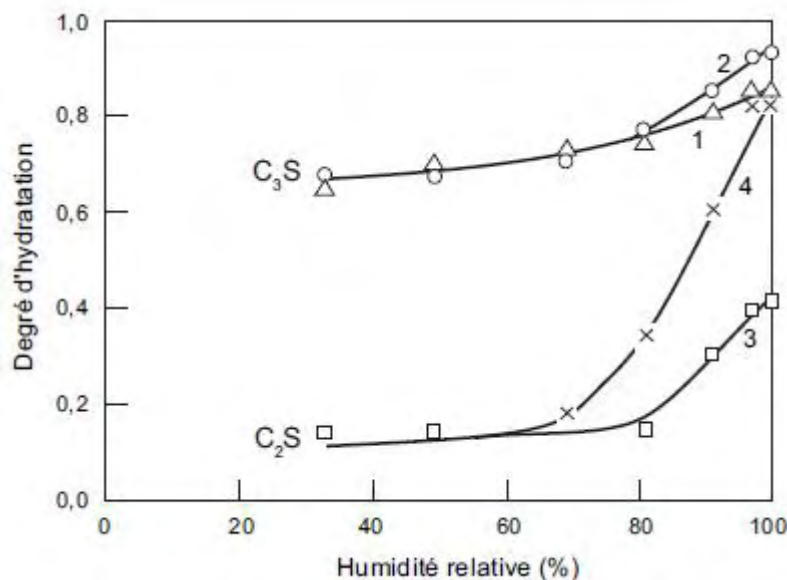


Figure 1.2 : Évolution de la fraction hydratée des silicates de calcium en fonction de l'humidité relative de conservation, après deux jours d'hydratation [PAT 88]. Les courbes 1 et 2 représentent respectivement l'hydratation du C_3S à 14 jours et à 90 jours. Les courbes 3 et 4 représentent respectivement l'hydratation du C_2S à 14 jours et à 90 jours.

On constate que le degré d’hydratation est faible pour des humidités relatives inférieures à 80 % et est négligeable pour des humidités relatives de l’ordre de 30 %. De plus, un certain temps d’hydratation est nécessaire pour favoriser la segmentation des réseaux capillaires, le remplissage de la porosité capillaire par les hydrates et la diminution de la taille des pores, liée en partie à la résistance mécanique du béton. L’effet d’une cure prolongée est donc bénéfique pour que les résistances du béton en termes de performances mécaniques et durabilité (résistance à la pénétration d’agents agressifs extérieurs) [BAL 92].

1.2.3 La mise en œuvre

A l’exception des bétons auto-plaçants, les bétons traditionnels sont vibrés pour permettre leur mise en place. Pour cela, on utilise en général une table vibrante (en usine) ou une aiguille vibrante (sur chantier). En préfabrication, cet apport d’énergie extérieur est transmis au béton par le moule : le remplissage du moule est ainsi optimisé et la compacité du béton est maximale car les vibrations participent à l’élimination des vides d’air. Cette technique permet également de limiter les frottements internes des grains.

Pendant la mise en place par vibration du béton, une partie des granulats vient s’immobiliser contre le coffrage car le centre de ces granulats ne peut se rapprocher plus près des parois que de leur rayon r (figure 1.3). Ce desserrement local de l’empilement granulaire proche de la paroi dû aux granulats qui ne peuvent se déplacer que dans des directions sensiblement parallèles conditionne en partie la structure du béton de peau. C’est ce qu’on appelle l’« effet de paroi ». Ainsi, les zones proches de la paroi sont les plus riches en particules fines car le volume occupé par le vide entre les gros granulats aux abords de la paroi des coffrages est plus important que dans la masse [SAD 87], [MIR 00]. Toujours selon Sadouki [SAD 87], dans cette zone, on note une chute de 17 % du module d’élasticité dynamique en allant de l’intérieur vers la surface du béton, ainsi qu’une augmentation de la porosité de l’ordre de 21 % pouvant contribuer à une pénétration beaucoup plus rapide des agents agressifs extérieurs tels que le dioxyde de carbone, l’eau ou les ions chlorure. Miragliotta [MIR 00] a observé des différences de cinétiques de carbonatation entre les faces arasées et les faces moulées qui se carbonatent plus lentement.

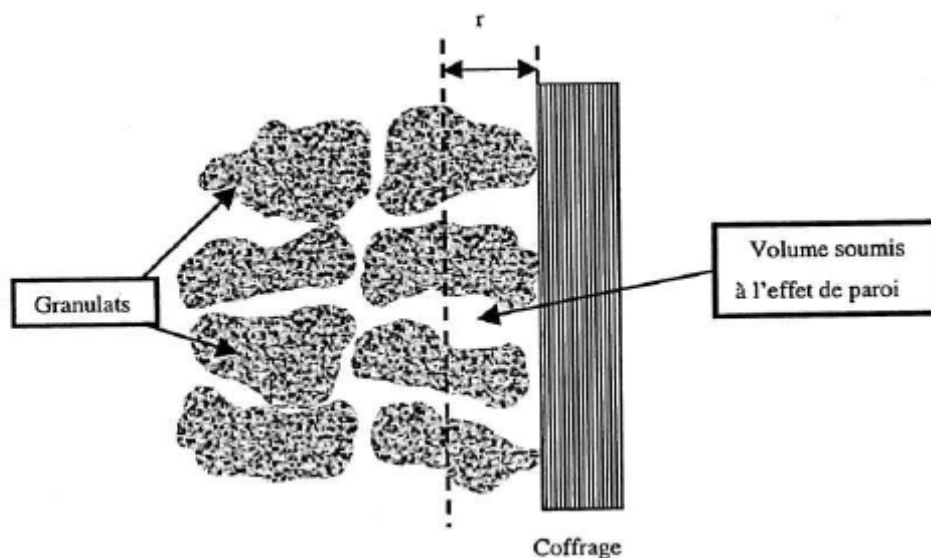


Figure 1.3 : Effet de paroi au voisinage d’un coffrage [SAD 87]

En préfabrication, la mise en place du béton en contact avec la face en fond de moule est optimale car cette face est directement en contact avec la table vibrante.

Ces phénomènes d’hétérogénéité sont la conséquence directe des effets de paroi et montrent leur importance dans la durabilité du matériau.

2. La corrosion des armatures dans le béton

L’effet de la corrosion sur les matériaux est un phénomène connu depuis des milliers d’années. Cependant la science et l’étude de la corrosion ne s’est développé que récemment. Le terme corrosion trouve son origine dans le mot latin *corrodere* qui signifie « ronger ». La définition donnée par les dictionnaires traditionnels fait référence à la fois à l’action de corroder mais aussi au résultat de cette action. La norme ISO 8044 (1999) « Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions » définit la corrosion comme étant une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de son système technique constitué par les deux facteurs. » Précisons que cette interaction est généralement de nature électrochimique.

Dans le cas des structures en béton armé, la tenue des armatures passives ou précontraintes vis-à-vis de la corrosion est le principal facteur à prendre en compte lorsqu’on veut étudier la durabilité des différents types d’ouvrages (bâtiment résidentiel, bâtiment industriels, ouvrages de génie civil tels que les ponts, les structures portuaires...). Dans ce cas, l’origine de la corrosion des armatures est double :

- la carbonatation du béton d’enrobage par le dioxyde de carbone environnant ;
- où l’attaque de la couche passive par les ions chlorure.

Selon la définition de la corrosion donnée par la norme ISO 8044 (1999) « Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions », la corrosion se définit donc comme une interaction entre :

- Le matériau, conducteur d’électricité par déplacement d’électrons « libres ». Le matériau se caractérise par sa nature, son état de surface, sa mise œuvre.
- Le milieu environnant, généralement électrolytique, conducteur ionique d’électricité. On caractérise le milieu environnant par son pH, sa température, la présence de dioxygène, d’agents agressifs, d’inhibiteurs de corrosion.
- Parfois un autre facteur peut intervenir dans le processus de corrosion : contraintes mécaniques (corrosion sous contraintes), microorganismes, écoulements, courants vagabonds...

En ne considérant que les processus de corrosion aqueuse ou électrochimique au contact de milieux dont l’eau est le solvant principal (cas des bétons armés), on distingue plusieurs modes de corrosion :

- la corrosion uniforme ;
- la corrosion galvanique ;
- la corrosion caverneuse ;
- la corrosion par piqûre ;

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

- la corrosion intergranulaire ;
- la corrosion sous contraintes.

Dans cette présente étude, nous nous contenterons d’étudier la corrosion uniforme (carbonatation) et la corrosion par piqûre (attaque par des ions chlorure).

En règle générale, on considère que la corrosion ne s’amorce que lorsque les agents agressifs ont pénétré dans le béton d’enrobage sain et ont atteint les armatures. Les principales étapes du processus de corrosion des armatures sont donc :

- la propagation des agents agressifs extérieurs tels que le gaz carbonique CO_2 ou les ions chlorures Cl^- ;
- l’amorçage de la corrosion (dépassivation des armatures) ;
- la propagation de la corrosion conduisant à l’endommagement du béton d’enrobage (éclats, épaufrures, ruptures...).

Le diagramme de Tuuti [TUU 82] illustre parfaitement deux étapes de la corrosion. La dégradation du béton est progressive et s’accélère après la destruction de l’enrobage, généralement assimilée à l’altération de la capacité fonctionnelle de l’ouvrage.

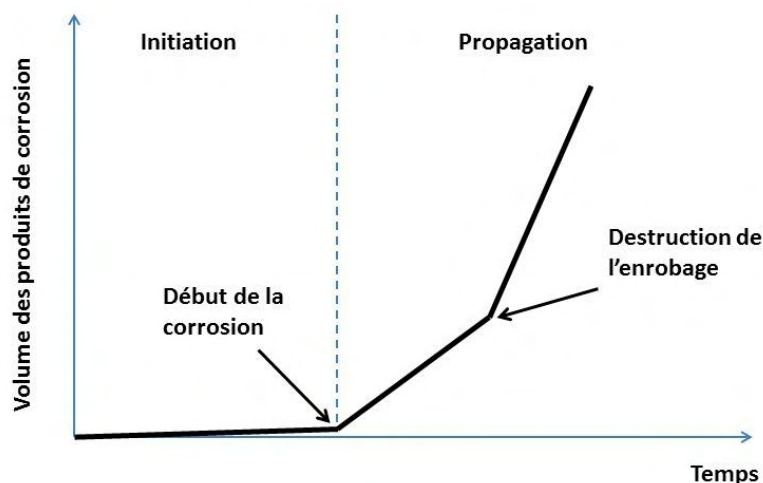


Figure 1.4 : Dégradation schématique des armatures au cours du temps selon le diagramme de Tuuti [TUU 82]

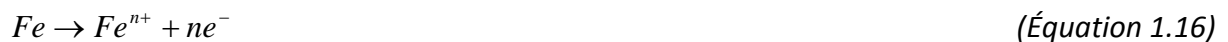
Ainsi, pour décrire la corrosion des aciers dans les bétons, il convient de préciser, d'une part, la pénétration des agents agressifs à travers le béton et, d'autre part, les conditions d’amorçage et de propagation de la corrosion. Il est à noter que les conditions de dépassivation n'impliquent pas nécessairement l'amorçage immédiat de la corrosion.

2.1 Les mécanismes électrochimiques de la corrosion

2.1.1 La nature électrochimique de la corrosion

A la surface du métal, le processus électrochimique se traduit par un équilibre entre une réaction anodique (réaction de dissolution) et une réaction cathodique mettant en jeu des quantités de matières (ions, surtout) et des électrons. Les vitesses de chacune des réactions élémentaires sont égales à la quantité de matière formée par unité de temps ou à la quantité de charges électriques déplacées par unité de temps. Le potentiel électrique de chacune des réactions dépend de sa vitesse :

- La réaction anodique, ou oxydation du métal, correspondant à la formation d’ions à partir de l’état métallique et donc à un transfert de charge du matériau conducteur vers l’électrolyte :



- La réaction cathodique, correspondant à la réduction d’un oxydant présent dans la solution électrolytique et donc à un transfert de charge négative du milieu électrolytique vers le matériau conducteur. Selon la disponibilité en oxygène de l’environnement, on obtient :

- en l’absence d’oxygène (solution acide/désaérée) :



- en présence d’oxygène (solution neutre aérée) :



En équilibrant les réactions anodiques et cathodiques, on obtient l’équation-bilan :



La réaction d’oxydation correspond à un courant anodique noté positif. La réaction cathodique correspond à un courant cathodique noté négatif. Ces réactions sont simultanées, de signes contraires mais d’égale importance, il n’y a donc pas d’accumulation d’électrons et le courant global est nul.

Ces réactions principales d’oxydoréduction sont suivies par des réactions secondaires de formation des produits de corrosion à la surface du métal :

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques



2.1.2 L’électrochimie locale

Lorsqu’on immerge un conducteur métallique dans une solution électrolytique, les ions à la surface du métal tendent à passer en solution, créant ainsi des charges négatives du métal qui maintiennent à proximité de la surface du métal les ions Fe^{n+} passés en solution. L’interface métal/électrolyte est alors le siège d’échanges et de déplacements ioniques importants. Dans le modèle de Stern, cette interface est nommée double couche électrochimique (figure 1.5), composée d’une couche dense très mince (de quelques nm d’épaisseur) appelée couche d’Helmholtz et d’une couche diffuse appelée couche de Gouy-Chapman. Notons l’importance du déplacement et de la concentration des espèces réactives dans la double couche vis-à-vis de la corrosion.

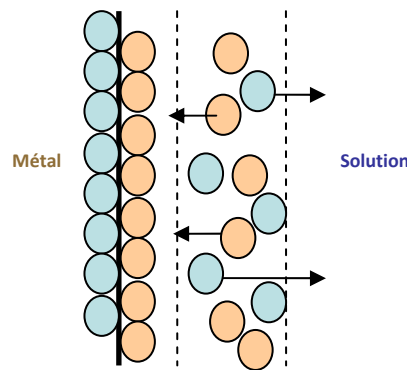


Figure 1.5 : Schéma de la double couche électrochimique à l’interface de l’armature et du béton

La double couche est caractérisée par une capacité notée C_{dc} (en électricité, la capacité représente la quantité de charge électrique stockée pour un potentiel donné) et par une différence de potentiel appelée potentiel d’électrode.

En électrochimie, le potentiel E (exprimé en volt) pris naturellement par un métal immergé dans un milieu électrolytique quelconque en l’absence de courant externe est appelé dans la littérature potentiel d’abandon, potentiel au repos, potentiel libre, potentiel de corrosion, potentiel de corrosion libre (norme ISO 8044 (1999) « Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions ») ou encore potentiel en circuit ouvert [ANT 10]. Il est le moteur des réactions d’oxydo-réduction et est toujours mesuré par rapport à une électrode de référence. Un potentiel positif traduit une oxydation alors qu’un potentiel négatif traduit une réaction de réduction.

2.1.2.1 Étude thermodynamique

Les réactions décrites par les équations 1.16 à 1.22 peuvent avoir lieu uniquement si le potentiel E du métal est supérieur au potentiel d’équilibre du processus d’oxydation ($E > E_{eq}$) [PED 96]. Ce dernier est donné par le potentiel d’anode E_A , défini par l’équation de Nernst :

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \quad (\text{Équation 1.23})$$

où E_A^0 représente le potentiel standard à l’anode (- 0,44 V pour le fer, mesurée par rapport à une électrode standard à hydrogène), R représente la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), F représente la constante de Faraday (96 487 C), T représente la température (298 K), n représente le nombre d’électrons libérés par la réaction ($n = 2$).

En substituant les termes de l’équation 1.23 par ces valeurs, on obtient :

$$E_a = -0,44 + 0,0296 \log [Fe^{2+}] \quad (\text{Équation 1.24})$$

De même, on peut définir l’équation de Nernst à la cathode où E_C représente le potentiel standard à l’anode (- 0,401 V pour le fer) :

$$E_C = E_C^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_2][H_2O]^2}{[OH^-]^4} \quad (\text{Équation 1.25})$$

où E_C^0 représente le potentiel standard à la cathode (- 0,401 V pour le fer, mesurée par rapport à une électrode standard à hydrogène).

En substituant les termes de l’équation 1.25 par ces valeurs, on obtient :

$$E_c = 1,229 + 0,0148 \log [O_2] - 0,0519 pH \quad (\text{Équation 1.26})$$

On peut définir la force électromotrice de la corrosion, conducteur du courant dans l’électrolyte de l’anode vers la cathode, par la relation suivante :

$$e = E_C + E_A \quad (\text{Équation 1.27})$$

En substituant par les valeurs respectives, on en déduit une expression de la force électromotrice de la corrosion qui dépend de trois facteurs : la concentration en dioxygène, la concentration en Fe^{2+} et le pH de la solution électrolytique au voisinage de l’acier :

$$e = 1,67 + 0,0148 \log [O_2] - 0,06 pH - 0,03 \log [Fe^{2+}] \quad (\text{Équation 1.28})$$

Notons que la température T est considérée ici comme constante et égale à 25 °C.

Le diagramme de Pourbaix (figure 1.6) ou diagramme potentiel-pH simplifié du fer illustre les conditions théoriques d’immunité, de corrosion et de passivation du fer à 25 °C, pour $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ mol/l.

Le potentiel théorique à considérer dans le cas d’un béton sain (non dégradé) est de l’ordre de -262 mV à $+122$ mV selon VU [VU 11] ou selon Nasser de -125 mV à $+100$ mV [NAS 10] (valeurs mesurées par rapport à une électrode calomel saturé).

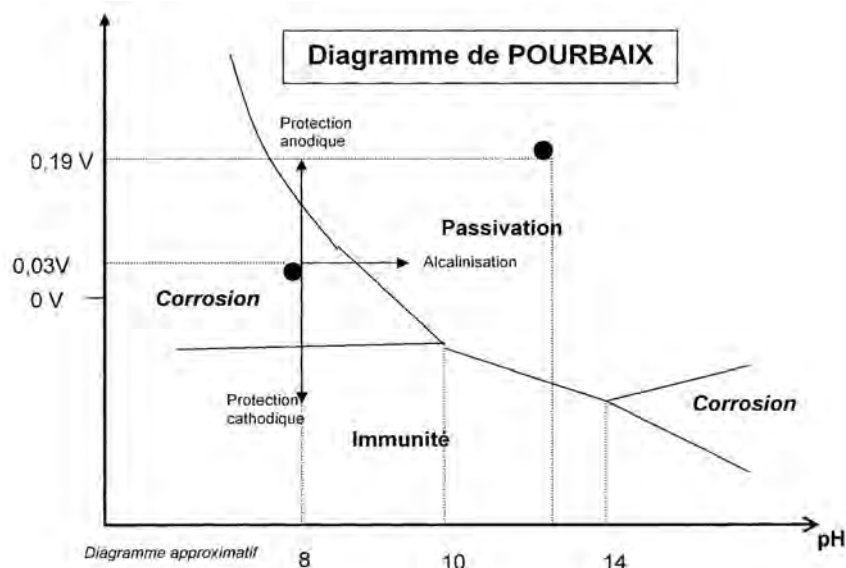


Figure 1.6 : processus électrochimique de corrosion [BAR 92]. Potentiels mesurés par rapport à une électrode standard à hydrogène.

2.1.2.2 Étude cinétique

L’étude thermodynamique de la corrosion permet de préciser les conditions nécessaires à l’initiation du processus électrochimique. Ces conditions sont nécessaires mais non suffisantes pour que la corrosion démarre réellement. L’étude cinétique du processus de corrosion permet de déterminer si la vitesse de corrosion est suffisamment élevée (et non considérée comme infiniment faible) pour estimer s’il y a effectivement corrosion.

Le courant I (exprimé en ampère) ou la densité de courant j (autrement appelé courant de corrosion, exprimé en ampère par unité de surface) est un flux d’électrons, résultat de la réaction d’oxydo-réduction. Au potentiel d’équilibre et pour des surfaces d’échanges anodiques et cathodiques identiques, le courant d’échange anodique j_a est non nul mais égal au courant d’échange cathodique j_c :

$$\begin{aligned} j_a + j_c &= 0 \\ j_a &= -j_c = j_0 \end{aligned} \quad (\text{Équation 1.29})$$

où j_0 représente le courant d’échange libre.

A l’équilibre, en considérant l’équation 1.29, la vitesse globale est nulle.

$$v_{ox} = v_{red} = v_0 = \frac{j}{nFA} \quad (\text{Équation 1.30})$$

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

où A représente l'aire de l'électrode.

Les conditions hors équilibre se caractérisent par la production constante d'entropie interne ΔG liée au 2^{ème} principe de la thermodynamique. Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E et le potentiel de repos E° appelée surtension η .

L'équation de Butler-Volmer simplifiée (Équation 1.31) permet de relier le courant d'échange et le potentiel du système :

$$j = j_0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (\text{Équation 1.31})$$

où j_0 représente le courant d'échange libre, α représente le coefficient de transfert de charge, η représente la surtension d'activation.

Dans le cas d'une surtension anodique, la réaction cathodique devient négligeable devant la réaction anodique (Équation 1.32) :

$$j = j_a = j_0 \exp \left(\frac{\alpha nF\eta_a}{RT} \right) \quad (\text{Équation 1.32})$$

Dans le cas d'une surtension cathodique, la réaction anodique devient négligeable devant la réaction cathodique (Équation 1.33) :

$$j = j_c = j_0 \exp \left(- (1-\alpha) \frac{nF\eta_c}{RT} \right) \quad (\text{Équation 1.33})$$

Les équations 1.34 et 1.35 mettent en évidence une relation linéaire entre le logarithme du courant d'échange et la surtension, appelée droite de Tafel. On définit ainsi les droites de Tafel anodique et cathodique respectivement comme suit :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{j_a}{j_0} \quad (\text{Équation 1.34})$$

$$\eta_c = \beta_c \ln \frac{j_c}{j_0} \quad (\text{Équation 1.35})$$

Les coefficients de Tafel β_a et β_c sont définis respectivement comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{Équation 1.36})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{Équation 1.37})$$

L'équation de Butler-Volmer et l'équation de Tafel permettent de tracer les droites de Tafel $\ln(i) = f(e)$ et d'en déduire le courant d'échange j_0 et le potentiel à l'équilibre E_0 (figure 1.7).

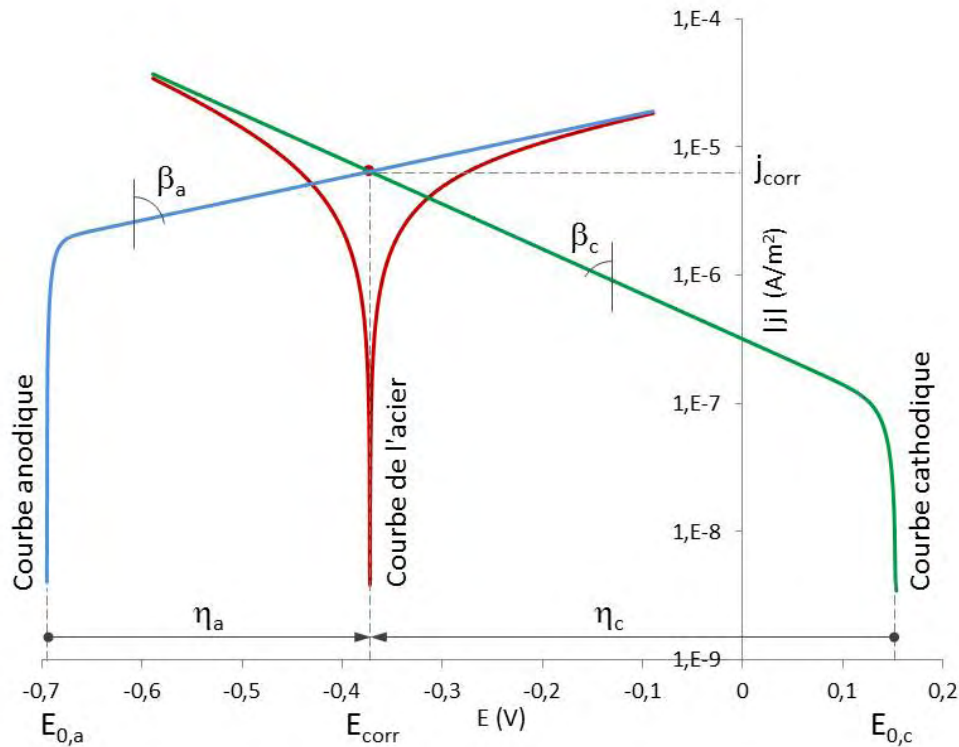


Figure 1.7 : Droites de Tafel [VU 11]

L'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion E_{corr} , donne la densité du courant d'échange ou courant de corrosion j_{corr} , à l'équilibre.

A l'état passif, le potentiel de corrosion E_{corr} peut varier sur une large plage sans variation du taux de corrosion. Le potentiel de corrosion libre devient généralement plus négatif quand la densité du courant de corrosion j_{corr} augmente, en situation de corrosion active, ce qui accompagne une diminution de polarisation anodique. Le taux de corrosion de l'acier est donc piloté par les réactions anodiques si la disponibilité de l'oxygène est illimitée. Dans le cas contraire, même si le potentiel est très faible, c'est la réaction cathodique qui pilote la cinétique de corrosion. Cette situation est le plus souvent observée dans le cas des structures où le béton est saturé et/ou lorsque le coefficient de diffusion de l'oxygène est faible.

Dans le cas d'une corrosion généralisée, le potentiel de corrosion varie généralement dans la plage -600 mV à -450 mV [ARU 83] par rapport à une électrode de référence de type Cu/CuSO₄. Dans le cas d'une corrosion par piqûre, le potentiel peut varier entre -570 mV et -270 mV [ARU 83]. Ces données ne font pas consensus dans la littérature. Une mesure ponctuelle du potentiel libre de l'armature ne permet pas de statuer sur l'état actif ou passif de la corrosion. Un suivi continu du potentiel libre de l'armature permet de détecter plus aisément une chute du potentiel à synonyme de modifications à l'interface acier/béton. Une méthode pourrait consister à utiliser une électrode de référence interne (en titane activé par

exemple) et une contre-électrode interne (en acier inoxydable par exemple) afin de réaliser les mesures de potentiel libre de l’armature en continue et de faciliter les mesures de résistance de polarisation [PER 09]. C’est l’option qui a été retenu dans les travaux décrits au chapitre 2.

Dans la littérature, il est admis qu’en supposant une dissolution de l’acier uniforme, une densité de courant de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($10^{-2} \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) correspond à une perte moyenne d’épaisseur d’environ $11,6 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ [RIL 04]. Mais en réalité, la dissolution n’est jamais uniforme car de nombreux paramètres influencent le courant de corrosion, tels que la teneur en eau et en oxygène au voisinage de l’armature, la température, l’enrobage, l’humidité relative ou encore la présence éventuelle de fissures provoquées par la formation de rouille. Localement, la perte d’épaisseur peut donc être beaucoup plus élevée.

En appliquant la loi de Faraday, on peut utiliser le courant de corrosion i_{corr} pour déterminer la masse d’acier perdu par corrosion :

$$Q = \frac{nF\Delta m}{AW_m} = j_{\text{corr}}t \quad (\text{Équation 1.38})$$

où Q est la quantité de Coulombs, n est le nombre d’électrons échangés lors de la réaction, Δm est la masse d’acier corrodé (g), W_m est la masse atomique de l’élément considéré ($55,85 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le fer), j_{corr} est le courant de corrosion ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$), t est le temps (s) et A est la surface d’acier polarisée (m^2).

On peut déduire de l’équation précédente une vitesse de corrosion exprimée en perte de masse par unité de temps :

$$\frac{\Delta m}{t} = \frac{j_{\text{corr}}AW_m}{nF} \quad (\text{Équation 1.39})$$

Pour exprimer la vitesse de corrosion par une profondeur de pénétration, on peut diviser les deux membres des équations précédentes par la masse volumique de l’élément considéré :

$$\frac{\Delta m}{t\rho} = \frac{j_{\text{corr}}AW_m}{nF\rho} \quad (\text{Équation 1.40})$$

où ρ est exprimé en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Certains auteurs ont mis en évidence une bonne corrélation entre la perte de masse mesurée expérimentalement et les valeurs calculées à partir de la mesure de R_p [ZHA 08].

2.2 La corrosion des armatures du béton armé

En règle générale, on considère que la corrosion ne s'amorce que lorsque les agents agressifs ont pénétré dans le béton d'enrobage sain et ont atteint les armatures. Les principales étapes du processus de corrosion des armatures sont donc :

- la propagation des agents agressifs extérieurs tels que le gaz carbonique CO_2 ou les ions chlorures Cl^- ;
- l'amorçage de la corrosion (dépassivation des armatures) ;
- la propagation de la corrosion conduisant à l'endommagement du béton d'enrobage (éclats, épaufrures, ruptures...).

Le diagramme de Tuutti [TUU 82] illustre parfaitement deux étapes de la corrosion. La dégradation du béton est progressive et s'accélère après la destruction de l'enrobage, généralement assimilée à l'altération de la capacité fonctionnelle de l'ouvrage.

2.2.1 Les conditions de dépassivation

Avant toute attaque par les chlorures ou la carbonatation, les armatures enrobées de béton sont protégées de la corrosion par un phénomène de passivation. La carbonatation du béton d'enrobage et la présence de chlorures en quantité suffisante au voisinage de l'armature peut conduire à une chute du pH de la solution interstitielle et donc à la dépassivation des armatures. Ensuite, la corrosion des armatures ne peut s'amorcer qu'en présence simultanée de quatre conditions :

- Une zone anodique, siège des réactions d'oxydation du fer ;
- Une zone cathodique, siège des réactions de réduction de l'oxygène ;
- Un milieu conducteur d'électron (l'armature en acier) ;
- Un milieu électrolytique (la solution interstitielle du béton).

Influence des paramètres liés au matériau

Lors de l'hydratation, la portlandite, l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de potassium sont responsables du pH élevé de la solution interstitielle. Ce pH peut être modifié par le phénomène de carbonatation par exemple. Le diagramme de Pourbaix présente les conditions thermodynamiques théoriques pour que la corrosion puisse démarrer (figure 1.6).

Le rapport E/C est un paramètre de formulation primordial dans l'étude de la durabilité des bétons. Il conditionne en grande partie la porosité du béton d'enrobage et sa perméabilité aux gaz (dioxyde de carbone, oxygène) et aux liquides (eau chlorée). A humidité relative constante, une diminution du rapport E/C permet de limiter la pénétration des espèces agressives vis-à-vis des armatures et donc de limiter les risques de corrosion.

La résistivité électrique du béton, qui peut varier entre 1 et 10^5 k Ω .cm en fonction du rapport E/C, de la nature du ciment, de la teneur en chlorures, des composants chimiques présents dans le béton d'enrobage, de l'humidité et de la température, est un bon indicateur du niveau de risque de corrosion : un béton dont la résistivité électrique est élevée peut conduire à une probabilité très faible de corrosion des armatures alors qu'un béton dont la

résistivité électrique est faible présente un risque de corrosion des armatures élevé. Néanmoins la grande sensibilité de cet indicateur aux paramètres cités plus haut rend délicate l’utilisation des niveaux de risques données par la RILEM (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Résistivité électrique et risque de corrosion (pour une température de 20 °C) [RIL 03-2]

Résistivité électrique (kΩ.cm)	Risque de corrosion
< 10	Élevé
10 – 50	Modéré
50 – 100	Faible
> 100	Négligeable

Les règles de formulation des bétons et de dimensionnement des enrobages font l’objet de la partie 4 du présent chapitre.

Influence des paramètres environnementaux

La présence simultanée d’eau et d’oxygène est nécessaire pour que le processus de corrosion ait lieu. C’est la teneur en humidité qui régule la disponibilité de l’eau et de l’oxygène à la surface de l’armature : l’humidité relative (et donc le degré de saturation du béton) au voisinage de l’armature est donc un paramètre déterminant dans le processus de corrosion. Plusieurs auteurs ont démontré l’existence d’une humidité relative critique de l’ordre de 60 % en dessous de laquelle aucun phénomène de corrosion notable ne se produit [TUU 82]. Selon ces auteurs, la vitesse de corrosion serait maximale pour des humidités relatives de l’ordre de 90 à 95 % et le courant d’échange cathodique serait limité par la diffusion de l’oxygène.

Comme on le retrouve dans l’équation de Nernst, la température influence le potentiel réversible des réactions d’oxydo-réduction. Les données de la littérature montrent qu’en général une augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion [LIU 98]. Mais l’effet de la température reste tout de même plus complexe dans certains cas. Une élévation de la température peut jouer un rôle sur la solubilité de l’oxygène dans l’eau et ainsi diminuer la vitesse de corrosion si l’oxygène est moins disponible. A l’inverse, en milieu aéré, la température facilite la diffusion de l’oxygène et accélère la corrosion en augmentant le courant d’échange. D’autres études ont montré que la température avait une influence sur la nature des produits de corrosion formés [COR 03]. Dans le programme expérimental de la présente thèse, une attention particulière sera prêtée aux conditions environnementales et la température sera considérée constante lors de la modélisation des transferts dans le béton.

La partie 3 du présent chapitre traitera des deux causes majeures à l’origine de l’établissement de zones anodiques : la carbonatation du béton d’enrobage et la présence de chlorures en quantité suffisante au niveau de l’armature.

2.2.2 Les manifestations de la corrosion

La corrosion des armatures se manifeste par des éclats du béton d’enrobage, des épaufrures locales ou la présence de taches de rouille sur le parement et peut engendrer une perte de section de l’acier favorisant sa rupture fragile et une altération de la capacité portante de la structure. Les principales conséquences résident dans la perte de fonction de la structure en termes d’esthétisme ou de sûreté pour les usagers.

Lorsqu’une armature se corrode, elle subit une dissolution plus ou moins localisée et se recouvre de produits de corrosion instables (rouille classique de couleur rougeâtre). Dans un béton plutôt poreux et humide, ces produits traversent l’enrobage et finissent par tacher la surface du parement. Les produits de corrosion occupent un volume plusieurs fois supérieur au volume initial de l’acier (figure 1.8). Leur formation, lorsqu’elle a atteint un volume suffisant, peut alors entraîner une fissuration du béton puis son éclatement (épaufrures) ou son feuilletage. En termes de caractéristiques mécaniques, la corrosion entraîne une diminution de la section d’acier mais surtout une perte d’adhérence acier-béton.

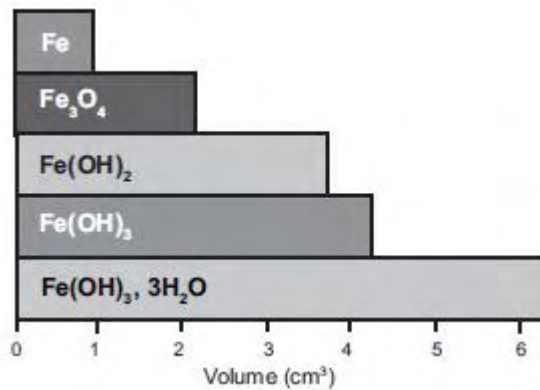


Figure 1.8 : Augmentation du volume des produits de corrosion [ANG 09].

2.2.3 La modélisation de la vitesse de corrosion des armatures

La vitesse de corrosion peut être évaluée en estimant l’évolution de la réduction de l’épaisseur ou de la section transversale dans le temps, en estimant la perte de poids par unité de surface dans le temps, ou en évaluant la densité de courant de corrosion.

La corrosion peut être modélisée par l’intermédiaire des deux mécanismes déterminants dans le processus électrochimique : la diffusion de l’oxygène à travers le réseau poreux du béton et la cinétique de réduction de l’oxygène à l’interface acier/béton [HUE 07, CHI 08]. En considérant que les réactions de corrosion ont lieu dans l’eau, et que la vitesse d’oxydation du fer est très grande devant la réaction cathodique, la vitesse de corrosion est pilotée par la vitesse de réduction de l’oxygène :

$$v_{red} = k \cdot \varphi \cdot S_r \cdot W_{O_2} \quad (\text{Équation 1.41})$$

où W_{O_2} est le flux d’oxygène consommé par la réaction de réduction à la surface de l’armature, k est une constante cinétique ($m.s^{-1}$), ϕ est la porosité du béton et S_r le degré de saturation.

Selon le bilan de la réaction de corrosion le flux d’oxygène permet de consommer un nombre de moles de fer par unité de temps égal à $4/3$ du flux d’oxygène. Il est donc possible d’exprimer la vitesse de corrosion selon l’équation suivante :

$$v_{cor} = \frac{4 M(Fe)}{3 \rho(Fe)} v_{red} \quad (\text{Équation 1.42})$$

où le rapport $\frac{M(Fe)}{\rho(Fe)}$ représente le volume de matière produit pour une mole de fer pour transformer le flux de fer produit en vitesse de corrosion.

Cette manière d’exprimer la vitesse de corrosion a été utilisée par certains auteurs [HUE 07, CHI 08]. Nous exploiterons cette manière d’aborder la vitesse de corrosion dans le chapitre 3 relatif à la modélisation des phénomènes de corrosion.

3. Les mécanismes associés à la corrosion

3.1 Les mécanismes de transfert dans le matériau béton

Dès que le béton est en contact avec l’air ambiant, il se produit des échanges hydriques qui jouent un rôle sur le comportement et les propriétés des bétons à tout âge, telles que la maniabilité, la porosité des surfaces, le durcissement, le retrait, la migration d’agents agressifs extérieurs ou encore la corrosion des armatures.

3.1.1 La perméation en milieu saturé

La loi de Darcy décrit le débit volumique Q d’un fluide qui peut s’écouler à travers une épaisseur dx d’un milieu poreux, de section A sous la différence de pression dP :

$$Q = -KA \frac{1}{\rho g} \frac{dP}{dx} \quad (\text{Équation 1.43})$$

où Q est le débit volumique en $m^3.s^{-1}$, K est le coefficient de perméabilité du milieu poreux (ou conductivité hydraulique dans le cas de la perméabilité à l’eau) en $m.s^{-1}$, A est la surface de la section étudiée en m^2 , dx est l’épaisseur de l’échantillon en m , dP est la différence de pression hydrostatique.

Dans le cas de l'écoulement d'un liquide et dans des conditions isothermes, le coefficient de perméabilité du milieu poreux K peut s'exprimer en fonction des propriétés du milieu poreux :

$$K = \frac{k_i \rho g}{\eta} \quad (\text{Équation 1.44})$$

où k_i est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux en m^2 , ρ est la masse volumique du fluide considéré en $kg.m^{-3}$, g est l'accélération de la pesanteur en $m.s^{-2}$ et η est la viscosité dynamique du fluide en $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ou Pa.s.

En combinant les deux équations précédentes, on obtient :

$$Q = -\frac{k_i}{\eta} A \frac{dP}{dx} \quad (\text{Équation 1.45})$$

En généralisant à trois dimensions, on peut aussi exprimer la vitesse d'une phase \vec{u} par la loi de Darcy de cette façon :

$$\vec{u} = -\frac{k_i}{\eta} \vec{\nabla} P^* \quad (\text{Équation 1.46})$$

où $\vec{\nabla} P^*$ est le gradient de pression du fluide en $kg.m^{-2}.s^{-2}$ ou $Pa.m^{-1}$ défini par :

$$P^* = P - \rho g z \quad (\text{Équation 1.47})$$

où P est la pression du fluide en Pa, ρ est la masse volumique du fluide considéré en $kg.m^{-3}$, g est l'accélération de la pesanteur en $m.s^{-2}$ et z est l'altitude par rapport à un niveau de référence en m. Il est possible de simplifier cette équation en négligeant le deuxième terme si on considère une pression d'injection très élevée.

En appliquant les deux équations précédentes dans le cas de l'écoulement d'une phase liquide (eau + Cl⁻) dans un milieu poreux, on obtient :

$$\vec{u}_l = -\frac{k_l}{\eta_l} (\vec{\nabla} P_l - \rho_l g) \quad (\text{Équation 1.48})$$

Soit en négligeant la pesanteur :

$$\vec{u}_l = -\frac{k_l}{\eta_l} (\vec{\nabla} P_l) \quad (\text{Équation 1.49})$$

3.1.2 La diffusion dans un milieu poreux saturé

3.1.2.1 La diffusion moléculaire basée sur la loi de Fick

En milieu saturé, les espèces agressives extérieures telles que les ions chlorure pénètrent dans le béton par diffusion, résultant de l’agitation aléatoire d’espèces soumises à un gradient de concentration chimique.

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire la diffusion dans les milieux poreux saturés [BAR 09]. Les premières approches de base de la diffusion dans les matériaux poreux consistent à décrire le phénomène de transfert des ions chlorures dans le béton à l’aide des lois de Fick. Dans le cas des chlorures par exemple, ces modèles de transport « mono-espèce » sont simples et ne nécessitent que très peu de paramètres d’entrée (la porosité accessible à l’eau, le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures et l’isotherme d’interaction des ions chlorure) mais sont limités du fait de leurs domaines de validité étroit et des hypothèses suivantes :

- la solution des pores est considérée comme idéale, infiniment diluée ;
- les espèces chimiques considérées comme des particules électriquement neutres.

On peut décrire le flux unidimensionnel J des régions de fortes concentrations vers les régions de concentrations plus faibles par la première équation de Fick :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Équation 1.50})$$

où J est le flux unidimensionnel en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, c est la concentration en mol.m^{-3} , x est la position dans le béton en m, D est le coefficient de diffusion de l’espèce considéré en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Dans un milieu poreux saturé, le flux reste proportionnel au gradient de concentration de l’espèce dans la phase support où elle diffuse (solution interstitielle dans le cas d’une espèce ionique, air dans le cas d’une espèce en phase gazeuse). On peut écrire :

$$J_e = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Équation 1.51})$$

où J_e est le flux effectif en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et D_e est le coefficient de diffusion effectif de l’espèce diffusante en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Dans le cas d’espèces ioniques telles que les ions chlorure, on peut calculer D_e à partir d’un essai de migration des ions chlorure sous champs électrique en régime permanent [GRAN 07, XP P 18-461]

Notons que dans le cas d’une diffusion pure, la taille des pores n’a aucune influence sur les propriétés de transfert.

3.1.2.2 Approches multi-espèces basées sur la loi de Nernst-Planck

La diffusion moléculaire décrite par la loi de Fick est basée sur l’hypothèse que les particules sont considérées comme électriquement neutres. Il s’agit d’une simplification du transport ionique. Dans l’approche multi-espèce, on considère que le mouvement des ions dans la solution interstitielle est dû non seulement au gradient de concentration mais aussi au

gradient de potentiel local $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ induit par les forces électrostatiques provenant des autres ions en présence. Il existe en effet un champ électrique local qui se forme entre les différentes espèces ioniques. La combinaison entre le potentiel chimique d’une espèce i et le potentiel électrostatique formé est appelé le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ et s’écrit :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \psi \quad (\text{Équation 1.52})$$

où μ_i est le potentiel chimique, μ_i^0 est le potentiel chimique standard, a_i est l’activité chimique, F est la constante de Faraday ($9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$) et ψ est le potentiel électrique (Volt).

On peut ainsi écrire le flux de l’espèce ionique i avec le gradient de potentiel électrochimique :

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \nabla \tilde{\mu}_i \quad (\text{Équation 1.53})$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l’espèce ionique et c_i est sa concentration. En considérant une diffusion unidirectionnelle on obtient :

$$J_i = \frac{C_i D_i}{RT} \left(RT \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -D_i \left(\frac{c_i}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (\text{Équation 1.54})$$

Sachant que l’activité chimique a_i est relié à la concentration c_i par le coefficient d’activité γ_i ($a_i = c_i \cdot \gamma_i$), on peut exprimer le flux de l’espèce ionique i avec l’équation de Nernst-Planck :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (\text{Équation 1.55})$$

On remarque dans l’équation précédente que le flux d’une espèce i peut s’exprimer en fonction de trois termes : le gradient de concentration à l’origine du phénomène de diffusion, l’activité chimique de l’espèce i et le gradient de potentiel électrique. Il est souvent admis dans la littérature que l’influence de l’activité chimique est négligeable au regard de l’influence du potentiel électrique.

On peut donc écrire dans le cas de la diffusion d’une espèce i dans un milieu poreux saturé :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (\text{Équation 1.56})$$

où $J_{e,i}$ est le flux effectif en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $D_{e,i}$ est le coefficient de diffusion effectif de l’espèce considéré en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Notons que pour résoudre le problème de diffusion multi-espèce il faut adjoindre à cette relation les équations de conservation de masse de chaque constituant ainsi que l’équation de conservation des charges électriques qui permet d’estimer le potentiel électrique.

Si l’on considère l’hypothèse que les interactions électriques créées par les autres ions de la solution interstitielle sont négligeables, l’équation précédente est assimilable à la première équation de Fick.

Les travaux de Bentz *et al* [BEN 98] ont permis de prendre en compte l’évolution du coefficient de diffusion effectif $D_{e,i}$ d’une espèce i en fonction de la porosité ϕ . En effet, la modification de porosité due à la cristallisation du sel peut affecter la vitesse de diffusion des ions dans le milieu poreux.

$$D_{e,i} = D_{e,i}^0 \frac{\phi}{\phi_0} \left(\frac{\phi_0 - 0,18}{\phi - 0,18} \right)^2 \quad (\text{Équation 1.57})$$

où $D_{e,i}^0$ est le coefficient de diffusion effectif de l’espèce i en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas d’un béton sain, c’est-à-dire lorsque sa porosité est égale à ϕ_0 .

3.1.2.3 Équation de conservation du milieu – 2^e loi de Fick

Si on considère un flux entrant $J_{e,x}$ d’une espèce agressive à travers un volume élémentaire de béton inerte dV , de section A et d’épaisseur dx telles que $dV = S \cdot dx$, on peut écrire l’équation de conservation de l’espèce diffusante de concentration totale C_{tot} :

$$\frac{\partial C_{tot}}{\partial t} A dx = (J_{e,x} - J_{e,x+dx}) A \quad (\text{Équation 1.58})$$

$$\frac{\partial C_{tot}}{\partial t} = - \frac{\partial J_e}{\partial x} \quad (\text{Équation 1.59})$$

Cette équation de conservation est valable si le volume élémentaire considéré de béton est saturé par la phase support qui contient l’espèce diffusante. On peut alors relier la concentration totale C_{tot} de l’espèce diffusante par unité de volume de béton à la concentration $C_{support}$ dans la phase support :

$$C_{tot} = \phi C_{support} \quad (\text{Équation 1.60})$$

où ϕ est la porosité ouverte du béton. On peut donc écrire, en exprimant le flux effectif par la première loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{support}}{\partial t} = \frac{D_e}{\phi} \frac{\partial^2 C_{support}}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C_{support}}{\partial x^2} \quad (\text{Équation 1.61})$$

où D_a est le coefficient de diffusion apparent du matériau.

L’équation précédente est plus connue sous le nom de « deuxième loi de Fick » appliquée à un matériau poreux non réactif. Ce cas correspond à la diffusion d’une espèce agressive inerte. Seulement dans la majorité des cas, les espèces agressives et néfastes à la durabilité des bétons réagissent avec certains constituants du béton. C’est notamment le cas du dioxyde de carbone et des ions chlorure. Ces réactions peuvent retarder la diffusion des espèces à travers le système poreux. En considérant que la concentration totale C_{tot} de l’espèce agressive est la somme de la concentration de l’espèce diffusante à l’état libre dans la phase support c et à l’état fixé par le solide c_b , on a :

$$C_{tot} = c + c_b \quad (\text{Équation 1.62})$$

$$C_{tot} = \rho_d c_b + \phi c \quad (\text{Équation 1.63})$$

où ρ_d est la masse volumique sèche du béton (kg.m^{-3}), ϕ est sa porosité ouverte, c_b est la concentration de l’espèce diffusante à l’état lié au solide (mol.kg^{-1} de solide), c est la concentration de l’espèce diffusante à l’état libre (mol.m^{-3} de solution).

A l’aide de l’équation de l’isotherme d’interaction des ions chlorure et de la capacité de fixation, on peut réécrire la deuxième loi de Fick en ne considérant que la concentration en chlorure libre :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\phi + (1 - \phi)\rho_d \frac{\partial C_b}{\partial c}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{Équation 1.64})$$

3.1.2.4 Modèle de transport ionique en milieu poreux saturé « sans convection »

D’après l’équation 1.64, le coefficient de diffusion apparent des chlorures dépend du coefficient de diffusion effectif, de la porosité, de la masse volumique et de la pente de l’isotherme d’interaction. A priori, tous ces paramètres évoluent au cours du temps avec l’hydratation. Ils dépendent aussi de la position dans le béton (effet du béton de peau notamment) et de la température.

En tenant compte des trois hypothèses citées dans le paragraphe § 3.1.2.1 et en supposant que tous ces paramètres soient constants, la concentration en ions chlorure à la profondeur x de la surface exposée est donnée par une solution analytique [COL 70] sous la forme :

$$C_{x,t} = C_i + (C_s - C_i) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a(t - t_{ex})}} \right) \quad (\text{Équation 1.65})$$

où $C_{x,t}$ est la concentration en chlorures à la distance x en mol.m^{-3} , C_s est la concentration en chlorures à la surface du béton en mol.m^{-3} , C_i est la concentration initiale en chlorures dans la solution interstitielle en mol.m^{-3} , D_a est le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, x est la distance depuis la surface du béton en contact avec les ions chlorures en m, t est l’âge du béton et t_{ex} est l’âge de mise à l’exposition des ions chlorure.

Notons que ce type d’approche ne prend pas en compte certains phénomènes tels que l’état de saturation du béton ou encore l’absorption capillaire. Ces phénomènes sont très importants dans le cas d’une exposition à des cycles d’humidification/séchage.

Certains auteurs considèrent les phénomènes de sorption/désorption à travers un isotherme linéaire considéré comme suffisant décrire les échanges hydriques [DEB 09].

3.1.3 Transferts hydriques en milieu poreux non saturé

Selon l’état hydrique du matériau poreux, le transfert d’humidité peut être engendré par les actions indépendantes ou simultanées des processus de perméation (écoulement liquide et/ou gazeux) et de diffusion (liquide ou vapeur).

En milieu saturé, l’écoulement est conditionné par l’existence d’un gradient de pression hydrostatique.

En milieu non saturé, ou partiellement saturé, les modèles de transfert font intervenir le phénomène de séchage ou d’alternance d’humidification/séchage. La phase liquide et la phase gazeuse cohabitent et les deux modes de transport (écoulement et diffusion) peuvent se superposer. Les lois phénoménologiques de Darcy et Fick peuvent être utilisées pour décrire ces transferts.

Commençons par décrire le matériau et rappeler quelques hypothèses de travail.

3.1.3.1 Description du milieu poreux

Les matériaux cimentaires sont considérés comme des matériaux poreux constitués de trois phases : solide indéformable, liquide et gazeuse.

La phase liquide est considérée comme un mélange d’eau pure et d’espèces ioniques. Elle est supposée incompressible.

La phase gazeuse est constituée d’un mélange supposé idéal d’air sec et de vapeur d’eau, gaz considérés comme des gaz parfaits. Notons p_a la pression partielle d’air sec, p_v la pression partielle de vapeur d’eau et p_g la pression totale du mélange des deux gaz :

$$p_g = p_v + p_a \quad (\text{Équation 1.66})$$

3.1.3.2 Équations de conservation de masse

Le phénomène de séchage peut être modélisé en utilisant les équations de conservation de masse des trois constituants présents dans le milieu poreux :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial m_l}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{w}_l) - \dot{\omega} \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{w}_v) + \dot{\omega} \\ \frac{\partial m_a}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{w}_a) \end{array} \right. \quad (\text{Équation 1.67})$$

où m_i est la masse du constituant i par unité de volume dont le flux massique correspond à \vec{w}_i ($i = l, a$ ou v). Les opérateurs de divergence correspondent aux échanges de masses avec l’extérieur. Le terme $\dot{\omega}$ désigne un terme source correspondant au phénomène d’évaporation/condensation.

On peut décrire le flux massique de chaque constituant par la relation suivante :

$$\vec{w}_i = m_i \vec{v}_i \quad (\text{Équation 1.68})$$

où \vec{v}_i est la vitesse de chaque constituant.

La masse de chaque constituant peut être exprimée en fonction de sa masse volumique ρ_i , de la porosité totale interconnectée du matériau ϕ et du degré de saturation en eau liquide S_r .

$$\begin{cases} m_l = \rho_l \phi S_r \\ m_v = \rho_v \phi (1 - S_r) \\ m_a = \rho_a \phi (1 - S_r) \end{cases} \quad (\text{Équation 1.69})$$

En considérant la vapeur d’eau et l’air sec comme gaz parfaits, on peut appliquer la relation suivante :

$$m_j = \rho_j \phi (1 - S_r) = \frac{\rho_j M_j}{RT} \phi (1 - S_r) \quad (\text{Équation 1.70})$$

$(j = v \text{ ou } a)$

3.1.3.3 Transport de la phase liquide

En condition non saturée, le transport de la phase liquide, uniquement dû aux gradients de pression liquide, est gouvernée par la loi de Darcy, à laquelle on applique un coefficient correcteur prenant en compte l’état de saturation du matériau :

$$\vec{V}_l = \phi S_r \vec{v}_l = -\frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad} p_l} \quad (\text{Équation 1.71})$$

où V_l est la vitesse de Darcy, k_l la perméabilité intrinsèque à l’eau liquide, η_l la viscosité dynamique, k_{rl} la perméabilité relative à la phase liquide. Ce dernier terme joue le rôle de résistance à la perméation et sa valeur est comprise entre 0 et 1.

Le flux massique d’eau liquide est obtenu par la combinaison des équations précédentes :

$$\vec{w}_l = -\rho_l \frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad} p_l} \quad (\text{Équation 1.72})$$

3.1.3.4 Transport de la phase gazeuse

Le flux massique de chaque constituant de la phase gazeuse (\vec{w}_j) est obtenu par la somme du flux convectif (\vec{w}_j^c) et du flux diffusif (\vec{w}_j^d), respectivement dus aux gradients de pression de gaz et aux gradients de concentration des constituants :

$$\vec{w}_j = \vec{w}_j^c + \vec{w}_j^d \quad (\text{Équation 1.73})$$

Comme pour la phase liquide, le flux convectif des constituants gazeux peut être décrit en utilisant la loi de Darcy :

$$\vec{V}_j = \phi(1 - S_r)\vec{v}_j = -\frac{k_g}{\eta_g} k_{rg} \overrightarrow{\text{grad} p_g} \quad (\text{Équation 1.74})$$

(j = v ou a)

où V_j est la vitesse de Darcy, k_g la perméabilité intrinsèque au gaz, η_g la viscosité dynamique, k_{rg} la perméabilité relative à la phase gazeuse. Ce dernier terme joue le rôle de résistance à la perméation et sa valeur est comprise entre 0 et 1.

Certains auteurs [VIL 01] ont démontré expérimentalement que la perméabilité intrinsèque au gaz n’est pas seulement fonction de la microstructure du milieu poreux mais qu’il est nécessaire de tenir compte de l’effet de glissement. Klinkenberg [KLI 41] supposait déjà l’existence d’une couche très fine en contact avec la paroi, plus petite que le libre parcours moyen des molécules. On suppose qu’il n’y a aucune collision entre molécules dans cette couche, mais uniquement avec la paroi. Sur la base de ce modèle, une correction à la relation précédente est apportée :

$$\vec{V}_j = \phi(1 - S_r)\vec{v}_j = -\rho_g \frac{k_g}{\eta_g} k_{rg} \left(1 + \frac{\Gamma}{p_g}\right) \overrightarrow{\text{grad} p_g} \quad (\text{Équation 1.75})$$

(j = v ou a)

où Γ est la constante de Klinkenberg qui dépend de la microstructure du milieu poreux et de l’état hydrique du matériau.

L’équation précédente nous permet d’établir le flux convectif \vec{w}_j^c pour le constituant gazeux j :

$$\vec{w}_j^c = -\frac{p_j M_j}{RT} \frac{k_g}{\eta_g} k_{rg} \left(1 + \frac{\Gamma}{p_g}\right) \overrightarrow{\text{grad} p_g} \quad (\text{Équation 1.76})$$

(j = v ou a)

Le flux diffusif \vec{w}_j^d est gouverné par la première loi de Fick :

$$\vec{w}_j = -\frac{\rho_g M_j}{RT} D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{p_j}{\rho_g} \right) = -\frac{\rho_g M_j}{RT} D \overrightarrow{\text{grad}} C_j \quad (\text{Équation 1.77})$$

($j = v$ ou a)

où D est le coefficient de diffusion effectif du béton pour le mélange « vapeur + air sec » en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On déduit le flux massique du constituant j en additionnant les composantes du flux diffusif et convectif :

$$\vec{w}_j = -\frac{p_j M_j}{RT} \frac{k_g}{\eta_g} k_{rg} \left(1 + \frac{\Gamma}{p_g} \right) \overrightarrow{\text{grad}} p_g - \frac{p_g M_j}{RT} D \overrightarrow{\text{grad}} C_j \quad (\text{Équation 1.78})$$

($j = v$ ou a)

3.1.3.5 Transferts hydriques

La modélisation des transferts hydriques doit non seulement prendre en compte l’eau sous forme liquide mais également sous forme de vapeur d’eau [RAN 11]. Pour caractériser les transferts hydriques une hypothèse simplificatrice est généralement admise : elle consiste à considérer que la pression de gaz est constante et uniforme dans le matériau et égale à la pression atmosphérique en supposant que toute variation de gaz au sein du matériau provoquée par l’évaporation de l’eau se dissipe instantanément sous l’action de transports convectifs de type Darcéen [COU 01].

Il est donc possible de considérer que le transfert d’humidité en phase gazeuse est purement diffusif. Il vient l’équation 1.79 :

$$\vec{w}_v = -\frac{M_v}{RT} D \overrightarrow{\text{grad}} p_v \quad (\text{Équation 1.79})$$

En combinant les équations 1.67, 1.69, 1.70, 1.72 et 1.79, il vient l’équation de séchage simplifiée couramment utilisé dans les modèles de transferts hydriques :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_l \phi S_r + \frac{p_v M_v}{RT} \phi (1 - S_r) \right] = -\text{div} \left(\rho_l \frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l + \frac{M_v}{RT} D \overrightarrow{\text{grad}} p_v \right) \quad (\text{Équation 1.80})$$

3.1.3.6 Perméabilités relatives

Les perméabilités relatives au liquide (Équation 1.82) et au gaz (Équation 1.83) peuvent être estimées à partir du modèle de Mualem, via les équations de Van Genuchten dont l’obtention des paramètres repose sur la relation entre la pression capillaire et la pression en eau (Équation 1.81) [RAN 10]. Le modèle de pression capillaire peut être calé sur des résultats expérimentaux de mesure d’isotherme de sorption et désorption d’eau [BAR 99].

$$p_c = a \left[S_r^{\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1-m} \quad (\text{Équation 1.81})$$

où m est la paramètre de van Genuchten obtenu expérimentalement.

$$k_{rl} = S_r^{0,5} \left[1 - \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (\text{Équation 1.82})$$

$$k_{rg} = (1 - S_r)^{0,5} \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad (\text{Équation 1.83})$$

Notons que ces équations utilisent une seule équation d’isotherme, elles omettent donc l’hystérésis de la courbe de sorption d’eau. Cet aspect de la modélisation des phénomènes de transfert hydrique sera discuté dans le chapitre 3.

3.1.3.7 Résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz

La diffusion des constituants gazeux à travers le milieu poreux fait intervenir la notion de résistance à la diffusion R_{dg} :

$$D = D_0 R_{dg} \quad (\text{Équation 1.84})$$

où D_0 est le coefficient de diffusion de l’espèce gazeuse hors milieu poreux.

La résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz peut être définie par la loi de Millington [MIL 59] :

$$R_{dg} = \phi^A (1 - S_r)^B \quad (\text{Équation 1.85})$$

avec $A = 4/3$ et $B = 10/3$.

Sur la base des mesures de coefficients de diffusion d’oxygène et de dioxyde de carbone obtenues sur mortiers par Papadakis [PAP 91], Thiery [THI 07] ajuste les coefficients A et B :

- $A = 2,74$;
- $B = 4,20$.

3.2 L’action des ions chlorure

3.2.1 Pénétration des chlorures

3.2.1.1 Mécanismes de pénétration des ions chlorure

La pénétration des ions chlorure est une des causes majeurs de dégradations des structures en béton armé due à une corrosion prématurée des armatures. Comme nous l’avons vu dans les paragraphes précédents, les conséquences ne sont pas négligeables. Il convient donc de

prendre en compte ce phénomène lorsqu’on souhaite modéliser la durabilité des structures en béton armé et évaluer leur durée de vie.

Les chlorures proviennent la plupart du temps des sels de déverglaçage ou des environnements marins et restent, en majorité, à l’état dissous dans la solution interstitielle du béton. Mais ils peuvent aussi réagir avec certains constituants du matériau (réaction chimique ou adsorption). Dans le cas des ouvrages en environnement marin, les conditions d’exposition des structures conduisent à différents mécanismes de transport des ions chlorure. Dans les zones submergées en permanence, le béton est saturé et les ions chlorure peuvent pénétrer dans le béton par diffusion, sous gradient de concentration dû à la différence de concentration entre la surface contenant des chlorures et le cœur du béton ne contenant pas de chlorures. Dans les zones de marnage, les zones d’éclaboussures et les zones soumises à des cycles d’humidification/séchage, le béton est partiellement saturé et les ions chlorure pénètrent dans le béton par absorption capillaire et migrent avec la phase liquide par convection. Dans un deuxième temps, les ions chlorures diffusent dans la partie à saturation constante. En général on considère qu’en dessous d’un taux de saturation de 60 %, la phase liquide n’est plus continue et la diffusion des ions est impossible.

Le transport de la phase liquide et de la phase gazeuse dans le milieu poreux jouent donc un rôle déterminant dans l’étude de la propagation des ions chlorures. D’une manière générale, les ions chlorure pénètrent beaucoup plus rapidement dans la matrice cimentaire lorsque le béton est soumis à des cycles d’humidification/séchage que lorsque qu’il est saturé [FRA 98].

Le coefficient de diffusion des ions chlorure dans la phase liquide dépend de la fraction de porosité occupée par cette phase. Buchwald [BUC 00] estime que le coefficient de diffusion des ions diminue de manière non linéaire avec le degré de saturation selon l’équation suivante :

$$D_i = D_{i(S_r=1)} S_r^\lambda \quad (\text{Équation 1.86})$$

Où $D_{i(S_r=1)}$ représente le coefficient de diffusion de l’ion i lorsque le matériau est totalement saturé et λ est un paramètre qui dépend de la nature du matériau.

3.2.1.2 Corrosion en présence d’ions chlorure

Dans le cas de la corrosion amorcée par les ions chlorure, la dépassement des aciers est initiée lorsque le front de pénétration des chlorures a traversé le béton d’enrobage et atteint le premier lit d’armatures en quantité suffisante pour détruire la couche passive. La corrosion devient alors possible lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, appelé concentration critique et noté C_{crit} . Le processus de corrosion diffère un peu de celui qui s’initie après carbonatation : la corrosion s’amorce par phénomène de piquûre après la formation de micro-piles (figure 1.9). Selon Sandberg [SAN 95], ces ions chlorure agissent :

- Par la formation des ions $FeCl_3^-$ ou $FeCl_2$, à partir des réactions :



et



➤ Ensuite, les ions formés consomment les hydroxydes présents, selon les réactions :



et en l’absence d’oxygène en quantité suffisante



ou, en présence d’oxygène en quantité suffisante



Cette réaction montre d’une part que les ions chlorure sont « recyclés » en permanence, et d’autre part que la consommation des ions OH^- entraîne une diminution du pH au niveau de l’interface acier/béton.

Selon Liu [LIU 96], les produits de corrosion formés sont principalement constitués de :

- composés amorphes, tels que $Fe(OH)_3$ et $FeO.OH$, de l’ordre de 55 à 65 % ;
- composés cristallins, tels que la magnétite (Fe_3O_4), la goethite (α - $FeO.OH$) et la lépidocrocite (γ - $FeO.OH$) de l’ordre de 30 % ;
- d’autres types de composés hydratés.

Les données de la littérature ne sont pas tout à fait homogènes vis-à-vis de la nature et de la microstructure des produits de corrosion formés suite à une initiation de la corrosion par les chlorures. Mais l’ensemble de la communauté scientifique s’accorde sur l’existence d’une concentration critique en chlorures à atteindre pour permettre la dissolution de la couche passive (figure 1.9).

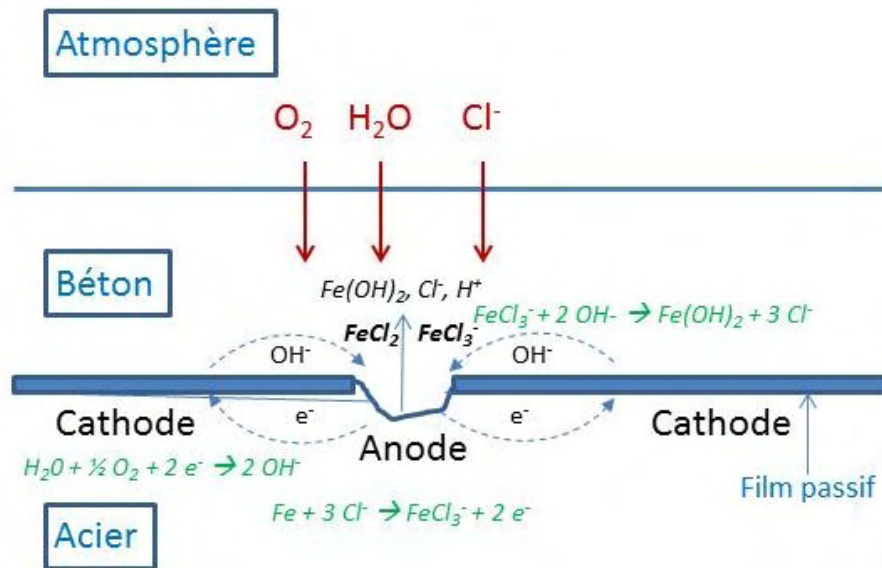


Figure 1.9 : Processus de corrosion par les chlorures

Toute la difficulté réside dans la détermination de la concentration critique de chlorures qui amorce la dépassivation. De nombreuses études ont été menées sur ce sujet mais la diversité des résultats et le nombre important de facteurs influençant la concentration critique ne permettent pas de déterminer avec précision cette valeur.

3.2.2 Concentration critique en chlorures

3.2.2.1 La définition de la concentration critique C_{crit}

Dans la littérature [SCH 05], [ANG 09], on trouve deux définitions différentes de la concentration critique en ions chlorure :

1. une définition scientifique de la concentration critique revient à l'assimiler à la concentration de chlorures à partir de laquelle commence la dépassivation des armatures sans se préoccuper des conséquences ;
2. d'un point de vue pratique et en ingénierie, on peut définir la concentration critique comme la quantité de chlorures conduisant à une détérioration visible de la structure en béton armé.

Ces deux interprétations conduisent à des concentrations critiques très différentes : la deuxième définition conduit à une concentration critique plus importante que la première car elle prend en compte non seulement la phase d'initiation mais aussi la phase de propagation. Même si la définition 2 est la plus « pratique » car elle correspond à des détériorations sur la structure en béton armé, la quantité de chlorures mesurée ne peut être corrélée avec la dépassivation et la vitesse de corrosion. C'est pour cette raison que la définition 1 est le plus souvent utilisée.

Dans la suite du présent document, nous nous référerons à la première définition lorsque nous aborderons la notion de concentration critique.

3.2.2.2 Les différentes expressions de la concentration critique C_{crit}

Nous distinguerons trois types de chlorures :

- les chlorures libres ;
- les chlorures liés ;
- les chlorures totaux (somme des chlorures libres et des chlorures liés).

Un critère d’amorçage reposant sur une concentration critique en chlorures libres en solution serait plus pertinent car ce sont eux qui sont disponibles pour la corrosion. L’utilisation d’un tel critère permettrait également de s’affranchir des interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire et donc de s’affranchir de la nature du ciment utilisé.

Un autre critère d’amorçage de la corrosion utilisé est $[Cl^-]_{crit} = [OH^-]$. Cette valeur est pratiquement identique à celle que Hausman [HAU 67] a trouvé de manière empirique et que Salomon et Gallias [SAL 91] ont démontré expérimentalement, soit $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} \geq 0,6$. La

vitesse de corrosion augmente avec ce rapport. Cette relation permet de prendre en compte les interactions entre la carbonatation (diminution du pH) et la pénétration des ions chlorure (augmentation de la concentration en chlorures libres) [KIS 96]. La différence entre ces deux seuils correspond à une différence de pH de 0,3 environ, ce qui est de l'ordre des incertitudes des mesures. En fait, la difficulté d'utilisation de cette règle réside dans la détermination du pH du béton qui est en contact direct avec l'acier. La validité de la notion de seuil critique est fondée sur des études qui ont mis l'accent sur la corrosion du fer dans un milieu liquide basique contenant des ions chlorure. Les solutions étudiées contenaient les ions présents lors de la dissolution du fer : Fe_2^+ , OH^- et Cl^- . Il apparaît que si le rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ est faible, les ions chlorure n'ont pas d'effet sur cette solution qui reste donc stable.

Dès que le rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ dépasse un seuil critique, la solution est instable : elle devient plus acide. Ces instabilités correspondent à la formation de produits de corrosion qui, en présence d'oxygène, ne protègent pas l'acier.

La concentration critique en ions chlorure est également souvent exprimée par la quantité totale de chlorure par rapport à la masse de ciment (ou du béton). Toutefois il est difficile de définir précisément la concentration critique susceptible d’amorcer la corrosion des armatures et les données trouvées dans la littérature peuvent varier de l’ordre de 0,04 à 8,34 % de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment [ANG 09], [ALO 00], [GLA 97]. Toutefois, dans les pays européens et d’Amérique du Nord, la valeur de 0,4 % de la masse de ciment, est souvent retenue pour rester dans un domaine conservatif [RIL 94]. C’est cette valeur qui est également retenue en France et qui apparaît comme une des exigences de base pour la composition du béton vis-à-vis de la protection contre la corrosion des pièces en acier noyées [NFEN206-1]. Il ne faut pas oublier que cette valeur correspond à la quantité d’ions chlorure maximale à ne pas dépasser au moment de la fabrication du béton. Ces ions chlorure sont principalement apportés par les constituants du béton (granulats, adjuvants, eau de gâchage). Il ne s’agit pas de la quantité maximale d’ions chlorures autorisée au

voisinage de l’armature lors de la vie de l’ouvrage. Le fait que les modèles de durabilité utilisent très souvent comme valeur limite pour l’initiation de la corrosion la même quantité de chlorures (0,4 % / ciment) qu’on admet dès la fabrication du béton apparaît manifestement comme une incohérence.

Cette notion de concentration critique sera discutée dans les paragraphes suivants.

3.2.2.3 La concentration critique C_{crit} dans la littérature

Les tableaux 1.4, 1.6 et 1.7 recensent toutes les valeurs de concentration critiques trouvées dans la littérature en fonction de tous ces paramètres [ANG 09]. Les conditions environnementales peuvent constituer un paramètre important [IZQ 04] à prendre en compte : ainsi on obtient une concentration critique plus importante en immersion (1,5 % pour un béton CEM I de E/C = 0,5) qu’en condition aérienne ou avec l’utilisation de sels de déverglaçage (0,5 % pour le même béton).

Des lois de distribution pour les concentrations limites en chlorures ont été également proposées : une loi normale de moyenne 0,9 kg.m⁻³ de béton (environ 0,25 % de chlorures totaux en masse de ciment) avec un coefficient de variation de 19 %, et une loi normale de moyenne 0,5 % pour un coefficient de variation de 36 %. Devant la disparité des valeurs recueillies dans la littérature des distributions uniformes ont également été suggérées [DUP 07]. Des traitements statistiques ont été également effectués sur des mortiers par mesures potentiostatiques [IZQ 04]. Il en résulte un classement en fonction de l’environnement et de la composition. La figure 1.10 et le tableau 1.3 proposent des exemples de lois de distribution de la concentration critique en chlorures totaux pour un béton de type CEM I selon les conditions environnementales et la compacité du béton.

Pour un critère faisant intervenir le rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$, on estime que le coefficient de variation

est également de l’ordre de 30 % [IZQ 04]. A noter qu’un rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ compris entre 0,6 et

1 conduit généralement à une concentration critique en chlorures totaux d’environ 0,4 % par rapport à la masse de ciment, pour un béton non carbonaté ce qui correspond à une concentration critique en ions chlorure comprise entre 0,04 et 0,1 % par rapport à la masse de béton durci en considérant un béton de masse volumique normale au sens de la norme NF EN 206-1 [NFEN206-1] et un dosage en ciment compris entre 280 et 450 kg.m⁻³. Ces valeurs sont données à titre indicatif et dépendent de la formulation du béton [DUR 09].

Le tableau 1.7 met en évidence des valeurs de concentration critique exprimées en chlorures libres dans la solution interstitielle variant de 0,045 mol.l⁻¹ à 3,22 mol.l⁻¹. Les valeurs minimales identifiées par les différents auteurs varient de 0,045 mol.l⁻¹ à 0,44 mol.l⁻¹.

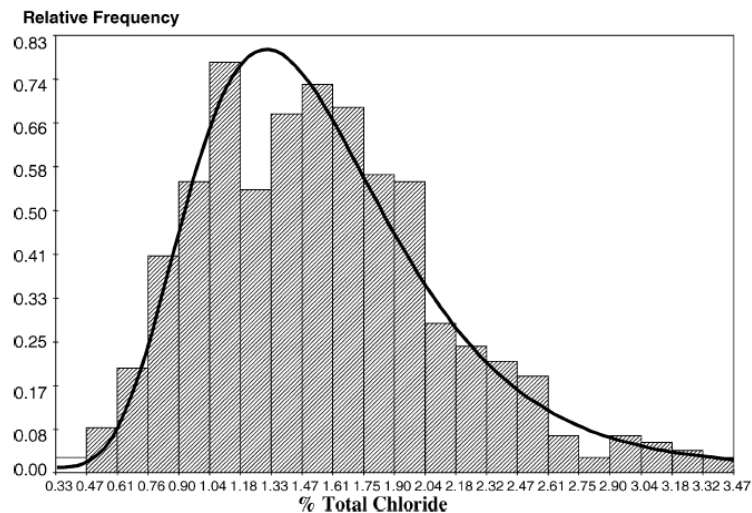


Figure 1.10 : Loi de distribution de la concentration critique en chlorures totaux pour un béton CEM I, en immersion, de E/C = 0,5 [IZQ 04].

Tableau 1.3 : Concentrations critiques en chlorures totaux pour des bétons à base de ciment CEM I [IZQ 04]

Environnement	E/C	Moyenne (% de ciment)	Coefficient de variation (%)	Distribution
Immersion	0,5	1,5	35	Lognormal
Immersion	0,4	2	35	Lognormal
Immersion	0,3	2,2	35	Lognormal
Conditions aériennes ou sels de déverglaçage	0,5	0,5	30	Normale
Conditions aériennes ou sels de déverglaçage	0,4	0,6	30	Normale
Conditions aériennes ou sels de déverglaçage	0,3	0,8	30	Normale

Dans les modèles probabilistes de durabilité, la concentration critique a été identifiée comme étant l’un des paramètres d’entrée les plus décisifs [GUL 06], [GUL 07], comme par exemple dans le modèle de la fib (fédération internationale du béton) « Model code for service life design » [FIB 06] où C_{crit} est considérée comme une variable stochastique définie par une loi de distribution de type bêta avec une valeur moyenne de 0,6 % de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment. Dans la plupart des modèles prédictifs de durabilité, la valeur de concentration critique retenue varie entre 0,4 % et 1 % de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment.

Tableau 1.4 : Valeurs de C_{crit} publiées issues d'expérience avec un acier directement immergé en solution dans des conditions de laboratoire [ANG 09]

C_{crit}	Experimental details					Year	Reference	
	Free Cl^- (mol/l)	Cl^-/OH^-	Chloride cation	Steel condition	Corrosion detection			Remarks
0.17–0.34		Na	NR		E	In "cement extract"	1955	Bird, presented in [3]
		0.02–0.13	Na	ABR, CL	GP	Solution aerated, pH 12.6	1962	Rajagopalan et al. [4]
		1.0	Na	ABR, CL	GP	Solution stirred with nitrogen, pH 13	1965	Venu et al. [5]
		0.6	Na	SM, P, CL	E, (VI)	Solution aerated pH 11.6–13.2	1967	Hausmann [6]
		0.57	Na	SM, P, CL	GP, E, (VI)	pH 11.8	1970	Gouda [8], Diamond [14] ^a
		0.48	"	"	"	pH 12.1	"	"
		0.29	"	"	"	pH 12.6	"	"
		0.27	"	"	"	pH 13.0	"	"
		0.30	"	"	"	pH 13.3	"	"
	0.6% ^b		Na	SM, P, CL	GP	OPS mortar suspension	1970	Gouda and Halaka [9]
0.3% ^b		"	"	"	GGBS mortar suspension	"	"	
	4.9	Na	P	LPR, E	Solution aerated, pH 13.8	1988	Yonezawa et al. [18]	
	0.25–0.8	Na, Ca	P, CL	LPR, E	pH 11.64–13.22	1990	Goñi and Andrade [20]	
0.14		Na	ABR, CL	PDP	Sat. $Ca(OH)_2$	1996	Mammoliti et al. [29]	
0.28		"	RIB, CL	"	"	"	"	
0.42		"	P	"	"	"	"	
0.056	0.26	Na	CL	PC	pH 13.5	1998	Breit [34]	
	0.7–1.7	Na	SB; CL	E, MC	Solution aerated, pH 13.2–13.5	2000	Zimmermann et al. [37,39]	
	0.01–0.04	Na	AR (MIL); SB; PR	E, EIS	pH 12.6	2001	Li and Sagüés [40]	
	0.2–0.8	"	"	"	pH 13.3	"	"	
	1.0–2.5	"	"	"	pH 13.6	"	"	
0.0056	0.178	Na	CL	PDP	pH 12.5	2004	Moreno et al. [49]	
0.28	0.313	"	"	"	pH 13.9	"	"	
0.0056–0.42	0.01–4.9						min... max	

^a Diamond evaluated the results by Gouda, that did not report specific C_{crit} values, but a linear relationship between pH and the logarithm of the chloride concentration.

^b It is not clearly stated in the article whether this percentage is related to the sample weight, cement weight or water in the mix.

Tableau 1.5 : Abréviations utilisées dans les tableaux 1.4, 1.6 et 1.7 [ANG 09]

Abréviations	Définitions
CAP	Cl^- introduit par succion capillaire
DIF	... diffusion
MIG	... migration
MIX	Ajoutés lors du malaxage
C	Béton
M	Mortier
CEP	Pâte cimentaire
OPC	CEM I
FA	Cendres volantes
SF	Fumées de silice
GGBS	Laitier de haut fourneau vitrifié moulu
SRPC	Ciment résistant aux sulfates (ES)
RHPC	Ciment Portland à durcissement rapide
RIB	Armatures acier nervurées
SM	Armatures acier lisses
SB	Sable
ABR	Abrasif
P	Poli
AR	Etat tel que reçu
MIL	Recouvert de calamine
PR	Pré-rouillé
PP	Pré-passivé
CL	Nettoyé

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Abréviations	Définitions
LPR	Résistance de polarisation linéaire
E	Potentiel
EIS	Spectroscopie par impédance électrochimique
MC	Courant (macro-cellule)
WL	Perte de masse
PC	Polarisation/contrôle potentiostatique
GP	Polarisation
PDP	Polarisation potentiostatique
GDP	Polarisation galvanostatique
VI	Inspection visuel
NR	Aucune donnée
% bw	Quantité de chlorure en pourcentage de ciment

Tableau 1.6 : Valeurs de C_{crit} publiées dans des conditions d'exposition extérieures ou issues de structures réelles
[ANG 09]

C_{crit}	Experimental details						Year	Reference
	Total Cl^- (%bw)	Chloride cation	Chloride introduction	Specimen (w/b)	Cement type	Steel condition		
0.2–1.4*	(Na)	CAP + DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	E	1–2	1975 Stratfull et al. [10]
0.25–1.5	(Na)	CAP + DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	E	1–2	1984 Vassie [12]
0.1–0.19	Ca, (Na)	MIX	C (0.45)	OPC	P	LPR, EIS, VI, WL	1	1987 Hope and Ip [16]
0.96–1.96	Ca	MIX	C (0.6, 0.75)	OPC	SB, CL	WL	2	1989 Treadaway et al. [19]
0.7	Seawater	CAP + DIF	C (0.32... 0.68)	OPC	NR	WL	1–2	1996 Thomas et al. [23,31]
0.2–0.65	"	"	"	FA	"	"	"	"
0.4–1.5	Seawater	DIF	C (0.3... 0.75)	SRCP, FA, SF, GGBS	RIB; AR	E, (LPR, GP)	1–2	1998 Sandberg [36]
0.2–0.4	Na	DIF	C (NR)	NR	NR	MC	1	2000 Zimmermann [39]
0.72	Seawater	CAP + DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	VI	1–2	2001 Fluge [41]
0.4–1.3	Na	MIX, CAP, DIF	C (0.4, 0.6)	OPC	NR	LPR, E	1	2004 Morris et al. [45,48]
0.1–1.96								min... max

Tableau 1.7 : Valeurs de C_{crit} publiées issues d'expérience avec un acier enrobé dans un matériau cimentaire dans des conditions de laboratoire [ANG09]

C_{crit}			Experimental details						Year	Reference	
Total Cl^- (%bw)	Free Cl^-	Cl^-/OH^-	Chloride cation	Chloride introduction	Specimen (w/b)	Cement type	Steel condition	Corrosion detection	Remarks		
0.32			Ca	MIX	C (NR)	NR	ABR, CL	GDP, VI	Submerged	1958	Kaesche [1]
0.57–1.09			Ca, Al	MIX	C (0.7)	NR	NR	PDP, VI	Submerged	1959	Bäumel [2]
>0.4			Ca	MIX	M (0.45)	OPC	SM	VI	No corrosion observed	1969	Richartz [7]
0.45% ^a			Na	MIX	C (0.6)	OPC	SM; P, CL	GP		1970	Gouda and Halaka [9]
0.15% ^a			"	"	"	GGBS	"	"		"	"
0.4–0.8			Na	MIX	C (0.4)	OPC	RIB; CL	LPR, (GDP)	Exposure to air	1980	Locke and Siman [11]
0.25–0.5			Ca	MIX	M (0.5)	OPC	SB	EIS, VI	Submerged/ 60% RH	1986	Eisener and Böhm [13]
		> 0.69	Na, Ca	MIX	CEP	OPC	ABR, CL	LPR		1986	Andrade and Page [15]
		> 0.31	"	"	"	GGBS	"	"		"	"
0.1–0.19			Ca, (Na)	MIX	C (0.45)	OPC	P	LPR, EIS, VI, WL	Wet/dry cycles	1987	Hope and Ip [16]
		7–45	Na	MIX, DIF	M (0.5)	OPC	P	LPR, E	Submerged (but aerated)	1988	Yonezawa et al. [18]
0.2–0.68			Na, (Ca)	DIF	M (0.4... 0.6)	OPC, FA, SF, SRPC, RHPC	SM, (RIB); CL	PC, E, LPR	PC at 0 V SCE	1990	Hansson and Sørensen [21]
0.48–2.02			NR	MIX, CAP + DIF	C (0.4... 0.6)	OPC, FA, SF, GGBS, SRPC	NR	MC	Macro-cell	1990	Schiessl and Raupach [22]
1.5–2.5		3–20	Na	CAP + DIF	CEP, C (0.5)	OPC, SRPC	SM; SB, CL	LPR, E, WL		1991	Lambert, Page et al. [24,25]
0.4–2.0			"	MIX	"	"	"	"		"	"
0.5–1.8	0.36–3.22 mol/l		Na	CAP + DIF, MIX	M (0.4... 0.6)	OPC, SF, FA	CL	LPR	Exposure to air	1992	Pettersson [26]
	0.14–1.83 mol/l	2.5–6	Na	CAP + DIF, MIX	M, C (0.3... 0.75)	OPC, SF	RIB	LPR	Exposure to air	1995	Pettersson [27]
0.5–1.0			Na	MIX, DIF	C (0.5... 0.7)	OPC	SM	MC	Exposure to air	1996	Schiessl and Breit [30]
1.0–1.5			"	"	"	GGBS, FA	"	"		"	"
	0.44–0.65 mol/l		Na	CAP + DIF	M (0.75)	OPC	NR	E		1997	Eisener et al. [32]
0.25–0.75	0.1 mol/l		Na	DIF	M (0.5... 0.6)	OPC, SF, FA, SRPC, GGBS	SM	PC, VI	Submerged	1998	Breit [35]
1.24–3.08	0.39–1.16%bw	1.17–3.98	Na, (Ca)	MIX	M (0.5)	OPC	RIB, SM	LPR, E	100% RH	2000	Alonso et al. [38]
0.25–1.25	0.045–0.55 mol/l		Na	CAP + DIF	M (0.6)	OPC	NR	E, MC		2000	Zimmermann et al. [37,39]
0.735	0.51%bw	1.67 ± 0.3	Na	CAP + DIF	M (0.5)	OPC, SRPC, FA	RIB; MIL	PC	E > -0.2 V SCE	2002	Alonso et al. [43]
1.0–8.34	1.0–4.0%bw	1.7–20	"	"	"	"	"	"	E < -0.2 V SCE	"	"
0.62	0.36 mol/l	1.5	Na	CAP + DIF	M (0.37)	SRPC	RIB	LPR, E	95% RH	2002	Castellote et al. [42]
0.42	0.33 mol/l	2.0	"	MIG	"	"	"	"	"	"	"
	0.4%bw		Na	CAP + DIF	M (0.58)	OPC, FA, SF	NR	LPR, E	Exposure to air	2002	de Rincón et al. [44]
0.04–0.24		0.09–0.62	NR	MIG	M (0.5)	OPC	CL	LPR	Submerged	2003	Trejo and Pillai [46]
0.68–0.97	0.07–0.13%bw	0.16–0.26	Na	MIX	C (0.35... 0.55)	OPC, FA, GGBS	(SM)	E, VI	95% RH	2003	Oh et al. [47]
0.45	0.10%bw	0.27	"	"	"	SRPC	"	"	"	"	"
0.4–1.3			Na, seawater	MIX, CAP + DIF	C (0.4, 0.6)	OPC	NR	LPR, E	Submerged; exposure to air	2004	Morris et al. [45,48]
0.52–0.75			Na	CAP + DIF	C (0.45)	OPC	SM	PC	PC at 0 V SCE	2005	Nygaard and Geiker [50]
0.05–0.15			NR	MIG	M (0.5)	OPC	MIL	LPR	Submerged	2005	Trejo and Monteiro [51]
	0.4–0.8%bw		Seawater	CAP + DIF	C (0.5)	OPC	P, PR, MIL, PP	LPR, E, PDP, VI	Exposure to air	2006	Mohammed and Hamada [52]
1.1–2.0			Na	MIX	C (0.6)	OPC	SM, RIB; AR, SB	LPR, E	Exposure to air	2008	Manera et al. [53]
0.6–1.2			"	"	"	SF	"	"	"	"	"
0.04–8.34	0.045–3.22 mol/l	0.09–45									min... max

^a It is not clearly stated in the article whether this percentage is related to the sample weight, cement weight or water in the mix.

3.2.2.4 Divergence des résultats

De nombreux facteurs influencent la concentration critique en ions chlorure : la composition du béton, le degré d’hydratation, la teneur en C_3A , le dosage et la nature du ciment et des additions, le rapport E/C, l’humidité relative, la température, la teneur en oxygène, la microstructure en contact avec l’acier, l’état de surface de l’acier, le type de cation associé aux ions chlorure et le mode opératoire utilisé sont autant de raisons à la variabilité de ce critère d’amorçage.

Le mode d’introduction des chlorures dans la matrice cimentaire peut également être à l’origine de la divergence des résultats trouvés dans la littérature. Dehghanian et Locke [DEH 81] ont étudié les différences de concentration en chlorures totaux dans un béton où :

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

- les chlorures avaient diffusé ;
- les chlorures avaient été ajoutés lors du malaxage.

La concentration en chlorures totaux était dix fois moins importante dans le premier cas que dans le deuxième cas.

3.2.3 Paramètres influençant la pénétration des ions chlorure

3.2.3.1 Influence de la capacité de fixation des ions chlorure

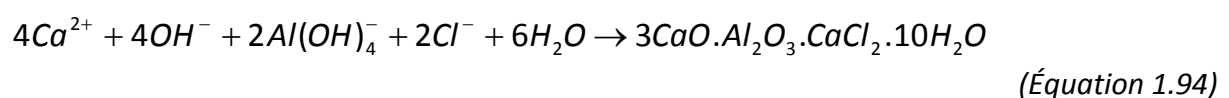
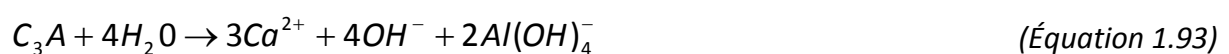
Les ions chlorure peuvent réagir avec la matrice cimentaire. On distingue généralement deux types de chlorures :

- les chlorures libres : ils se trouvent sous forme ionique dans la solution interstitielle ;
- les chlorures liés chimiquement ou physiquement.

La majorité des auteurs considèrent que seuls les chlorures libres peuvent jouer un rôle dans le processus de corrosion des armatures. Les chlorures liés ne sont, par définition, plus disponibles pour dépassiver les armatures.

Lorsque la concentration critique est exprimée en termes de pourcentage de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment, certains auteurs considèrent que les chlorures liés peuvent également présenter un risque de corrosion car ils peuvent agir comme « réservoir » de chlorures susceptible d’être dissout dans certaines conditions [GLA 00], [RED 02], [LAR 98].

La capacité de fixation des ions chlorure dépend de plusieurs facteurs [JUS 98] comme la teneur en C_3A et en C_4AF du ciment ou encore la quantité de C-S-H formé. En effet, une partie des chlorures peut se lier chimiquement aux anhydres de type C_3A n’ayant pas réagi avec le gypse lors de l’hydratation du ciment pour former des chloroaluminates de calcium hydraté de type $3CaO.Al_2O_3.3CaCl_2.32H_2O$ ou encore $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ (sel de Friedel) [THE 86], [RAM 84] selon les réactions suivantes :



En général, la modélisation de la pénétration des chlorures suppose que les réactions chimiques de fixation des chlorures soient infiniment rapides par rapport aux phénomènes de transport. Francy a démontré que plus de 80 % des chlorures devant être fixés l’étaient dans les 5 premières heures [FRA 98].

D’autre part, une partie des chlorures est susceptible d’être adsorbée sur la surface des C-S-H par substitution de l’ion hydroxyle : on parle de liaison physique des ions chlorure [RAM 84]. Certains auteurs considèrent que la quantité de chlorures liée physiquement aux C-S-H est beaucoup plus importante que la quantité de chlorures liée chimiquement aux C_3A

et C_4AF [RAM 84], [THE 86], [BEA 90]. Un des paramètres déterminants serait le rapport C/S : une diminution du rapport C/S entrainerait une augmentation de la charge négative à la surface des C-S-H conduisant à une répulsion des anions et donc à une diminution de la capacité de liaison physique des ions chlorure aux C-S-H [VIA 00].

Il a été démontré plus récemment que l’adsorption des chlorures sur les C-S-H présentait une cinétique. Cette cinétique est représentée par un facteur appelé temps caractéristique de retardement. Baroghel-Bouny a proposé un temps caractéristique t_0 égal à 2.10^4 secondes [BAR 11].

Dans sa thèse de doctorat [DEB 08], Deby utilise la relation de Hiro *et al* [HIR 05] pour calculer la quantité de chlorures fixés par les hydrates (en mmol.g^{-1} de ciment) en fonction de la quantité de chlorures libres (en mol.l^{-1}) :

$$C_b = 0,62 \frac{2,65.c}{1 + 2,65.c} \frac{\% CSH}{100} + 1,38c^{0,58} \frac{\% Afm}{100} \quad (\text{Équation 1.95})$$

Les isothermes de fixation des chlorures obtenus sur des hydrates synthétisés dans le cadre des travaux de Hiro *et al* montrent que seuls les monosulfoaluminates AFm (figure 1.11) et les silicates de calcium hydratés C-S-H (figure 1.12) jouaient un rôle sur la fixation des chlorures.

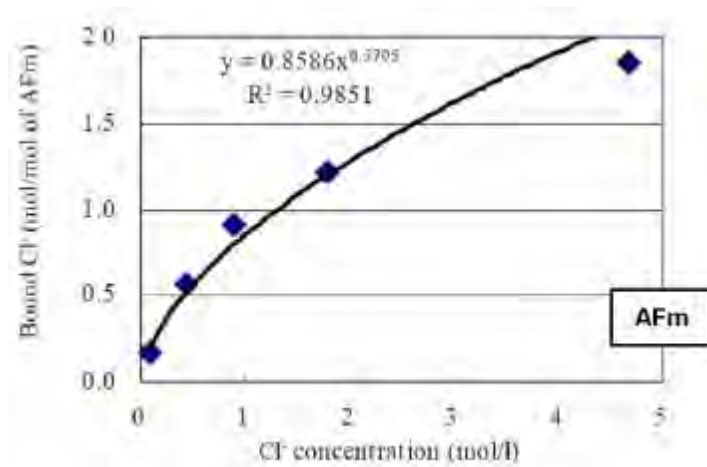


Figure 1.11 : isotherme de fixation chimique des chlorures pour un temps infini [HIR 05], cité dans [DEB 08]

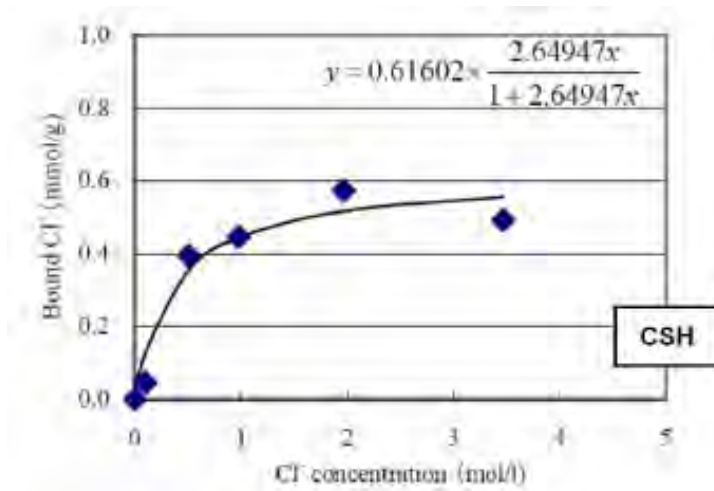


Figure 1.12 : isotherme de fixation physique des chlorures pour un temps infini [HIR 05], cité dans [DEB 08]

3.2.3.2 Influence de l’interface acier/béton

La formation d’une couche riche en portlandite à l’interface acier/béton limite la diffusion des ions chlorure plus efficacement que dans les zones plus éloignées de l’armature et maintient l’acier dans un état de passivation [PAG 81], [YUE 01]. Ceci pourrait expliquer les différences de valeurs limites obtenues par les auteurs qui déterminent la concentration critique en ions chlorure à l’interface entre un acier et une solution saline [HAU 67] et ceux qui la déterminent à l’interface acier/béton (ou acier/mortier) [PAG 91]. D’une manière générale, l’interface acier/béton est un paramètre essentiel pour la concentration critique en ions chlorure. Malheureusement il est très difficile de mesurer certaines quantités telles que les vides d’air piégés ou encore de caractériser les micro-défauts à l’interface qui généralement accélèrent la corrosion [NAS 10].

3.2.3.3 Influence du séchage

Le transport de l’eau dans le béton et sa teneur en eau jouent un rôle fondamental dans la pénétration des ions chlorure. D’une part, le séchage du béton ralentit la diffusion des chlorures [CLI 02]. D’autre part, dans le cas d’une structure en béton soumise au contact de l’eau par une de ses faces et au contact de l’air par une autre face, le séchage, et plus particulièrement les effets de succion capillaire, créent des mouvements d’eau et favorisent la pénétration des ions chlorure [VOL 97].

3.2.3.4 Influence de la fumée de silice sur le coefficient de diffusion des ions chlorure

De nombreuses études ont montré l’influence positive de l’utilisation de la fumée de silice dans les bétons sur le coefficient de diffusion des ions chlorure pour des additions inférieures à 10 % [LIN 01]. Shekarchi *et al* [SHE 09] ont montré que la substitution partielle du ciment par 7,5 % de fumée de silice conduisait à une importante réduction du coefficient

de diffusion des chlorures. L’effet sur la réduction de la perméabilité dépend du rapport $\frac{E_{eff}}{C}$ considéré.

3.2.3.5 Influence des cendres volantes sur le coefficient de diffusion des ions chlorure

Dans la littérature, il est admis par beaucoup d’auteurs que les additions de type cendres volantes ont un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques du béton et sur sa durabilité. En particulier, l’addition de cendres volantes réduit fortement la porosité du béton et donc augmente sa résistance à la pénétration d’espèces extérieures telles que l’oxygène ou les ions chlorure. Maria Manuela Salta a montré que la substitution de 50 % de ciment par des cendres volantes conduisait à une réduction de la diffusion des chlorures de moitié dans le cas d’une immersion dans une solution de chlorure de sodium [SAL 94]. De même, certains auteurs ont montré que la substitution de 30 % de ciment par des cendres volantes conduisait à une diminution significative de la vitesse de corrosion.

3.2.3.6 Influence des additions calcaires sur le coefficient de diffusion des ions chlorure

Contrairement à d’autres additions telles que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes ou les fumées de silice, les additions calcaires n’ont pas de capacités pouzzolaniques et ne contribuent pas au développement des C-S-H. Des données de la littérature montrent une augmentation significative de la profondeur de diffusion des ions chlorure de 40 à 115 % avec un taux de substitution du ciment par des additions calcaires de l’ordre de 10 à 20 % [BON 00]. Lay *et al* ont montré une augmentation du coefficient de diffusion de l’ordre de 30 % avec un taux de substitution de 15 % [LAY 03].

3.2.3.7 Influence du cation associé aux ions chlorure

De nombreuses études ont confirmé que le chlorure de calcium conduit à une plus grande fixation des chlorures et à la formation d’une plus grande quantité de chloroaluminates que le chlorure de sodium [AND 86], [ARY 90], [DEL 96]. D’autres études ont prouvé que la pénétration des ions chlorure était plus rapide lorsque les chlorures provenaient de chlorure de calcium que s’ils provenaient de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium [HAN 85], [ARY 90], [RAN 89].

3.2.3.8 Influence du degré d’hydratation et du rapport E/C

La concentration critique C_{crit} augmente lorsque le rapport E/C diminue [PET 95], [POU 04]. De plus, le rapport E/C et le degré d’hydratation influencent la porosité de la pâte cimentaire et donc la disponibilité de l’oxygène et la teneur en eau au niveau des armatures. Ces deux derniers paramètres jouent un rôle sur la résistivité électrique du béton qui elle-même a une influence sur les concentrations critiques des ions chlorure [MOR 04]. Une résistivité électrique élevée limite la diffusion des ions agressifs et diminue le courant de corrosion. Ainsi, dans le cas d’un béton très sec, donc ayant une « résistivité infinie », le courant de corrosion sera très faible. Dans le cas contraire, pour un béton très humide, donc ayant une résistivité faible, le courant de corrosion sera plus élevé.

3.2.3.9 Conclusions

Buenfeld et Glass ont résumé les différents paramètres influents sur la concentration critique en ions chlorure et leurs influences [BUE 97]. Angst *et al* ont poursuivi et complété ces travaux en précisant sur quel critère agissaient les différents paramètres [ANG 09]. Le résumé de leurs travaux est présenté dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8 : Paramètres influençant la concentration critique en ions chlorure [ANG 09].

Factor	Effect on critical chloride content		
	Total Cl ⁻ % cem wt	Cl ⁻ /OH ⁻ ratio	Free Cl ⁻
<i>Steel condition</i>			
Defects at steel-concrete interface	↓	↓	↓
Polishing, sandblasting	↑	↑	↑
Steel potential (> -200 mV SCE)	O	O	O
Steel potential (< -200 mV SCE)	↓	↓	↓
<i>Concrete and binder properties</i>			
w/b ratio	↓	↓	↓
Chloride binding	↑	O	O
pH	↑	↑	↑
Electrical resistivity	↑	↑	↑
SF	↓	↓	↓
FA	↑↑ ^b	↓ ^b	↓ ^b
GGBS	↑↑ ^b	O	O
SRPC (low C ₃ A + C ₄ AF content)	↓	c	c
<i>External factors</i>			
Moisture in rather dry concrete	↓	(↓)	(↓)
Moisture in nearly saturated concrete	↑	↑	↑
Moisture variations	↓	(↓)	(↓)
Oxygen availability	↓	↓	↓
Temperature	↓	↓	↓

Remarque : ↑ (↓) signifie qu’une augmentation du facteur concerné entraîne une augmentation (diminution) de la concentration critique en ions chlorure ; O signifie qu’aucune influence du paramètre n’a été démontrée ; ^b signifie que les résultats trouvés dans la littérature sont contradictoires ; ^c signifie qu’aucune donnée n’est disponible à ce sujet dans la littérature.

3.2.4 Modélisation de la pénétration des ions chlorure

Plusieurs niveaux de modélisation sont utilisés pour décrire la pénétration des ions chlorure dans les matériaux cimentaires. Le niveau de complexité du modèle dépend des paramètres pris en compte dans la modélisation.

Classiquement, on distingue quatre niveaux de complexité [MAR 09] :

- Le premier niveau de complexité consiste à modéliser la pénétration des ions chlorures par la loi de Fick dans un matériau poreux complètement saturé. Les interactions des chlorures avec la matrice cimentaire sont gérées par une isotherme de fixation. Les modèles d’Andrade [AND 93], Tang et Nilsson [TAN 94] et de Duracrete [DUR 00] en sont quelques exemples.
- La deuxième approche dite « multi-espèces » consiste à modéliser la pénétration des ions chlorures en considérant les interactions électrostatiques des chlorures avec d’autres ions via la loi de Nernst-Planck. Cette approche est utilisable en condition saturée [TRU 00].
- La troisième approche consiste à modéliser la pénétration des chlorures en condition saturée en considérant également la dissolution et la précipitation des phases solides de la matrice cimentaire. Le modèle STADIUM de Marchand et Samson est un bon exemple car il prend en compte non seulement l’approche dite « multi-espèces » mais également les effets de dissolution/précipitation des phases solide de la matrice cimentaire [MAR 00 – MAR 02].
- La quatrième approche consiste à modéliser la pénétration des chlorures couplée au transfert d’humidité. Ces modèles, fortement couplés, nécessitent des modélisations de type numériques et leurs résolutions conduisent à des solutions non linéaires.

3.3 La carbonatation : une autre interaction chimique entre la phase poreuse et la phase solide cimentaire

La carbonatation est un des principaux phénomènes responsable de la corrosion des armatures et de la dégradation des structures en béton armé. Les structures les plus touchées par ce phénomène sont les structures exposées à de très fortes concentrations en dioxyde de carbone telles que les tunnels routiers, les ouvrages urbains ou encore les parkings souterrains. Dans l’atmosphère, la fraction volumique du dioxyde de carbone (CO_2) est d’environ 0,035 % (ce pourcentage est une moyenne donnée dans la littérature). Cependant, il faut garder à l’esprit qu’il peut évoluer en fonction des conditions locales (zones géographiques, milieu urbain ou non, intérieur ou extérieur d’un bâtiment, proximité ou non d’un réseau routier...). Ainsi, la fraction volumique de dioxyde de carbone dans certaines grandes villes est d’environ 0,3 % et peut atteindre 1 %. Le béton exposé à l’air ambiant est donc constamment soumis à des phénomènes de carbonatation et donc des risques de corrosion des armatures dans le cas des bétons armés.

Le dioxyde de carbone est présent sous forme gazeuse dans l’atmosphère. Il pénètre dans le réseau poreux du béton soit par l’intermédiaire de la phase liquide soit par l’intermédiaire de la phase gazeuse [CHA 97]. Rappelons toutefois que le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse est 10^4 fois plus grand que le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dissous dans la solution interstitielle. Selon l’état de saturation du béton, le dioxyde de carbone pourra donc pénétrer plus facilement à travers les pores du béton. Il se dissout ensuite dans la solution interstitielle du béton et réagit avec certains hydrates pour former l’un des trois isomorphes du carbonates de calcium : l’aragonite, la vaterite et la calcite. Cette dernière est la forme la plus stable dans les conditions standard de température et de pression. En consommant la réserve de basicité constituée par la

portlandite, le processus de carbonatation a notamment pour effet d'abaisser le pH aux environs de 8,5.

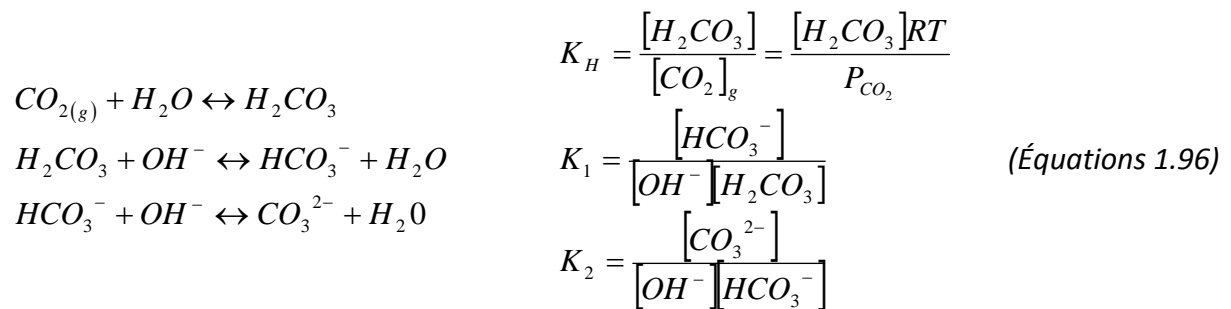
Dans ce chapitre, les différentes étapes de la carbonatation des constituants des matériaux cimentaires sont décrites. Puis, un état de l'art des modélisations du phénomène de carbonatation des bétons est réalisé avant de décrire plus précisément quelques modèles.

3.3.1 Mécanismes de carbonatation des bétons

Largement étudiés depuis de nombreuses années, les mécanismes de carbonatation sont aujourd'hui bien connus.

Présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse, le dioxyde de carbone peut réagir avec la pâte de ciment hydratée et transformer les produits d'hydratation en carbonate de calcium CaCO_3 . Les différentes étapes de la carbonatation du béton peuvent se résumer ainsi :

1^{ère} étape : dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau interstitielle des pores de la matrice cimentaire



Les concentrations qui apparaissent dans les équations 1.96 sont données en mol.l^{-1} et la pression de dioxyde de carbone est exprimée en Pa.

La principale conséquence de cette dissolution est la diminution du pH de la solution interstitielle du béton. Pour compenser cette diminution, la portlandite se dissout et joue un rôle tampon sur le pH.

2^e étape : dissolution de la portlandite



Cette diminution permet de rétablir la basicité du milieu interstitiel. Mais les ions Ca^{2+} libérés peuvent ainsi réagir avec les ions CO_3^{2-} issus de la dissolution de l'acide carbonique (étape 1).

3^e étape : formation de la calcite



La principale conséquence de la carbonatation est la consommation de la portlandite. Rappelons que la portlandite est en grande partie responsable du maintien de la basicité de la solution interstitielle et donc de la passivation des aciers de béton armé. La consommation

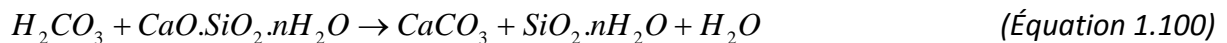
d'une grande partie de celle-ci conduit donc la diminution du pH de la solution interstitielle du béton.

Les 3 étapes permettent de bien comprendre tous les mécanismes qui entrent en jeu lors du phénomène de carbonatation des bétons. Pour des raisons pratiques, la carbonatation des bétons se résume souvent dans la littérature par la réaction suivante :



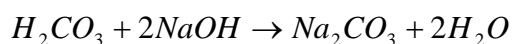
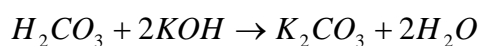
En exprimant la carbonatation de la portlandite par cette seule réaction, on met en évidence la libération d'eau lors de ce phénomène qui modifie la composition de la solution interstitielle et participe au transport des espèces agressives présentes dans la phase liquide. Cette réaction bilan ignore toutefois le transfert possible des ions calcium avant leur carbonatation, ce transfert peut conduire à l'obstruction de la porosité de certains bétons comme cela a été démontré et modélisé par Bary et Sellier dans [BAR 04].

En plus de la portlandite, d'autres hydrates issus directement ou non de l'hydratation du ciment peuvent se carbonater. Ainsi, les hydrates de calcium hydratés C-S-H peuvent réagir avec l'acide carbonique issu de la réaction de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau pour former de la calcite et un matériau amorphe de type gel de silice [DUN 89] :

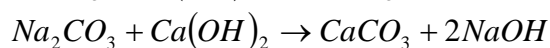
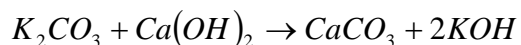


Les travaux de Hyvert [HYV 09] ont mis en évidence que la vitesse de carbonatation des hydrates n'est pas la même à un instant t : la vitesse de carbonatation des C-S-H est plus lente que celle des autres hydrates, en outre la cinétique de carbonatation des C-S-H dépend de la pression de CO₂.

Les bases alcalines NaOH et KOH peuvent réagir avec l'acide carbonique. Les produits de cette réaction peuvent quant à eux réagir avec la portlandite pour former davantage de calcite selon les réactions suivantes :



(Équations 1.101)



Lorsque la portlandite a été consommé par la carbonatation, la production des hydroxydes de sodium et de potassium n'est plus possible et le pH de la solution interstitielle diminue.

Dans le cas d'un béton non armé, la carbonatation n'est pas nocive pour le béton. En effet, une des conséquences directes de la carbonatation sur la microstructure est une diminution de la porosité de la pâte cimentaire : les volumes molaires des produits issus des réactions de carbonatation sont plus importants que ceux des hydrates consommés (de quelques cm³.mol⁻¹) et occupent donc davantage les vides capillaires de la pâte cimentaire [THI 06]. La formation de calcite combinée à la libération d'eau libre remplissent en partie les pores de la matrice cimentaire et contribuent à ralentir la progression du dioxyde de carbone. Cette

réduction de la porosité améliore les résistances mécaniques de la couche carbonatée [NIS 86]. La carbonatation modifie également la distribution de la taille des pores [BIE 87], [MIR 00]. En particulier, les pores les plus petits sont affectés et le mode poreux des capillaires est déplacé vers les plus grands rayons.

Dans le cas du béton armé, la carbonatation entraîne une chute du pH au voisinage des armatures et peut être à l’origine de la dépassivation et de la corrosion de l’acier.

3.3.2 Paramètres influençant la cinétique de carbonatation

De nombreux paramètres influencent la cinétique de carbonatation. On peut ainsi distinguer les paramètres qui dépendent du matériau, ceux qui dépendent de l’environnement et ceux qui dépendent du process de fabrication.

3.3.2.1 Facteurs influençant la cinétique de carbonatation liés au matériau

Parmi les facteurs liés au matériau, le facteur le plus influent est le rapport E/C. Ce paramètre de formulation détermine en grande partie la compacité du béton, l’interconnexion du réseau poreux et donc la diffusivité des espèces au sein de la matrice cimentaire, la perméabilité, la teneur en eau et le degré d’hydratation du matériau. C’est donc un paramètre déterminant vis-à-vis de la carbonatation. De plus, plus le rapport E/C est élevé plus la quantité d’eau libre susceptible de s’évaporer ou de quitter le milieu par dessiccation est importante. Ce départ d’eau provoque la formation de vides, autrement appelés les capillaires, qui favorisent la pénétration du dioxyde de carbone dans la matrice cimentaire.

Le dosage en ciment contribue à augmenter la compacité du matériau et donc diminuer les épaisseurs carbonatées [VEN 68], [DUV 92]. Cependant, ce paramètre est considéré comme négligeable devant l’influence du rapport E/C [LOO 94].

L’ajout d’additions minérales peut jouer un rôle vis-à-vis de la carbonatation. De nombreux auteurs ont démontré qu’un béton contenant du laitier de haut fourneau conduisait à des profondeurs de carbonatation plus élevées. Le même constat peut être fait pour les cendres volantes, mais en de moindres proportions. Ceci peut s’expliquer par le fait que ces bétons conduisent à une plus faible quantité de portlandite (consommée par les réactions pouzzolaniques) qui va alors se consommer plus rapidement et donc faire chuter le pH plus rapidement. De plus, contrairement à des bétons formulés à partir de ciment de type CEM I, le carbonate de calcium se forme en plus faible quantité ce qui facilite la progression du front de carbonatation vers les armatures.

La fumée de silice, quant à elle, permet la fabrication de bétons à hautes performances. Elle consomme également la portlandite mais les résistances du béton et sa compacité sont accrues. On observe généralement des profondeurs de carbonatation très faibles voire nulles dans le cas des BHP, BTHP, BUHP ou BFUP.

À l’inverse, on admet dans la littérature que les cendres volantes ont un effet négatif sur l’évolution de la carbonatation.

L'influence des additions sur les propriétés de transport et la cinétique de carbonatation est très liée au rapport $\frac{E_{eff}}{L}$. Par exemple, pour des bétons réalisés à partir d'un mélange de ciment CEM I et de fumées de silice, on note des effets contradictoires physico-chimiques contradictoires :

- La protection physique est liée à l'augmentation de la compacité du béton d'enrobage ;
- La consommation de la portlandite par les réactions pouzzolaniques est une réaction chimique qui conduit à augmenter les profondeurs de carbonatation.

Pour les bétons confectionnés à partir d'un rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ faible la protection physique permet de compenser la consommation de la portlandite par les réactions pouzzolaniques.

Dans le cas des bétons réalisés à partir de rapports $\frac{E_{eff}}{L}$ élevés, l'augmentation de la compacité ne permet plus de compenser la baisse de la quantité initiale de portlandite.

3.3.2.2 Facteurs influençant la cinétique de carbonatation liés à l'environnement

Parmi les facteurs liés à l'environnement, l'humidité relative joue un rôle fondamental dans le processus de diffusion et de dissolution du CO₂ gazeux. En effet, l'humidité relative environnante détermine la teneur en eau et donc l'état de saturation du béton. Lorsque la teneur en eau du béton augmente, la fraction de pores saturés en eau augmente et la diffusion de CO₂ diminue, le coefficient de diffusion du CO₂ en phase liquide étant environ 10 000 fois plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse. Inversement, lorsque la teneur en eau du béton diminue, les réactions de dissolution du CO₂ et donc de la portlandite sont limitées : la formation de calcite par réaction entre les cations Ca²⁺ et les anions CO₃²⁻ est donc fortement ralentie. Selon les auteurs, la plage d'humidité relative favorisant le phénomène de carbonatation varie entre 40 % et 80 %. Beaucoup d'auteurs considèrent que la carbonatation des bétons est maximale pour des humidités relatives courantes dans les climats tempérés.

L'alternance de périodes d'humidification et de séchage a également une grande influence sur les profondeurs de carbonatation. Récemment, Yoon *et al* [YOO 07] ont prédit des profondeurs de carbonatation de structures en béton dans différentes conditions climatiques. Ils ont confirmé l'influence positive des effets microclimatiques sur la carbonatation. Les cycles d'humidification/séchage, déterminés par les périodes de pluies, ont un rôle bénéfique sur la carbonatation, en particulier pour les bétons dont le rapport E/C est élevé. Ces observations sont en contradictions avec les exigences normatives des tableaux NA.F de la norme NF EN 206-1 : dans le cas de cycles d'humidification/séchage par alternance, les exigences liées à la composition des bétons sont plus sévères. L'explication réside dans la prise en compte du risque de corrosion dans sa globalité : les cycles d'humidification/séchage permettent de favoriser à la fois la pénétration du dioxyde de carbone aux humidités relatives moyennes mais également l'amorçage de la corrosion pour des humidités relatives plus élevées. Les risques de corrosion sont donc plus importants dans des conditions hydriques cycliques.

La température joue également un rôle déterminant dans le processus de carbonatation mais son influence est controversée dans la littérature. Alors que certains auteurs constatent que la portlandite se dégrade plus vite lorsque la température diminue [DHE 96], limitant de ce fait la vitesse de carbonatation, beaucoup d’auteurs ont montré qu’une élévation de la température favorisait le séchage des pores et facilitait la pénétration du dioxyde de carbone. Les travaux de Drouet [DRO 10] ont permis de constater, quelle que soit la formulation considérée, que les profondeurs de carbonatation sont plus importantes à 50 °C et 80 °C qu’à 20 °C.

La teneur atmosphérique en dioxyde de carbone est probablement le facteur influent lié à l’environnement le plus important, avec l’humidité. On observe des profondeurs carbonatées plus importantes lorsque la pression partielle de dioxyde de carbone augmente [HYV 09].

3.3.2.3 Facteurs influençant la cinétique de carbonatation liés au process de fabrication

L’influence des facteurs liés au processus de fabrication est décrite au paragraphe § 1.2.

3.3.3 Modélisation de la carbonatation

Dans le domaine de la durabilité, la modélisation de la carbonatation s’attache à prédire la durée nécessaire au front de dioxyde de carbone pour atteindre le premier lit d’armature. Ce type d’approche ne tient compte que de la phase d’initiation de la corrosion du diagramme de Tuuti [TUU 82].

En première approche, la plupart des auteurs s’accordent sur le fait que la profondeur de carbonatation suit une loi en racine carré du temps :

$$x = A\sqrt{t} \quad (\text{Équation 1.102})$$

De nombreux auteurs ont mis au point des modèles prédictifs qui reposent essentiellement sur la loi de Fick. Ces modèles se différencient par la nature des paramètres et des couplages pris en compte, les conditions initiales et les conditions aux limites considérées et les données de sorties du modèle (tableau 1.9).

Tableau 1.9 : Comparaison des principaux modèles de carbonatation [CER 07]

Modèles	Ying-Yu et Qui-Dong	Papadakis, Vayenas et Fardis	Al-Akchar, Baroghel-Bouny et Raharinaivo	Bakker	Oxand	Saetta, Schrefler et Vitaliani	Miragliotta	Task group 5.1 du CEB	Bary et Sellier	Thiéry
Paramètres pris en compte										
Cinétique chimique de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$			X			X			X	X
Diffusivité du CO_2	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Transport de l’eau en phase aqueuse ou gazeuse				X		X			X	X
Couplages pris en compte										
Carbonatation/porosité									X	X
Carbonatation/saturation en eau liquide		X					X		X	X
Carbonatation/transport									X	X
Humidité relative/cinétique de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$			X			X		X		X
Formation de calcite/cinétique de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$						X			X	X
Carbonatation/hydratation									X	X
Température/hydratation						X	X			
Conditions initiales										
$F_{\text{cm},28}$					X					
Teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$	X	X	X	X			X	X	X	X
Teneur en C-S-H		X					X		X	X
Teneur en C_3S		X					X		X	
Teneur en C_2S		X					X		X	
Taux de saturation		X					X		X	X
Profil de saturation						X			X	X
Porosité		X				X			X	X
Profil de porosité							X		X	X
Conditions aux limites										
Humidité relative extérieure				X	X	X		X		X
Géométrie finie						X				
Température						X				
Sorties du modèle										
Front de carbonatation	X	X	X	X	X		X	X		X
Profil pH						X				X
Profil de concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3						X				X
Type de carbonatation pour lequel une confrontation donnée expérimentale ou in situ a été étudiée Essais accélérés	X	X	X			X	X	X	X	X
Carbonatation naturelle (cycles humidification/séchage)				X		X				X

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

3.3.4 Modélisation probabiliste simplifiée : Duracrete et CEB FIB Model Code

Des modèles de durabilité applicables dans un contexte probabiliste ont été développés ces dernières années, parmi lesquels les modèles développés dans le cadre du projet Duracrete [Duracrete] (Probabilistic Performance-based Durability Design of Concrete Structures) et le modèle CEB fib Code [MC 10]. Ces modèles prennent en compte, de façon plus ou moins détaillée, la formulation du béton, la composition chimique du liant utilisé et les process de fabrication.

Des travaux ont été menés pour répondre aux besoins des utilisateurs finaux, en particulier au sein de la fib (Fédération Internationale du Béton). Le modèle proposé pour la carbonatation par exemple intègre les caractéristiques du matériau béton ($R_{ACC,0-1}$), mais également celles liées à la réalisation de la structure (k_c) ainsi que l’environnement (k_e , C_s , $W(t)$). La profondeur de carbonatation est modélisée selon l’équation suivante (Équation 1.103) :

$$x_c(t) = \sqrt{2 \cdot k_e \cdot k_c \cdot R_{NAC,0}^{-1} \cdot C_s \cdot \sqrt{t} \cdot W(t)} \quad (\text{Équation 1.103})$$

Où :

- $x_c(t)$ représente la profondeur de carbonatation au temps t ;
- k_e est un paramètre environnemental prenant en compte l’influence de l’humidité relative sur le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone ;
- k_c est un paramètre prenant en compte l’influence de la cure sur la résistance du béton à la carbonatation ;
- C_s représente la concentration en dioxyde de carbone à la surface du béton ;
- $W(t)$ est une fonction permettant de prendre en compte l’apport d’humidité à la surface du béton par des cycles de pluies.

Il est intéressant de noter que le modèle proposé par la fib permet d’intégrer les incertitudes liées au fait qu’on utilise un essai accéléré (Équation 1.104).

$$R_{NAC,0}^{-1} = k_t \cdot R_{ACC}^{-1} + \varepsilon_t \quad (\text{Équation 1.104})$$

Où :

- $R_{NAC,0}^{-1}$ représente l’inverse de la résistance d’un béton à la carbonatation déterminée dans des conditions hydriques constantes (HR = 65 %) et par le biais d’un essai de carbonatation naturelle ;
- $R_{ACC,0}^{-1}$ représente l’inverse de la résistance d’un béton à la carbonatation déterminée par le biais d’un essai de carbonatation accélérée ;
- k_t est un paramètre de régression considérant l’influence du mode opératoire utilisé pour l’essai accéléré ;
- ε_t est un terme d’erreur qui prend en compte l’écart aléatoire que l’on pourrait constater en considérant une corrélation entre le résultat d’un essai accéléré et celui d’un essai naturel.

Le modèle développé par Nicolas Hyvert et présenté ci-après possède les particularités requises pour être applicable en bureau d’étude. Il propose une solution analytique prenant en compte de façon explicite plusieurs caractéristiques physiques du problème. En outre, il est utilisable à différents niveaux de pressions partielles de CO₂, ce qui permet d’alimenter sa base de données soit par des mesures in situ, soit par des essais accélérés. Le modèle a été formulé ainsi dans le but d’exploiter une base de données aussi large que possible et peut être utilisé dans le cadre d’une approche probabiliste de type FORM (linéarisation de la surface d’état limite). La probabilité d’atteindre un état limite est calculée pour une période de référence et comparée à une valeur définie préalablement.

3.3.5 Modélisation probabiliste simplifiée : le modèle de Hyvert

Dans le cadre de sa thèse de doctorat, Nicolas Hyvert [HYV 09] a mis au point un modèle analytique physico-chimique capable de prédire la durée de vie des structures en béton soumises aux phénomènes de carbonatation. Une des particularités de ce modèle repose sur la dépendance de la cinétique de carbonatation vis-à-vis de la pression partielle de CO₂, elle-même considérée à travers d’une part la dépendance de la vitesse de carbonatation des C-S-H vis-à-vis de la pression partielle de CO₂ et des effets de cette carbonatation additionnelle sur la réduction du coefficient de diffusion du CO₂ [HYV 10]. En effet le calcium contenu dans la portlandite, l’ettringite et les aluminates est complètement carbonatable quelle que soit la pression partielle de CO₂ alors que la fraction de carbonatation des C-S-H est donnée par la relation suivante :

$$f_Q(P_{CO_2}) = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{atm}} \right)^n \quad (\text{Équation 1.105})$$

où $f_Q(P_{CO_2})$ est une fonction donnant la fraction de calcium carbonate dans les C-S-H en fonction de la pression partielle de CO₂, P_{CO_2} est la pression partielle de CO₂ (Pa), P_{atm} est la pression partielle de CO₂ dans les conditions atmosphériques (Pa) et n est un paramètre indépendant du matériau (valeur déduite des essais expérimentaux et égale à 0,67).

Une autre particularité de ce modèle réside dans la possibilité d’estimer le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone selon deux méthodes relativement simples, qui peuvent éventuellement se combiner :

- De préférence, à partir d’un résultat d’essai accéléré de carbonatation. Dans ce cas, la connaissance de la résistance à la compression à 28 jours du matériau étudié n’est pas requise.
- À défaut d’essai accéléré de carbonatation, à partir de la connaissance de la résistance à la compression à 28 jours du matériau étudié. On utilise ensuite la relation empirique de Khan qui relie la résistance mécanique à la compression à 28 jours et la profondeur de carbonatation mesurée après 2 ans d’essai à la pression atmosphérique [KHA 02]. L’erreur possible du modèle est reportée sur le coefficient de diffusion du CO₂ en conditions atmosphériques. Elle est définie comme le rapport du coefficient de diffusion correspondant une profondeur mesurée sur le coefficient de diffusion issu de la relation de Khan.

$$\text{err1} = \frac{\left(\frac{D_{\text{CO}_2}^0}{Q_1}\right)_{\text{modèle}}}{\left(\frac{D_{\text{CO}_2}^0}{Q_1}\right)_{\text{ref}}} = \frac{\frac{(x_c^{\text{exp}})^2 RT}{2P_{\text{Khan}} t_{\text{Khan}}}}{6,44 \cdot 10^{-13} \left(27,2e^{-0,032f_{\text{cm},28}}\right)^2}$$

(Équation 1.106)

où $f_{\text{cm},28}$ est la résistance à la compression à 28 jours sur cubes (10x10x10 cm) (MPa), P_{Khan} est la pression de CO_2 utilisé par Khan (30 Pa), t_{Khan} est la durée de l’essai (2 ans), T est la température considérée pendant l’essai de carbonatation (293 K), P_{atm} est la pression atmosphérique (101 325 Pa), err1 est l’erreur du modèle qu’il est possible d’estimer à partir des données de l’étude de Hyvert et d’une actualisation Bayésienne effectuée à partir des données récoltées dans la littérature (par exemple dans le cadre du projet ANR APPLLET [APP 10]). Il a été possible de proposer pour l’incertitude err1 une distribution lognormale de moyenne 1,1 et d’écart type 0,56.

Finalement, si le coefficient de diffusion du CO_2 est déterminé à partir du résultat d’un essai de résistance à la compression à 28 jours, la profondeur de carbonatation est estimée par l’équation suivante :

$$x_c(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot \text{err1} \cdot \left(\frac{D_{\text{CO}_2}^0}{Q_1}\right)_{\text{Ref}} \cdot t \cdot P_0 \cdot k_{\text{TT}} \cdot k_c \cdot k_e}{R \cdot T \left(1 + \zeta \cdot C_2 \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{atm}}}\right)^n\right) \left(\frac{\phi_p \cdot C_2}{n+1} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{atm}}}\right)^n + Q_1\right)}}$$

(Équation 1.107)

Trois types de paramètres sont considérés :

- Paramètres en relation avec les caractéristiques du béton
 - $D_{\text{CO}_2}^0$ est le coefficient de diffusion du CO_2 à 20 °C (essai accéléré ou relation empirique selon [KHA 02]) ;
 - C_2 et Q_1 sont respectivement la quantité de C-S-H (mole de calcium par unité de volume de la pâte cimentaire) et la quantité des autres hydrates (mole de calcium par unité de volume de béton) ;
 - ϕ_p est la fraction de pâte dans le béton ;
 - ζ est le coefficient de porosité obturée par la carbonatation des C-S-H (Valeur par défaut : 7,76).
- Paramètres en relation avec les process de fabrication
 - k_{TT} est un paramètre prenant en compte le traitement thermique éventuellement appliqué ($0 \leq k_{\text{TT}} \leq 1$) ;
 - k_c est un paramètre prenant en compte les conditions de cure ($0 \leq k_c \leq 1$).
- Paramètres en relation avec les conditions environnementales
 - k_e est un paramètre prenant en compte l’humidité relative ;
 - P_0 est la pression partielle de CO_2 à la surface du béton (Pa). $P_0 = 50 \% \cdot P_{\text{atm}}$ dans les travaux de thèse de Hyvert (soit $P_0 \approx 50\,660$ Pa).

Selon l’Eurocode 0, « la structure doit être projetée de sorte que sa détérioration, pendant la durée d'utilisation de projet, n’abaisse pas ses performances au-dessous de celles escomptées, compte tenu de l'environnement et du niveau de maintenance escompté. Afin d'assurer une durabilité adéquate de la structure, il convient de prendre en compte les facteurs suivants :

- l'utilisation prévue ou prévisible de la structure ;
- les critères de dimensionnement requis ;
- les influences escomptées de l'environnement ;
- la composition, les propriétés et les performances des matériaux et des produits ;
- la forme des éléments structuraux et les dispositions constructives ;
- la qualité de la mise en œuvre et le niveau de contrôle ».

Il apparait donc que nos objectifs sont totalement en adéquation avec les principes de l’ECO car l’ensemble des paramètres du modèle de durabilité γ est inventorié. En effet, dans le modèle de Hyvert, l’influence de l’environnement est pris en compte à travers les facteurs P_0 et k_e , la durée d’aptitude au service à travers t , les propriétés et les performances du béton à travers $C1$, $Q2$ et f_{cm28} , la qualité de mise en œuvre à travers k_{TT} . La qualité de mise en œuvre et le niveau de contrôle agissent sur la variabilité des principales variables considérées grâce à l’approche basée sur la fiabilité présentée dans le présent chapitre.

3.3.6 Modélisations numériques

La plupart des modèles décrits dans le tableau 1.9 sont des modèles analytiques. Or, la modélisation du processus de carbonatation doit pouvoir gérer :

- les phénomènes de transfert qui se produisent en milieu partiellement saturé ;
- le couplage de l’ensemble des équations qui régissent ces transports en milieu poreux : leur résolution ne peut se faire que numériquement.

Saetta *et al* [SAE 93] proposent un modèle qui repose sur la prise en compte de la diffusion du dioxyde de carbone, du transfert hydrique couplé au transport de chaleur et des mécanismes de formation des cristaux de carbonates de calcium faisant évoluer la porosité en fonction de la vitesse de carbonatation.

Bary et Sellier [BAR 04] développent un modèle de carbonatation basé sur trois équations de conservation de masse : la masse du calcium, la masse d’eau et la masse du dioxyde de carbone. Les auteurs veulent en effet intégrer dans leur modèle la décalcification des hydrates de la pâte de ciment pris comme terme source dans l’équation de carbonatation. La dissolution des hydrates progresse en fonction de la concentration en ions calcium en solution. L’évolution de la porosité intègre à la fois la chute de porosité liée à la formation de calcite et l’augmentation de porosité associée à la décalcification des hydrates. L’eau libérée au cours de la réaction de carbonatation est prise en compte comme terme source dans l’équation du transfert hydrique. Les résultats obtenus par Bary et Sellier sur un béton à base de CEM I indiquent un colmatage de la porosité au voisinage de la surface de l’échantillon. Ceci est dû à la réserve importante en portlandite du matériau qui en se dissolvant, conduit à la diffusion du calcium vers la surface où ils croisent le flux de CO_2 entrant.

Thiery [THI 05] propose une modélisation numérique de la carbonatation intégrant le transport par diffusion du CO₂ à travers la phase gazeuse couplée au transfert hydrique, la carbonatation des C-S-H en plus de la portlandite mais à une vitesse différente : la cinétique de carbonatation de la portlandite dépend du taux d’avancement de la réaction alors que la carbonatation des C-S-H est supposée indépendante du taux de réaction car indépendante de la teneur initiale en C-S-H puisque le modèle ne tient pas compte de la dissolution de ces hydrates qui pourrait venir réguler le pH. Cette prise en compte des effets cinétiques qui influent sur l’allure du front de carbonatation est une des spécificités du modèle. Thiery prévoit également dans son modèle la chute du pH à travers les équilibres entre les espèces présentes dans la solution interstitielle. L’évolution de la porosité est établie à partir du bilan volumique intégrant la dissolution des hydrates et la formation des carbonates de calcium. Le transfert de calcium n’est toutefois pas pris en compte dans ce modèle.

3.4 Le couplage carbonatation/diffusion des ions chlorure

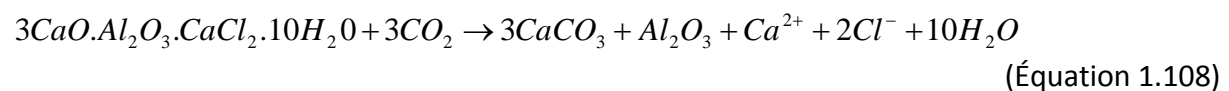
De nombreux auteurs se sont attachés à étudier les phénomènes de corrosion par carbonatation et par attaque des chlorures mais peu de données sont disponibles dans la littérature sur le couplage des deux phénomènes.

Or, la carbonatation peut avoir des effets physico-chimiques sur la pénétration des ions chlorure :

- Chimiques car lorsque le pH diminue, la solubilité des sels de Friedel augmente et entraîne l’augmentation de la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle [ARY 90], [PAG 83] ;
- Physiques car la carbonatation entraîne une diminution de la porosité totale et donc une réduction du coefficient de diffusion des ions chlorure de 30 à 50 % pour des bétons traditionnels [DEL 12]. D’autre part la carbonatation des C-S-H serait à l’origine d’une diminution de la capacité de fixation physique des chlorures.

Les travaux de Wang ont montré qu’une très faible carbonatation des hydrates empêchait fortement la fixation des chlorures [WAN 12]. D’autres études ont mis en évidence une décomposition des sels de Friedel même pour des valeurs de pH élevées et pour des teneurs en dioxyde de carbone de l’ordre de 0,06 %.

La décomposition des sels de Friedel par le phénomène de carbonatation peut être décrite par la réaction suivante :



On note toutefois une augmentation de la porosité capillaire due au phénomène de carbonatation qui pourrait favoriser la pénétration des ions chlorure. Cette augmentation est d’autant plus importante pour les bétons à base de ciment et de laitier de haut fourneau.

Le modèle développé dans le cadre de cette thèse prendra en compte les phénomènes réversibles issus du couplage carbonatation/chlorures.

4. Prévention

4.1 Le contexte normatif

4.1.1 La durabilité des produits préfabriqués en béton

La durabilité des structures préfabriquées en béton armé est une préoccupation majeure pour l’ensemble de la profession. La prise en compte de la durabilité dès la formulation et la mise en œuvre du béton est aujourd’hui largement couverte par le contexte normatif.

La norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » est la norme de base pour toutes les normes de produits préfabriqués structuraux en béton, autres que les blocs. Cette norme couvre en particulier les exigences relatives aux constituants utilisés, à la production (traitement thermique et cure notamment), aux méthodes d’essais et à l’évaluation de la conformité des produits. Les différentes normes européennes harmonisées pour les produits de structure renvoient à cette norme qui peut servir aussi de texte de référence pour les produits non couverts par des normes ou des Agréments Techniques Européens (ATE). Par ailleurs, cette norme renvoie, lorsque cela est nécessaire, à la norme NF EN 206-1 dont elle précise et complète les conditions d’application aux produits en béton. Pour les autres produits préfabriqués, dont les blocs, il existe des normes européennes harmonisées qui contiennent en elles-mêmes toutes les spécifications nécessaires.

La norme NF EN 206-1/CN (2012) « Béton – Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité », décrit notamment toutes les exigences applicables aux constituants du béton et aux compositions. Cette norme s’applique aux bétons destinés aux structures coulées en place, aux structures préfabriqués, aux produits de structure préfabriqués pour bâtiments et structures de génie civil.

La prise en compte de l’environnement dans lequel va être situé l’ouvrage et des risques d’agressions et d’attaques auxquels il va être exposé tout au long de sa durée de vie, permet d’optimiser les performances du béton et sa durabilité. En ce sens, la norme NF EN 206-1 prévoit la classification des parties d’un ouvrage selon 18 classes d’exposition, réparties en 6 grandes catégories :

- Classe X0 : Aucun risque de corrosion ou d’attaque ;
- Classe XC : Corrosion induite par carbonatation ;
- Classe XD : Corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine ;
- Classe XS : Corrosion induite par les chlorures présents dans l’eau de mer ;
- Classe XF : Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage ;
- Classe XA : Attaques chimiques.

Dans cette étude, le but est de mettre en place un modèle prédictif de type probabiliste qui permettra de couvrir les classes XC1 à XC4, XS1 à XS3 et XD1 à XD3.

Les structures en béton peuvent être soumises simultanément à plusieurs types d’action environnementale pendant leur durée de service. Dans ce cas, il est nécessaire de combiner les exigences de plusieurs classes d’exposition. Le choix de la classe d’exposition relève du prescripteur et fait l’objet de recommandations professionnelles « Les classes d’exposition -

Aide à la prescription » (FIB/CERIB) réalisé par le Groupe Planchers Ossatures de la FIB en liaison avec le groupe de travail Classes d’exposition de l’EFB [CER 09].

L’annexe F de la norme NF EN 206-1/CN (2012), « Recommandations pour les limites de composition du béton », contient une annexe nationale normative : NA.F « Valeurs limites applicables en France à la composition et aux propriétés des bétons ». Les exigences liées aux classes d’exposition pour la composition du béton sont précisées dans les tableaux NA.F.1, NA.F.2, NA.F.3 et NA.F.4 (Annexe C). Sauf exigence spécifique du marché, les préfabricants ont la possibilité d’utiliser, au choix, les exigences du tableau NA.F.1 ou celles du tableau NA.F.2. À chacune des classes correspondent des spécifications sur la composition du béton et la classe de résistance, sous forme de valeurs limites et d’exigences minimales. Le béton doit donc respecter toutes les exigences prévues pour chaque classe d’exposition. La définition et le choix des classes d’exposition est donc fondamentale pour chaque projet et est de la responsabilité du prescripteur.

Les tableaux NA.F.1 et NA.F.2 précisent en fonction de chaque classe d’exposition :

- le rapport « Eau efficace/liant équivalent » ($E_{\text{eff}}/L_{\text{éq}}$) maximal ;
- La quantité maximale d’addition qui peut être prise en compte dans le calcul du liant équivalent ;
- la classe de résistance minimale du béton ;
- la teneur minimale en air (le cas échéant).

Ils comportent d’autres exigences, en particulier sur les additions et la nature des ciments à utiliser. Enfin, la principale différence entre ces deux tableaux repose sur les deux critères suivants :

- le tableau NA.F.1 précise le dosage minimal en liant équivalent ;
- le tableau NA.F.2, relatif aux produits préfabriqués en béton en usine introduit l’absorption d’eau maximale du béton en tant qu’indicateur de la compacité ; ce critère à respecter vient remplacer celui sur le dosage minimal en liant équivalent.

4.1.2 Le dimensionnement des enrobages

La norme NF EN 13369 indique des valeurs minimales d’enrobages des armatures en référence à l’Eurocode 2 (NF EN 1992-1-1). Cette norme traite de la partie relative à la durabilité avec une « section 4 : Durabilité et enrobage des armatures ». Cette section reprend les classes d’exposition des tableaux NA.F.1 et NA.F.2 de la norme NF EN 206-1, en fonction des actions environnementales auxquelles sont soumis les ouvrages ou les parties d’ouvrages. Afin de satisfaire les exigences de durabilité pendant toute la durée d’utilisation de l’ouvrage, des dispositions constructives relatives à l’enrobage des armatures (distance entre la surface de l’armature la plus proche du béton et cette dernière) doivent être respectées. En cohérence avec la norme NF EN 206-1 et les normes de produits préfabriqués, elles visent à optimiser la durabilité des ouvrages. La détermination de la valeur d’enrobage prend en compte :

- la classe d’exposition dans laquelle se trouve l’ouvrage ou la partie de l’ouvrage ;

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

- la durée de service attendue ;
- la classe de résistance du béton ;
- le type de systèmes de contrôle qualité mise en œuvre pour assurer la régularité des performances du béton ;
- la nature des armatures (acier au carbone ou acier inoxydable) ;
- le degré de maîtrise du positionnement des armatures.

L’Eurocode 2 définit ainsi des valeurs nominales d’enrobage (c_{nom}) :

$$c_{nom} = c_{min} + \Delta c_{dev} \quad (\text{Équation 1.109})$$

où c_{min} représente l’enrobage minimal et Δc_{dev} une marge de calcul pour les tolérances d’exécution.

La valeur à utiliser pour c_{min} prend en compte à la fois l’adhérence et les conditions environnementales :

$$c_{min} = \max\{c_{min,b}; c_{min,dur} + \Delta c_{dur,y} - \Delta c_{dur,st} - \Delta c_{dur,add}; 10mm\} \quad (\text{Équation 1.110})$$

où $c_{min,b}$ représente l’enrobage minimal vis-à-vis des exigences d’adhérence (tableau 4.2 de l’Eurocode 2), $c_{min,dur}$ l’enrobage minimal vis-à-vis des conditions environnementales, $\Delta c_{dur,y}$ la marge de sécurité (en France, $\Delta c_{dur,y} = 0$), $\Delta c_{dur,st}$ la réduction d’enrobage minimal dans le cas d’utilisation d’acier inoxydable (en France la valeur recommandée par l’annexe nationale est 0) et $\Delta c_{dur,add}$ la réduction de l’enrobage minimale dans le cas de protection complémentaire (en France la valeur recommandée par l’annexe nationale est 0). Dans tous les cas, l’enrobage minimal ne peut pas être inférieur à 10 mm (Équation 1.110).

La valeur de Δc_{dev} pour un pays donné est fournie par l’Annexe Nationale (NA) de l’Eurocode 2. Dans le cas des éléments préfabriqués Δc_{dev} est compris entre 0 mm et 10 mm, l’annexe nationale française précise d’adopter la valeur de 10 mm, sauf justification ou niveau de contrôle particulier. L’enrobage minimal permet de garantir la bonne transmission des forces d’adhérence, la protection de l’acier contre la corrosion et une résistance au feu convenable.

Dans la détermination des enrobages pour les armatures passives ou active dans un béton de masse volumique traditionnell, l’Eurocode 2 tient compte des classes d’exposition et utilise la notion de « classe structurale », classe de protection des armatures, définies dans l’Eurocode 0. Chaque classe structurale (de S1 à S6) correspond à une durée d’utilisation de projet : plus la classe est élevée, plus l’enrobage minimal $c_{min,dur}$ doit être important. Les valeurs à appliquer en France sont données par le tableau 4.4N de l’Eurocode 2 pour les armatures de béton armé et par le tableau 4.5 NF pour les armatures de précontrainte. La classe structurale de référence, avant modulation en tenant compte des paramètres matériau, à utiliser pour les bâtiments et ouvrages de génie civil courant est S4, pour les bétons conformes aux tableaux NA.F.1 ou NA.F.2 et pour une durée de vie de 50 ans (S6 pour les ponts). Pour une durée de vie de 100 ans, on augmente de deux unités le numéro de la classe structurale (correspondant à une augmentation de l’enrobage minimale de 10 mm). Le tableau 4.3NF de l’annexe nationale française de l’Eurocode 2 précise les modulations à appliquer sur la classe structurale selon les facteurs déterminants (durée d’utilisation de projet, classe de résistance, nature du liant, compacité de l’enrobage).

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Le contexte normatif et réglementaire relatif au béton et aux produits en béton ainsi que les recommandations constituent un ensemble cohérent, homogène, logique et complet qui permet d’optimiser et d’adapter la composition et la formulation des bétons aux contraintes environnementales auxquelles ils seront soumis pour prendre en compte, dès la conception, tous les critères de durabilité pour la prévention de la corrosion des armatures.

D’autres solutions sont également prises en compte pour renforcer la durabilité des structures en béton vis-à-vis des risques de corrosion des armatures : l’utilisation d’armatures en acier inoxydable en est un exemple. Les dispositions constructives de l’Eurocode 2 en termes d’enrobage des armatures prennent en compte l’utilisation des aciers inoxydables et permettent non seulement une amélioration de la sécurité et de l’esthétique durable des ouvrages mais également, sur le plan environnemental, un gain de matière par diminution des enrobages et du poids d’armatures. Sur le plan économique, le surcoût matière de la solution « inox » (7 €/kg d’acier inoxydable posé contre 2 €/kg d’acier au carbone posé) pourrait être compensé dans certains cas par une économie sur les frais de maintenance [ANT 09].

4.2 Les approches complémentaires

Comme tout matériau, le béton a un rôle important à jouer dans le domaine du développement durable à travers sa contribution aux économies d’énergie et à la durabilité des constructions. Dans cette optique, le contexte normatif évolue vers l’utilisation possible d’approches de type performantiel. Carmen Andrade s’est intéressée aux différentes méthodologies concernant la maîtrise de la durabilité des ouvrages [AND 06], classées selon leurs niveaux de complexité :

- le niveau 1 correspond à une approche prescriptive basée sur des obligations de moyens ;
- le niveau 2 repose sur l’utilisation d’indicateurs de durabilité ou d’essais de performance ;
- le niveau 3 implique l’utilisation de modèles de durabilité déterministes ;
- le niveau 4 correspond à l’utilisation de modèles probabilistes.

L’approche performantielle de la durabilité apparaît comme un outil pertinent pour une meilleure appréhension du potentiel réel des compositions de béton. Cette méthodologie permet l’utilisation de nouveaux constituants ainsi que la formulation de bétons innovants tout en garantissant un même ou plus grand niveau de sureté pour les utilisateurs finaux.

L’approche performantielle consiste à appréhender la durabilité des bétons en considérant non pas les seules données liées à la formulation mais certaines caractéristiques ou propriétés du matériau dont on sait qu’elles présentent un intérêt pour prévoir son évolution dans des conditions environnementales données. Cette méthodologie permet l’utilisation de nouveaux constituants, ainsi que la formulation de bétons innovants, tout en garantissant un niveau de sûreté et de qualité important pour les utilisateurs finaux.

L’approche performantielle de la durabilité est citée par la norme NF EN 206-1 comme une méthode alternative ou complémentaire, mais n’est pas réellement déployée. Celle-ci peut

prendre deux formes : la première est comparative et est intitulée « concept de performance équivalente du béton » ; la seconde est plus générale et décrite sous les termes « méthodes de conception performantielles ». Le concept de performance équivalente du béton est défini au paragraphe 5.2.5.3 de la norme NF EN 206-1. Celle-ci précise qu’« il doit être prouvé que le béton a une équivalence de performance avec celle d’un béton de référence, en particulier pour ce qui concerne son comportement vis-à-vis des agressions de l’environnement et sa durabilité, conformément aux exigences pour la classe d’exposition concernée ». Pour démontrer l’équivalence de performance, il convient donc de disposer, d’une part, d’essais approuvés et vérifiés s’inspirant des conditions réelles et, d’autre part, de justifier des choix pertinents pour les bétons de référence (des indications sont données dans l’annexe E de la norme). Cette approche est mentionnée en particulier pour l’incorporation d’additions en substitution du ciment dans des formulations non conformes aux prescriptions des tableaux NA.F.1 et NA.F.2.

Les méthodes de conception performantielles sont décrites au paragraphe 5.3.3 de la norme NF EN 206-1 : « Les exigences relatives aux classes d’exposition peuvent être établies en utilisant les méthodes de conception performantielles pour la durabilité et elles peuvent être établies en termes de paramètres performantiels, par exemple une mesure d’écaillage dans un essai de gel-dégel. L’annexe J (informative) de la présente norme donne des conseils relatifs à l’utilisation d’une autre méthode de conception en fonction des performances pour la durabilité ». Cette annexe J explicite deux voies de justification de la durabilité :

- des méthodes basées sur des essais approuvés et vérifiés représentatifs des conditions réelles, et contenant des critères de performance approuvés ;
- ou bien des méthodes basées sur des modèles analytiques étalonnés par rapport à des résultats d’essais représentatifs des conditions réelles rencontrées dans la pratique.

Les normes destinées aux produits préfabriqués en béton, dont la norme NF EN 13369, intègrent déjà le plus souvent une démarche performantielle. De nombreux produits en béton préfabriqués sont en effet couverts par des normes ou d’autres textes qui traitent la durabilité en spécifiant des niveaux de performances à atteindre. Ceci permet de prendre en compte l’ensemble des facteurs liés aux formules de béton et aux procédés de fabrication. Ainsi, la différence essentielle entre les tableaux NA.F.1 et NA.F.2 des normes NF EN 206-1 et NF EN 13369 réside ainsi dans la substitution du dosage minimal en liant équivalent par un critère sur l’absorption d’eau maximale.

À ce jour, les deux types d’approche performantielle, complémentaires, sont principalement décrites dans les documents suivant :

- les recommandations professionnelles provisoires FNTF/FFB/CERIB/FIB de mars 2009 intitulées « Méthodologie d’application du concept de performance équivalente des bétons ». La méthodologie de qualification d’une composition de béton est fondée sur le concept de performance équivalente défini dans l’article 5.2.5.3 de la norme NF EN 206-1. Le principe est de modifier les prescriptions de composition des bétons en montrant, à l’aide d’essais performantiels et d’indicateurs de durabilité, que le béton à qualifier possède des propriétés de durabilité au moins aussi bonnes que celles d’un béton de référence. Ces recommandations ;
- le guide du LCPC « Maîtrise de la durabilité des ouvrages d’art en béton - Application de l’approche performantielle ». L’approche performantielle est déclinée pour son application aux ouvrages d’art. Il s’agit d’une démarche innovante, globale et prédictive de la durabilité des structures en béton armé, basée essentiellement sur la

notion d’indicateurs de durabilité, qui permet d’aborder rationnellement et efficacement les exigences liées au matériau béton vis-à-vis de cet objectif de durabilité.

D’autres documents référentiels traitent de la durabilité des bétons dans des conditions particulières sous forme d’une approche performantielle que l’on peut qualifier comme mixte. Cette approche, basée sur une utilisation simultanée d’obligations de moyen et d’essais dits de performance, permet en particulier d’apporter une réponse pertinente dans les cas fréquents où l’approche prescriptive conduit à des exigences difficiles à concilier, par exemple vis-à-vis du gel et de la réaction sulfatique interne.

L’utilisation d’approches de type performantiel ou impliquant l’utilisation de modèles prédictifs nécessitent la mise en place d’une base de donnée constituée d’un nombre conséquent de bétons de compositions variées. Cette base permettrait de vérifier la pertinence des valeurs seuils associés aux indicateurs de durabilité ou aux essais de performance et d’apprécier la variabilité des performances des bétons à rapport E_{eff}/L_{eq} et dosage en liant équivalent constants. Dans une certaine mesure, cette base de données aiderait à l’optimisation technico-économique des compositions.

En complément de la base de données, les modèles de durabilité peuvent également être utilisés pour vérifier la pertinence des valeurs limites des indicateurs de durabilité. Plus particulièrement, les modèles probabilistes permettent de prendre en compte la variabilité des paramètres d’entrées liés au matériau, au process et à l’environnement. Le recours à la modélisation dans un contexte probabiliste fait l’objet du paragraphe suivant.

4.3 Les approches probabilistes dans le contexte industriel

4.3.1 Généralités

Les modèles présentés dans les paragraphes précédents sont de type déterministe. En comparant ces différents modèles déterministes, on constate que tous n’appréhendent pas de la même manière les résultats modélisés. Beaucoup de ces modèles n’ont pas été développés pour des applications industrielles dans le domaine de la préfabrication du fait de leur complexité. Le modèle de Francy par exemple est très complet du point de vue des phénomènes pris en compte, mais requiert une caractérisation fine du matériau. De plus, peu de modèles prennent en compte les spécificités de l’Industrie du Béton, telles que l’influence des process de fabrication comme le traitement thermique, la cure ou les conditions de mise en œuvre. Une fois encore, pour quantifier l’influence respective de ces facteurs, il est nécessaire de disposer d’une base de données importante.

Le modèle de Hyvert [HYV 09], détaillé dans un paragraphe précédent, se base quant à lui sur une démarche probabiliste. Ce type d’approche commence à être utilisé dans le cadre de la normalisation, notamment dans l’Eurocode 2 vis-à-vis de l’enrobage des armatures. Il est vraisemblable qu’à moyen terme, les textes réglementaires et normatifs s’appuieront davantage sur ces modèles probabilistes pour fixer des spécifications sur les obligations de

moyens et de performances de durabilité, par opposition aux obligations de moyens décrites dans le tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206-1. Dans son manuscrit de thèse, Nicolas Hyvert décrit parfaitement le contexte et les objectifs des approches probabilistes, la théorie de la fiabilité ainsi que les méthodes d’évaluation des probabilités [HYV 09]. Ainsi, pour alimenter les codes de calculs, l’approche probabiliste nécessite :

- de déterminer au préalable un état limite en accord avec le maître d’ouvrage, les textes normatifs et réglementaires ;
- de disposer d’informations vis-à-vis des limites admissibles, de la phénoménologie des processus de dégradation ou d’initiation de la corrosion.

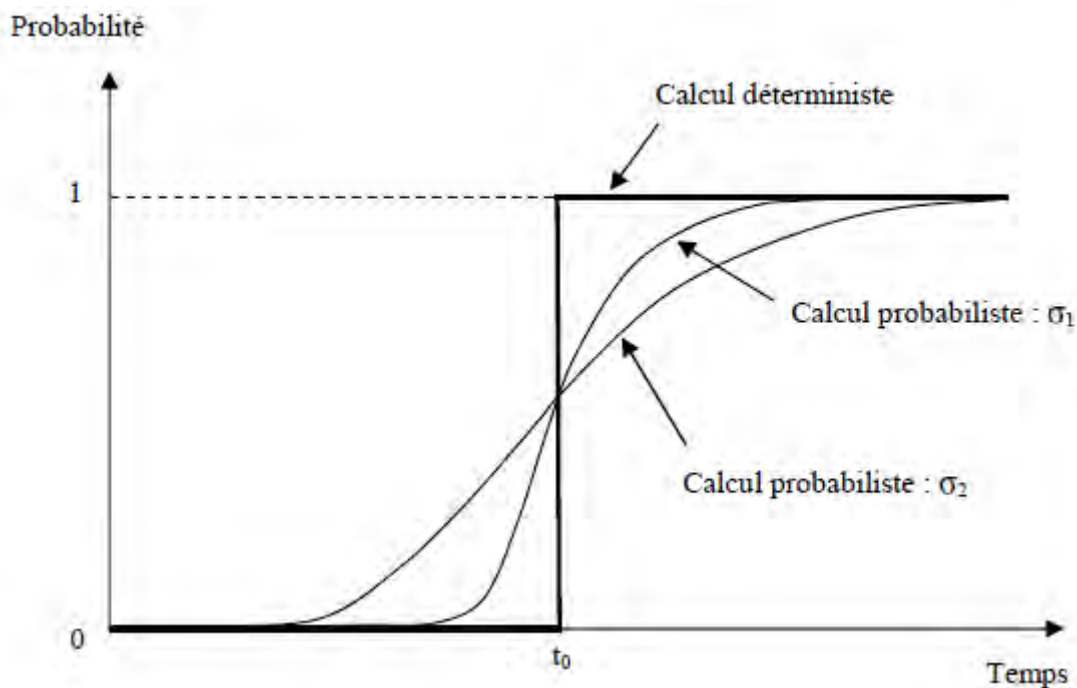


Figure 1.13 : Comparaison de simulations déterministes et probabilistes [HYV 09]

La figure 1.13 illustre la différence entre les approches déterministe et probabiliste (deux simulations probabilistes : σ_1 et σ_2 , pour deux écart-types différents). Pour un état limite donné (ici atteint quand la probabilité est égale à 1), l’approche déterministe donnera une date fixe (ici t_0) à partir de laquelle l’état limite est dépassé. L’approche probabiliste traduit le risque d’excéder cet état limite en prenant en compte la variabilité des différents paramètres par l’intermédiaire de leur écart-type notamment, et non plus simplement de leur moyenne. Plus l’écart-type s est grand (ici σ_2 est supérieur à σ_1), plus la courbe de la probabilité de défaillance s’aplatit, traduisant ainsi la méconnaissance des phénomènes et donc un risque accru de voir se produire la défaillance plus tôt dans le temps. De façon plus générale, les lois de probabilité dans leur intégralité sont considérées (formes et paramètres). Bien qu’étant plus complète qu’une approche déterministe, une approche probabiliste comporte certaines difficultés. Il est nécessaire par exemple d’analyser toutes les sources possibles d’incertitudes :

- les propriétés de résistance des matériaux utilisés ;
- les dimensions de l’ouvrage (donc sur le poids propre et la section résistante) ;

- les actions extérieures (charges d’exploitation, actions naturelles, conditions environnementales...);
- les modèles de calcul des états limites, résultant des hypothèses de simplifications admises.

Si, par nature, certains phénomènes sont aléatoires, il est parfois peu aisé de leur attribuer une loi de probabilité. D’autre part, les erreurs de conception, de calcul, d’exécution ou d’utilisation sont très difficilement probabilisables. La mise en œuvre d’une approche probabiliste impose également de recourir à des formalismes mathématiques parfois complexes, et dans tous les cas nécessite de s’appuyer sur des procédures numériques qui peuvent alourdir une démarche d’ingénierie. Une autre difficulté concerne la définition de la probabilité de défaillance cible.

4.3.2 Fiabilité

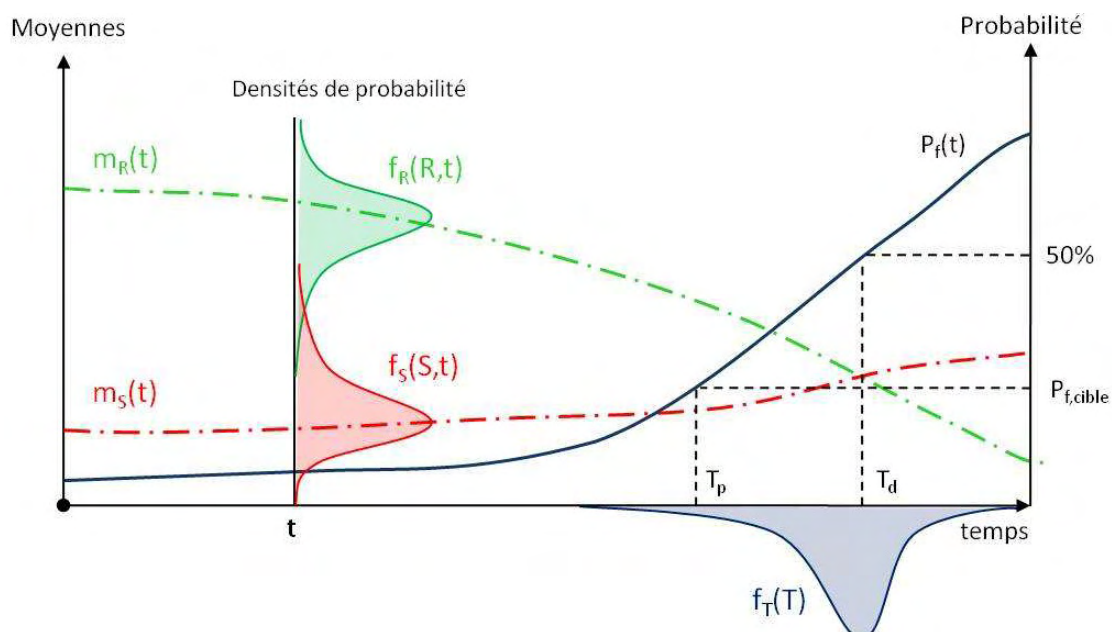


Figure 1.14 : Représentation schématique de la fiabilité dans le temps [VU 11]

Selon l’approche probabiliste (figure 1.14), un ouvrage est réputé sûr si sa probabilité de défaillance, P_f , est inférieure à une valeur donnée à l’avance, la probabilité cible : $P_{f,cible}$ (risque de défaillance acceptable). Si R et S représentent respectivement la résistance (ce qui s’oppose à la défaillance) et la sollicitation (ce qui contribue à la défaillance) d’un élément de structure, la défaillance de l’élément est liée au dépassement de la résistance par la sollicitation : $S > R$. Toute autre expression mathématique de la défaillance doit se traduire identiquement par la convention suivante : expression positive en cas de non défaillance (ou de performance), négative sinon. La valeur de la probabilité cible est conditionnée par de nombreux facteurs, variant selon l’ouvrage, ses caractéristiques d’implantation et ses propriétés de service, tels que :

- la durée de vie escomptée ;
- les risques de vieillissement ;
- les conséquences engendrées par la ruine de l’ouvrage ;
- des critères économiques (valeur de remplacement, coût d’entretien...).

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Dans le cadre d’une démarche probabiliste, R et S sont des variables aléatoires puisque leurs valeurs sont imparfaitement connues. De façon générale, R et S sont le résultat de modélisations analytiques ou numériques, impliquant la prise en compte d’un plus grand nombre de variables aléatoires, auxquelles sont associées des lois de probabilité. Dès lors, l’objet de la fiabilité structurale est d’estimer la probabilité de défaillance. Contrairement à l’approche déterministe où des valeurs uniques, les moyennes, sont attribuées aux grandeurs, l’approche probabiliste prend en compte leur variabilité sous la forme de loi de distribution. La variabilité de certains paramètres d’entrée des modèles R ou S conditionne la dispersion du résultat final et donc sa qualité. Il faut donc déterminer avec précaution la dispersion des variables d’entrée et le type de loi de distribution utilisé. Là encore, une base de données complète permettrait d’appréhender correctement la dispersion des variables aléatoire d’entrées. D’autres paramètres d’entrées peuvent jouer un rôle mineur sur le résultat final. Ces paramètres très peu influents, bien que pouvant avoir une variabilité importante, peuvent être assimilés à des paramètres de type déterministe auxquels on affectera une valeur constante, leur moyenne. Enfin, pour d’autres paramètres d’entrées tels que les coefficients de diffusion ou l’impact des conditions environnantes sur les structures, il peut être difficile d’associer une loi de distribution. Pour y pallier, il est commode d’utiliser des corrélations existantes entre les paramètres du modèle et des grandeurs plus accessibles et quantifiables telles que le rapport E/C ou la résistance à la compression à 28 jours [HYV 09]. La loi de corrélation utilisée fait ainsi partie intégrante du modèle de durabilité et le paramètre utilisé dans l’approche probabiliste est la grandeur mesurable assortie, si nécessaire, d’une variable aléatoire complémentaire appelée erreur du modèle. Cette variable devient alors un paramètre du modèle de durabilité. Ce type de corrélation a notamment été utilisé dans le modèle de Hyvert pour déterminer une profondeur de carbonatation à partir d’un essai de résistance mécanique à 28 jours. En règle générale, des lois de corrélation doivent systématiquement être recherchées pour tous les paramètres d’entrée du modèle en fonction de l’ensemble des grandeurs facilement mesurables.

Le calcul de la probabilité de défaillance nécessite de définir une fonction de performance $G(x)$. On définit ainsi l’état d’une structure selon deux domaines : le domaine de défaillance ($G(x) \leq 0$) et le domaine de sûreté ($G(x) \geq 0$). La frontière d’équation $G(x) = 0$ est appelée surface d’état limite.

Dans cette approche, la probabilité de défaillance est estimée par l’indice de fiabilité d’Hasofer-Lind. L’indice de fiabilité est défini dans l’espace probabiliste standardisé comme la distance minimale entre l’origine du repère et la surface d’état limite (figure 1.15) :

$$\beta = \min \|OP^*\| \quad (\text{Équation 1.111})$$

Une transformation iso-probabiliste est nécessaire pour représenter l’espace physique dans l’espace standardisé (transformation de Nataf).

P^* représente le point de conception où la défaillance est la plus probable puisque la distance entre l’origine du repère et P^* est la plus courte. Si la fonction d’état limite est supposée linéaire, la méthode de fiabilité de premier ordre (FORM – First Order Reliability method) donne une approximation de la probabilité de défaillance P_f :

$$P_f = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\beta}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (\text{Équation 1.112})$$

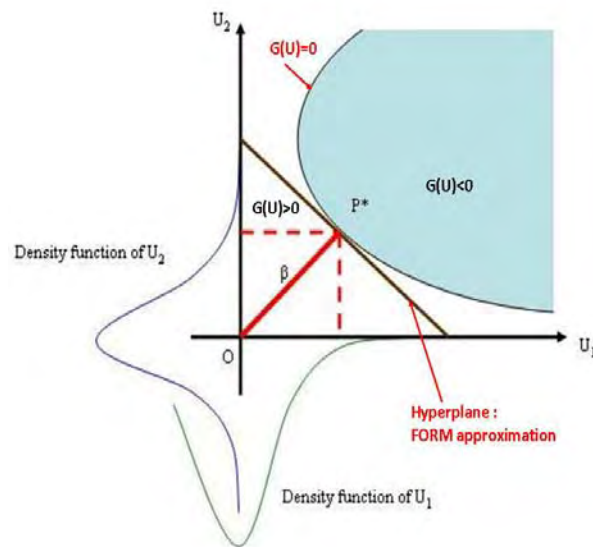


Figure 1.15 : Définition de la surface d'état limite et de l'indice de fiabilité

4.3.3 États limites

Selon l'approche probabiliste, une structure est durable si la probabilité de défaillance P_f est plus faible que qu'une probabilité seuil ou si l'indice de fiabilité est plus élevé qu'une valeur seuil définie préalablement. La valeur de cette probabilité seuil dépend de critères techniques, sociaux, économiques, écologiques et culturels. Deux types d'états limite sont proposés dans les règles de dimensionnement : l'état limite de service et l'état limite ultime. En considérant le phénomène de carbonatation et l'état limite de service, la défaillance se produit lorsque le front de carbonatation atteint le premier lit d'armatures: c'est une des conditions de dépassivation de l'acier. On peut traduire cet état limite par la fonction suivante :

$$G = c_{nom} - (x_c + \Delta x_c) \quad (\text{Équation 1.113})$$

Δx_c représente l'incertitude du modèle, introduit dans le modèle de Hyvert. Cette incertitude représente la différence entre les résultats issus du modèle et la profondeur de carbonatation réellement mesurée.

Dans le cadre des travaux menés au sein du projet ANR APPLLET [APP 10], trois états limites de service (ELS) sont proposés pour un phénomène de corrosion qui conduirait à des problèmes d'aspect, de fonctionnement ou d'intégrité mécanique pendant la durée de projet, notés A, F, I respectivement.

Concernant l'état limite d'intégrité structurale, il n'est pas évident de le définir qu'aux ELS. En effet, en ce qui concerne les structures neuves, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas de perte d'intégrité pendant la durée de projet. Autrement dit, la corrosion ne doit pas provoquer de

perte d’adhérence ou de section d’armature sur cette période, sans quoi l’état limite ultime (ELU) de résistance serait atteint pour une structure dimensionnée « au plus juste ».

On peut en déduire que l’avancement de la corrosion pour lequel la perte d’adhérence ou de section influe sur la résistance correspond à un ELU et non à un ELS.

Un tel calcul, s’il devait être fait ne concernerait que la requalification des structures dégradées, puisque les structures neuves doivent être dimensionnées de telle sorte que les ELS « A.F.I » empêchent l’apparition de l’ELU « I ».

Concernant la fonctionnalité « F » et l’aspect « A » ; il s’agit effectivement d’ELS puisque l’intégrité mécanique n’est pas en jeu. Le tout est alors de savoir si les critères « A » et « F » peuvent être atteints avant le critère ELU « I ».

La vérification de la durabilité d’une structure passe donc par la définition précise de trois états limites dont les probabilités d’occurrence acceptables dépendent des conséquences.

Un classement dans l’ordre de « gravité des conséquences » pourrait être le suivant :

- ELS « A » : problème purement d’aspect ;
- ELS « F » : problème de fonctionnement (déformation excessive) ;
- ELU « I » : problème d’intégrité mécanique de la structure.

Compte tenu que deux de ces EL sont des ELS et l’un, un ELU, ils devraient être vérifiés séparément avec des tolérances d’atteintes différentes. Les deux premiers pourraient admettre comme indice de fiabilité cible celui de l’ELS structurel, le dernier celui de l’ELU structurel.

Cette analyse rejoint celle proposée dans le projet Européen [DUR 00], dans lequel plusieurs états limites et un ELU sont également proposés :

- ELS 1 : dépassement 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.

D’un point de vue fiabiliste, la probabilité d’occurrence prend la forme d’un produit de probabilités conditionnelles ; la probabilité de franchissement d’un état limite « i » étant conditionnée par le franchissement des états limites préalables [APP 10].

$$P(ELi) = \prod_{j=1}^i P(EL_j / EL_{j-1}) \quad (\text{Équation 1.114})$$

Nous avons alors :

$$P(ELS_A) = P(\text{dépassement}) \times P(\text{propagation} \rightarrow \text{critere d'aspect}) / P(\text{dépassement}) \quad (\text{Équation 1.115})$$

$$P(ELS_F) = P(\text{dépassement}) \times P(\text{propagation} \rightarrow \text{critere fonctionnement}) / P(\text{dépassement}) \quad (\text{Équation 1.116})$$

$$P(ELU_I) = P(\text{dépassement}) \times P(\text{propagation} \rightarrow \text{critere résistance}) / P(\text{dépassement}) \quad (\text{Équation 1.117})$$

Si l’on traduit cela en termes d’indice de fiabilité, il vient sous hypothèse d’indépendance :

$$P(ELS_A) = \phi(-\beta_{ELS_A}) = \phi(-\beta_D) \times \phi(-\beta_{A/D}) \quad (\text{Équation 1.118})$$

$$P(ELS_F) = \phi(-\beta_{ELS_F}) = \phi(-\beta_D) \times \phi(-\beta_{F/D}) \quad (\text{Équation 1.119})$$

$$P(ELU_I) = \phi(-\beta_{ELU_I}) = \phi(-\beta_D) \times \phi(-\beta_{I/D}) \quad (\text{Équation 1.120})$$

Dans les trois cas apparaît l’indice de fiabilité β_D associé à la dépassivation de l’armature. Cet indice est nécessairement inférieur à celui de l’ELS considéré puisque qu’il concerne une probabilité d’occurrence plus forte. Ainsi, un projet de classe RC2 et de durée 50 ans une valeur $\beta = 1,5$ pour l’ELS « F » correspondrait à l’ELS 3 de Duracrete, alors nous devons admettre pour l’indice cible de dépassivation $\beta_D < 1,5$. Un moyen d’affiner la valeur cible pour l’indice de fiabilité en dépassivation peut être de le déterminer par analyse inverse d’une structure représentative conforme à l’EC2. La valeur limite de l’indice de fiabilité recommandé par les Eurocodes pour l’état limite de service est $\beta_D = 1,5$. Cette valeur peut être discutée dans le cas d’un état limite défini par des critères de durabilité car la dépassivation de l’acier n’entraîne pas immédiatement d’altérations structurales. Dans le cadre du projet DURACRETE et du model code de la fib, une valeur de β de l’ordre de 1,3 a été suggérée en tenant compte du fait que l’oxygène et l’humidité sont disponibles au voisinage de l’armature et donc que la corrosion démarre immédiatement après la dépassivation. En ce qui concerne les bétons d’usine, cette hypothèse peut paraître conservative, étant données les qualités de béton rencontrées dans la fabrication, en particulier relatives à la compacité du matériau et donc à leur résistance au transfert de gaz. Consécutivement, une valeur cible $\beta = 1$ a été proposé par Hyvert pour l’état limite de service de dépassivation des armatures à 50 ans.

5. Conclusions

Ce premier chapitre permet de poser les bases du travail que nous décrivons dans la suite du mémoire. La synthèse bibliographique et les précédents travaux nationaux et internationaux portant sur la compréhension phénoménologiques des mécanismes, l’utilisation de modèles prédictifs et le recours à une approche probabiliste pour la durabilité des structures en béton armé dans le domaine de la corrosion ont permis de faire le point sur les connaissances actuelles et les besoins vis-à-vis de la tenue des armatures à la corrosion. De nombreux auteurs se sont attachés à étudier la propagation des agents agressifs (dioxyde de carbone d’une part, ions chlorures d’autre part) dans le béton d’enrobage, que ce soit en milieu saturé ou en milieu insaturé. En revanche, la littérature fournit peu de données sur le couplage de ces deux phénomènes et peu d’auteurs ont étudié à la fois la propagation des agents agressifs, l’amorçage du processus de corrosion ainsi que la propagation de la corrosion, dans différentes conditions hydriques. De nombreuses interrogations restent en suspens, notamment concernant la concentration critique en ions chlorure au voisinage de

l’armature nécessaire à la dépassivation de l’acier. De même, les états limites actuellement proposés dans les règles de dimensionnement et ceux utilisés dans la plupart des modèles prédictifs probabilistes ouvrent une discussion sur la pertinence de disposer d’un état limite qui permette d’intégrer à la fois la phase de propagation des espèces agressives et la phase de corrosion. Il paraît donc nécessaire de disposer d’un modèle capable de prendre en compte l’ensemble de ces phénomènes.

Le tableau 1.10 résume les principaux paramètres qui jouent un rôle prépondérant dans chacune des étapes du processus de corrosion, de la phase de transport des agents agressifs à l’initiation et la propagation de la corrosion.

Tableau 1.10 : Facteurs et paramètres jouant un rôle sur la corrosion des armatures, tiré de [SAL 2-3]

		Facteurs		Propriétés de transport dans le béton	
		Environnement	Matériau et mise en œuvre	Paramètres	Modèles
Initiation de la corrosion	Chlorures	T H.R. Radiation	E/C Quantité de ciment	D_{ef} C_{crit} C_s C_0 Abs. capillaire	Pénétration des ions chlorure : $D(t), C_s(t)$ ➤ Loi de Fick ➤ Loi de Darcy ➤ Lois empiriques
	Carbonatation	Pluie Vent Dimensionnement	Nature du ciment Nature des additions	D_{CO_2} Quantité carbonatable dans les hydrates	Pénétration du front de carbonatation : ➤ Loi de Fick ➤ Lois empiriques
Initiation de la corrosion		Marnage Alternance d’humidification et de séchage Embruns	Épaisseur d’enrobage Conditions de mise en œuvre Vibration Ségrégation Conditions de cure	$W_{oxides} = f(i_{corr})$ $W_{crit} = f(\text{nature de la structure, porosité du béton d’enrobage, facteur d’espacement entre les armatures})$	Évolution du courant de corrosion dans le temps $i_{corr} = f(\rho_{béton}, H.R., T, O_2)$

Chapitre 2

Programme expérimental

Matériaux, méthodes et résultats

Sommaire

1. Démarche expérimentale	91
1.1 Matériaux utilisés, formulations et désignations.....	91
1.2 Traitement thermique, cure et pré-conditionnement	94
2. Caractérisation des matériaux étudiés.....	96
2.1 Résistances mécaniques à la compression.....	98
2.2 Profil de porosité accessible à l'eau	99
2.3 Absorption d'eau par capillarité.....	100
2.4 Courbes de sorption et de désorption	103
2.5 Perméabilités aux liquides et aux gaz.....	108
2.6 Suivi de la perte de masse dans le temps.....	110
2.7 Analyses thermogravimétriques	111
2.8 Migration des ions chlorure sous champs électrique	114
3. Campagne d'essais de durabilité.....	115
3.1 Suivi de la corrosion des armatures	117
3.1.1 Les méthodes de diagnostic de la corrosion.....	117
3.1.2 La détection de la corrosion : méthode des potentiels d'électrode.....	117
3.1.3 La vitesse de corrosion : méthode de la résistance de polarisation.....	120
3.1.4 Préparation et mise en place des armatures et des électrodes	122
3.2 Essai de carbonatation accélérée à humidité relative constante	124
3.2.1 Description de l'essai.....	124
3.2.2 Résultats expérimentaux.....	125
3.3 Essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques	132
3.3.1 Description de l'essai.....	132
3.3.2 Résultats expérimentaux.....	135
3.4 Essai de diffusion des ions chlorure par immersion.....	138
3.4.1 Description de l'essai.....	138
3.4.2 Résultats expérimentaux.....	138
3.5 Essai de migration des ions chlorure en conditions hydriques cycliques	140
3.5.1 Description de l'essai.....	140
3.5.2 Résultats expérimentaux.....	140
3.6 Essai de couplage de carbonatation et de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques	143
3.6.1 Description de l'essai.....	143
3.6.2 Résultats expérimentaux.....	144

3.7	Suivi de la variation de masse des éprouvettes	146
3.8	Mesures de résistance de polarisation et estimation de la vitesse de corrosion ...	147
4.	Discussions et conclusions	149
4.1	Discussion sur le comportement électrochimique des armatures, l'aspect de surface des armatures et la profondeur de pénétration des agents agressifs.....	149
4.2	Discussion sur les profils de teneur en chlorures.....	154
4.2.1	Essais réalisés sur les bétons ayant subi les essais de durabilité.....	154
4.2.2	Essais complémentaires : influence du taux de saturation initial.....	157
4.3	Conclusions	159

Le chapitre 1 a permis de faire l'état des lieux des connaissances actuelles vis-à-vis de la corrosion des armatures par carbonatation ou par l'action des ions chlorure, en condition hydrique stable ou cyclique. Peu d'auteurs se sont attachés à étudier le couplage de ces deux phénomènes. L'état de l'art a également permis de recenser les principaux modèles prédictifs de durabilité.

L'objectif du présent chapitre est de contribuer à la fois à une meilleure connaissance phénoménologique de la corrosion des armatures et des mécanismes qui lui sont associés et d'autre part d'acquérir des données qui pourront par la suite alimenter la modélisation du processus de corrosion, ainsi que la démarche probabiliste permettant d'établir un état limite capable de prendre en compte l'ensemble des phénomènes.

En effet, l'originalité du modèle développé dans le cadre de ces travaux de thèse réside dans les couplages pris en compte entre les transferts d'humidité et des agents agressifs, leurs interactions avec la matrice cimentaire et l'initiation de la corrosion. Il est donc nécessaire de disposer d'un programme expérimental couvrant ces différents phénomènes de manière couplée ou non. Celui-ci est présenté dans ce chapitre et a pour ambition d'apporter des éléments de réponse aux interrogations qui restent en suspens malgré les nombreux progrès de ces dernières années.

Dans un premier temps, les bétons étudiés ont fait l'objet de caractérisations qui permettent de disposer de l'ensemble des paramètres nécessaires à la modélisation du comportement des matériaux cimentaires dans les différents environnements. Les bétons ont ensuite été soumis à des essais accélérés de durabilité permettant d'évaluer leur comportement vis-à-vis des risques de corrosion des armatures dans les différents environnements agressifs. Cinq essais ont ainsi été menés :

- *un essai de carbonatation accéléré ;*
- *un essai de carbonatation accéléré en conditions hydriques cycliques ;*
- *un essai de diffusion des ions chlorures par immersion ;*
- *un essai de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques ;*
- *un essai de carbonatation accéléré couplé à un essai de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques.*

La connaissance de ces paramètres permettra également d'alimenter la réflexion et d'étayer les hypothèses relatives aux phases d'initiation de la corrosion (pénétration des chlorures et de dioxyde de carbone, dépassivation des armatures puis amorçage de la corrosion), c'est pourquoi les bétons ont été caractérisés avant d'avoir subi les essais de durabilité.

1. Démarche expérimentale

1.1 Matériaux utilisés, formulations et désignations

Le programme expérimental doit prendre en compte les spécificités de process de l'Industrie du Béton (notamment le traitement thermique noté TT) ainsi que les propriétés physico-chimiques des bétons traditionnels et des nouveaux bétons réalisés à partir de différents liants (figure 2.1). Pour cela, 4 formulations ont été étudiées (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Spécificités des 4 formulations étudiées

Formulations	CEM I 52,5 N	Laitier de haut fourneau	$\frac{E_{eff}}{L} = 0,6$	$\frac{E_{eff}}{L} = 0,45$	TT
F1	X		X		X
F2	X		X		
F3	X			X	
F4	X	X	X		

Les compositions F1, F2 et F4 ont un rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ élevé en comparaison de ceux que l'on trouve généralement dans des bétons traditionnels de l'Industrie du Béton. Ce choix a été retenu afin que des résultats exploitables soient obtenus dans la durée de la thèse de façon certaine. La formulation F3 dont la composition est plus proche de celle d'un béton utilisé en préfabrication, permettra de quantifier le gain de durabilité obtenu en optimisant la compacité des bétons. Enfin la composition F4 contient du laitier de haut fourneau. Son utilisation comme addition dans les produits en béton préfabriqués lors du malaxage se fait en substitution d'une partie du ciment mais peut également se faire en utilisant un ciment de type CEM III Les principaux intérêts de l'utilisation des liants à base de laitiers sont d'ordres technico-économiques et environnementaux :

- réduction des coûts du liant ;
- amélioration de la résistance vis-à-vis des attaques chimiques (chlorures, acide, sulfates) ;
- réduction des risques d'alcali-réaction.

Toutefois, quelques inconvénients sont à prendre en considération. L'utilisation de tels liants conduit à des vitesses de durcissement plus faibles, principalement dues aux vitesses lentes des réactions pouzzolaniques. Le développement des résistances à court terme est donc plus lent en utilisant ce type de liant.

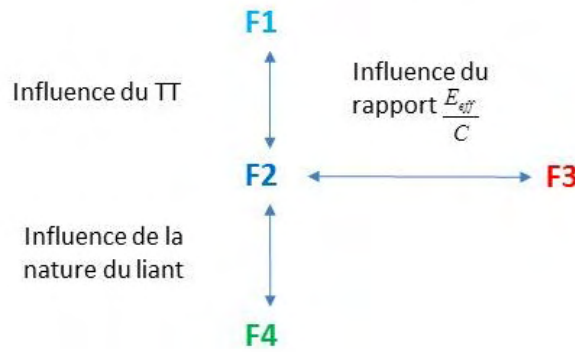


Figure 2.1 : Comparaisons possibles entre les 4 formulations.

Les compositions théoriques des constituants primaires du ciment utilisé sont résumées dans les tableaux 2.2 et 2.3.

Tableau 2.2 : composition chimique théorique du ciment CEM I 52,5 N (usine du Teil) utilisé

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
22,40	2,96	2,33	66,60	0,95	0,15	0,10	2,13

Tableau 2.3 : composition chimique centésimale théorique du laitier de haut fourneau utilisé

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Ti ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	S ²⁻	Na ₂ O éq.
35,9	11,2	0,3	42,3	8,0	0,4	0,7	0,2	0,01	1,0	0,7

Les 4 formulations ont été réalisées sur une courte période afin de démarrer les essais aux mêmes échéances et à un âge identique. Au total, plus de 200 éprouvettes ont été confectionnées en 2 jours, dont 60 éprouvettes armées.

Les formulations F1 et F2 ont été réalisées à partir d'une seule gâchée. Pour les 4 formulations, l'ensemble des éprouvettes utilisées pour les essais de caractérisation et les essais de durabilité ont été confectionnées à partir de la même gâchée pour s'affranchir de la variabilité à laquelle on peut s'attendre en réalisant plusieurs gâchées.

La mise en place du béton dans les éprouvettes a été réalisée par vibration sur une table vibrante. La même fréquence et le même temps de vibration ont été appliqués pour l'ensemble des corps d'épreuve fabriqués.

Le diamètre maximal du plus gros granulat utilisé (D_{max}) est de 8 mm. Limiter la dimension du plus gros granulat à 8 mm permet également de réduire l'épaisseur d'enrobage pour les éprouvettes armées à $2.D_{max}$, soit 16 mm. La durée des essais de durabilité reste ainsi compatible avec la durée prévisionnelle de la thèse.

Les corps d'épreuve destinés aux essais de durabilité (paragraphe 3) sont des éprouvettes prismatiques armées de dimensions 70 x 70 x 110 (mm). La figure 2.2 représente schématiquement les éprouvettes prismatiques armées. Les renforts choisis sont des armatures en acier traditionnel de type HA 6 mm. Elles sont placées théoriquement à 16 mm de la face en fond de moule qui est la face d'étude majoritaire dans la présente thèse. Les épaisseurs d'enrobage réelles seront données dans la suite de ce chapitre sur les éprouvettes fendues à l'issue des essais de durabilité. La face en fond de moule est la seule face exposée aux différents environnements agressifs.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

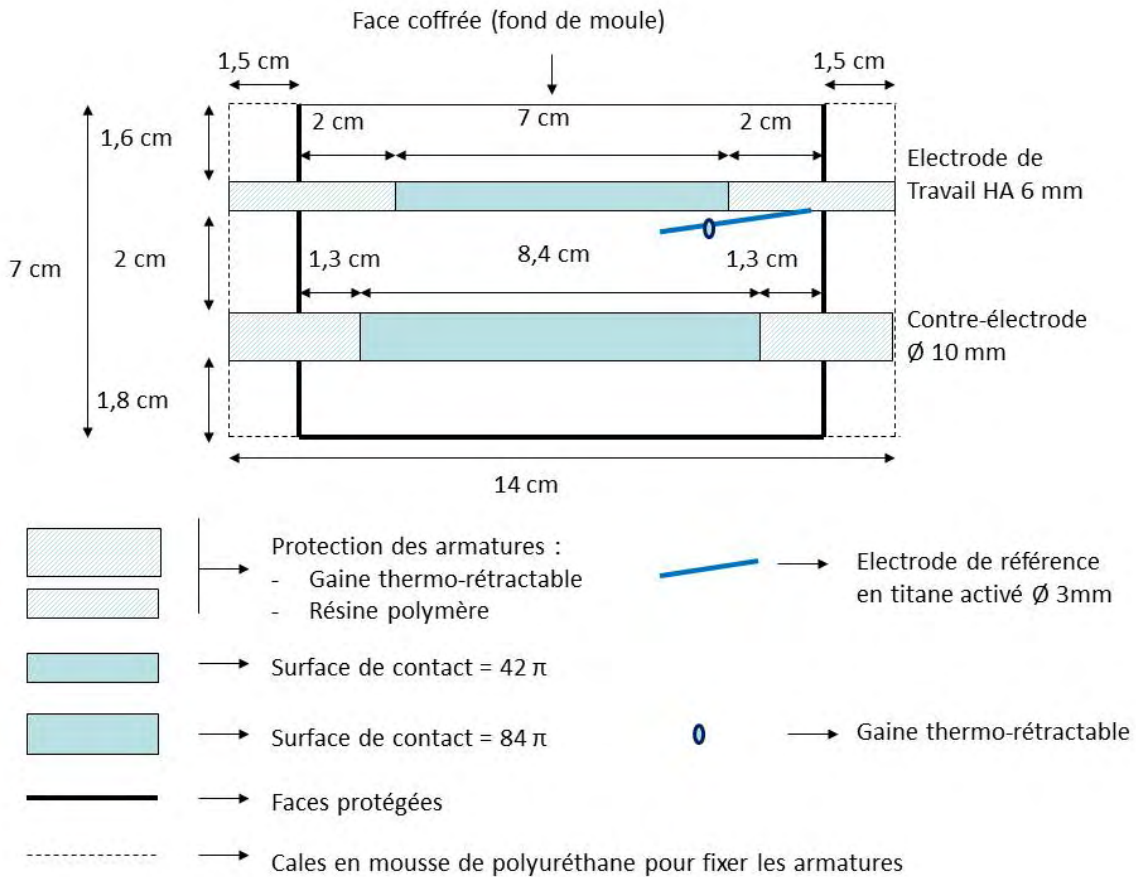


Figure 2.2 : Représentation schématique de la mise en place des électrodes dans les éprouvettes en béton de dimensions 70 x 70 x 110 (mm).

La caractérisation électrochimique de la corrosion nécessite de suivre l'évolution du potentiel de l'armature. Ces potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence. La résistance de polarisation nécessite également une électrode de référence et une contre-électrode. L'électrode de référence consiste en un fil de titane activé de 3 mm de diamètre et la contre-électrode en une armature en acier inoxydable de type X2CrNi18-10 et de diamètre 10 mm. La surface de contact de la contre-électrode est deux fois plus importante que celle de l'armature traditionnelle. Cette condition est indispensable pour réaliser les mesures de résistance de polarisation dans des conditions optimales.

Des précautions particulières ont été mises en place pour conserver une bonne homogénéité de l'épaisseur d'enrobage. Des supports en mousses de polyuréthane ont permis de maintenir les trois électrodes, en particulier lors de la phase de mise en place du béton par vibration (figure 2.3).



Figure 2.3 : Préparation des moules 70 x 70 x 280 (mm) pour la fabrication des éprouvettes armées 70 x 70 x 110 (mm).

Pour chaque formulation, la composition réelle et les propriétés mesurées à l'état frais sont détaillées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Composition théorique des 4 formulations et propriétés à l'état frais

Constituants	Unités	F1	F2	F3	F4
CEM I 52,5 N PM ES	kg.m ⁻³ de béton	350	415	415	202
Filler calcaire		79	-	-	-
Laitier de haut fourneau		-	-	-	152
Sable siliceux 0/5 mm (Palvadeau)		794	844	844	841
Sable siliceux 4/8 mm (Roulé de Loire)		828	844	844	841
Eau efficace	l.m ⁻³ de béton	209	186	186	212
Pâte cimentaire		375	350	350	352
$\frac{E_{eff}}{C}$	-	0,6	0,45	0,45	0,6
Masse volumique réelle mesurée à l'état frais	kg.m ⁻³ de béton	2 273	2 285	2 285	2 261
Affaissement	mm	12	4,5	4,5	7,5
Air occlus	%	2,8	2,4	2,4	3

1.2 Traitement thermique, cure et pré-conditionnement

Après les opérations de mise en place du béton par vibration, l'ensemble des éprouvettes issu de la formulation F1 est immédiatement placé dans une enceinte climatique programmée pour effectuer le traitement thermique décrit sur la figure 2.4.

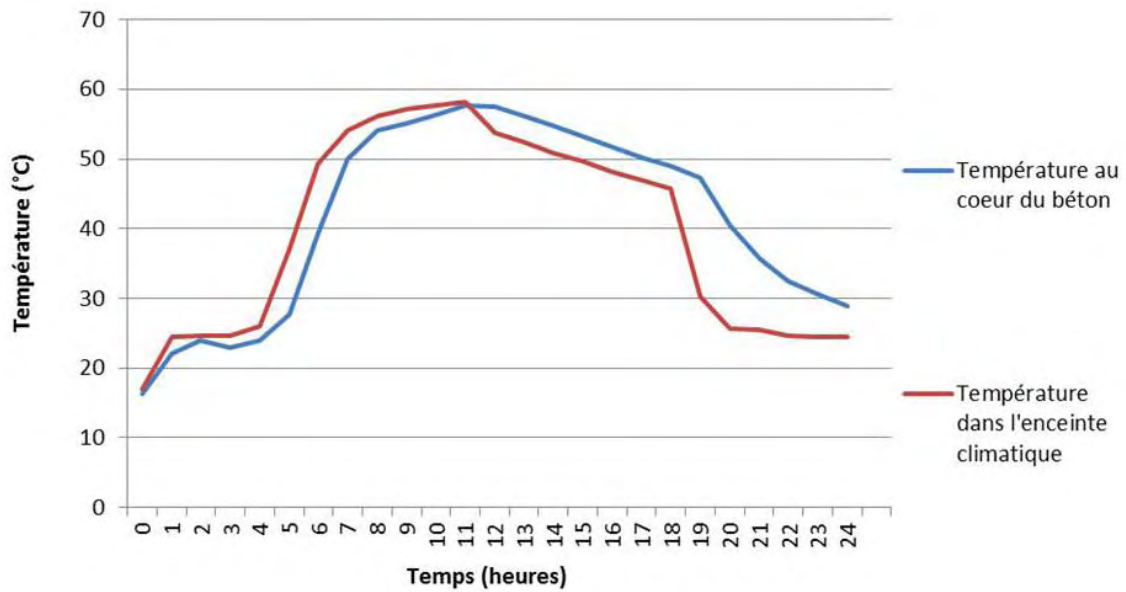


Figure 2.4 : Traitement thermique appliqué aux éprouvettes de la formulation F1.

Le traitement thermique théorique est décrit sur la figure 1.1 dans le chapitre 1 et correspondant à un temps équivalent de 79 heures.

L'ensemble des éprouvettes a été démoulé 24 heures après le malaxage. Quelques corps d'épreuve ont été soumis à un essai de résistance à la compression à 24 heures (tableau 2.5), d'autres ont subi une cure « humide » immergés dans l'eau afin d'obtenir une valeur de résistance mécanique à la compression à 28 jours ; le reste des éprouvettes a subi une autre cure qui comprend deux étapes :

- 3 jours de cure endogène : les éprouvettes sont couvertes de deux couches de films d'aluminium puis emballées dans des films plastiques hermétiques. Cette opération permet le maintien de l'humidité sans apport d'eau externe.
- 11 jours de cure dans des conditions de laboratoire ($T = 20\text{ °C}$ et H.R. : 50 %) : cette étape simule une période de stockage et de transport des éléments préfabriqués en béton avant leur pose sur ouvrage.

À l'issue de cette période de cure, plusieurs éprouvettes ont été conservées dans des conditions thermo-hygro-métriques identiques pour effectuer des essais de caractérisation de propriétés mécaniques et physico-chimiques (analyses thermogravimétriques, sorption/désorption, perméabilité à l'éthanol et à l'oxygène, profil de porosité accessible à l'eau, cinétique de séchage, migration des ions chlorures sous champs électrique). Toutes les éprouvettes restantes ont subi un pré-conditionnement identique à celui utilisé par Nicolas Hyvert [HYV 09]. Cette étape est primordiale car, comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, la teneur en eau du béton est un facteur prépondérant vis-à-vis de la pénétration des agents agressifs à l'origine de la dépassivation des armatures. L'objectif du pré-conditionnement est d'homogénéiser le profil de teneur en eau au sein du béton.

Le pré-conditionnement se décompose en deux étapes :

- un séchage en étuve à 40 °C est ensuite réalisé afin d'atteindre un taux de saturation moyen correspondant à l'équilibre avec une humidité relative légèrement inférieure à celle de l'enceinte de carbonatation (55 %) ;

- pour favoriser l'équilibre hydrique dans les échantillons, ces derniers sont entourés de deux épaisseurs de film d'aluminium puis placés dans des sachets individuels étanches en plastique avant d'être remis en étuve pendant 28 jours. Les échanges hydriques avec l'environnement sont bloqués par le film étanche. Cette étape permet d'obtenir une homogénéisation de l'eau dans les éprouvettes.

Les paragraphes suivants ont pour objectifs de préciser les conditions d'essais et les principaux résultats expérimentaux obtenus.

2. Caractérisation des matériaux étudiés

Dans cette partie, les essais de caractérisation effectués sur chacune des 4 formulations sont décrits. Ces essais permettent d'obtenir des paramètres sur le matériau indispensables non seulement pour améliorer notre compréhension des phénomènes physico-chimiques liés à la carbonatation, l'action des chlorures ou la corrosion, mais également pour être en mesure de modéliser ces phénomènes.

Pour chaque formulation, les essais de caractérisation réalisés sont résumés dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Ensemble des essais réalisés – description, échéances et dimensions des éprouvettes

Nature de l'essai	Objectifs	Age du béton au démarrage de l'essai (jours)	Éprouvettes
Résistances à la compression (24 heures)	Résistances mécaniques au jeune âge (influence du TT)	1	3 éprouvettes cubiques 100 x 100 x 100 (mm)
Résistances à la compression (Cure « humide »)	Résistances mécaniques à 28 jours et influence de la cure choisie sur le développement de la résistance du béton	28	3 éprouvettes cubiques 100 x 100 x 100 (mm)
Résistances à la compression (Cure « sèche »)		28	3 éprouvettes cubiques 100 x 100 x 100 (mm)
Absorption d'eau par capillarité	Quantifier le comportement du matériau lié au phénomène de remontée capillaire	68	3 éprouvettes prismatiques 70 x 70 x 110 (mm)
Analyses thermogravimétriques	Obtenir la teneur en portlandite	45	1 fragment d'éprouvettes réduit en poudre (passant à 315 µm)
sorption/désorption en surface et à cœur du béton	Obtenir la relation entre le taux de saturation du matériau en équilibre avec l'ambiance et l'humidité relative de l'air ambiant, pour une température donnée	35	3 éprouvettes cylindriques Ø 80 x H 10 (mm) en surface et à cœur du matériau
Perméabilité à l'éthanol	Quantifier la perméabilité au liquide du milieu saturé	120	3 éprouvettes cylindriques Ø 110 x H 30 (mm)
Perméabilité à l'oxygène	Quantifier la perméabilité aux gaz	120	3 éprouvettes cylindriques Ø 110 x H 30 (mm)
Profil de porosité accessible à l'eau	Identifier les effets de paroi et quantifier la porosité proche de la paroi	35	4 éprouvettes cylindriques Ø 80 x H 7 (mm)
Cinétique de séchage et suivi de la perte de masse dans le temps	Quantifier la perméabilité du milieu non saturé	68	1 éprouvette cylindrique Ø 110 x H 220 (mm)
Migration des ions chlorure sous champs électrique	Obtenir le coefficient de diffusion apparent des ions chlorure en régime stationnaire	35	1 éprouvette cylindrique Ø 80 x H 20 (mm)
Teneur en ciment en surface et à cœur du béton	Identifier les effets de paroi et quantifier la teneur en ciment proche de la paroi	365	1 fragment d'éprouvettes réduit en poudre (passant à 315 µm)
Ensemble des essais de durabilité	Étudier le comportement des 4 formulations dans des environnements agressifs vis-à-vis des armatures	98	25 éprouvettes prismatiques 70 x 70 x 110 dont 15 armées (mm)

2.1 Résistances mécaniques à la compression

La résistance à la compression est mesurée pour chaque formulation après 24 heures et 28 jours de cure selon le mode opératoire de la norme NF EN 12390-3 (2012) « Essais pour béton durci - Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes ».

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.6 et la figure 2.5 à 0,5 MPa près.

Tableau 2.6 : Résultats des résistances mécaniques à la compression. Moyenne calculée sur 3 éprouvettes

Résistances à la compression		F1	F2	F3	F4
24 heures	Moyenne (MPa)	21	14,5	24	5
	Coefficient de variation (%)	6,9	1,2	4,6	10,2
Après 28 jours de cure « humide »	Moyenne (MPa)	43	46	59	38
	Coefficient de variation (%)	9,8	8,2	8,2	9,8
Après 28 jours de cure « sèche »	Moyenne (MPa)	44,5	43	61	34,5
	Coefficient de variation (%)	7,5	8,5	6,5	7,8

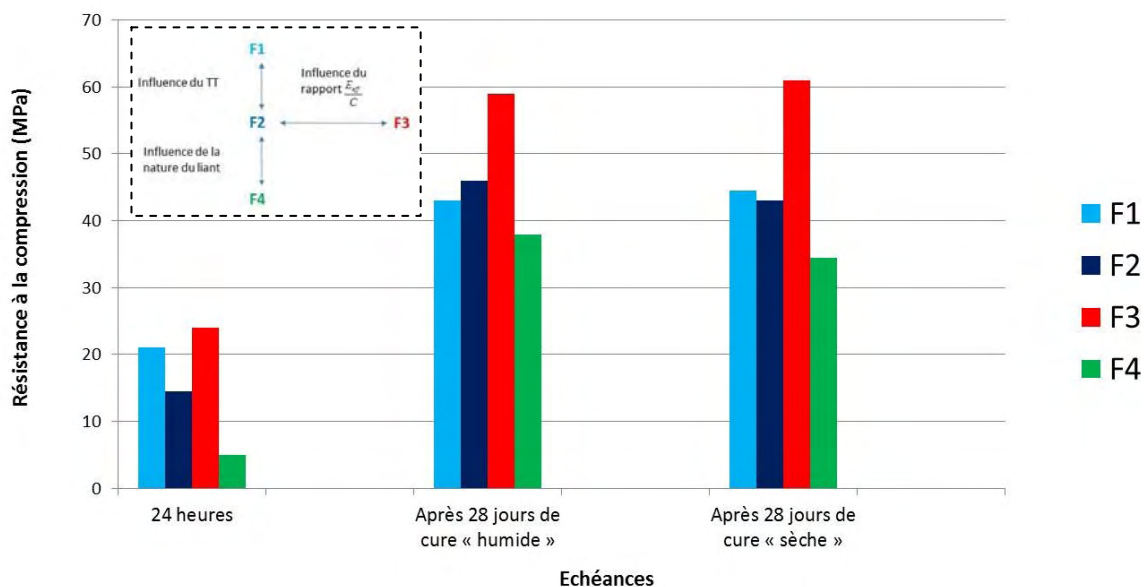


Figure 2.5 : Evolution des résistances mécaniques. Moyenne calculée à partir de 3 éprouvettes.

La cure « humide » se définit par une immersion dans l'eau pendant 27 jours après démoulage des éprouvettes. La cure « sèche » consiste à conserver les éprouvettes dans des

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

conditions endogènes pendant 3 jours puis à stocker les éprouvettes dans des conditions de laboratoires ($T = 20\text{ °C}$ et H.R. : 50 %). Les résultats montrent une faible influence du mode de cure appliquée aux éprouvettes. Ceci peut s'expliquer par le fait que la période de cure endogène de 3 jours permet d'éviter le départ de l'eau de gâchage contenu dans le béton. L'eau est donc disponible pour l'hydratation au jeune âge.

L'influence bénéfique de la cure « humide » est toutefois mise en évidence pour F4 car il s'agit d'un béton réalisé à partir d'un ciment CEM I (57 %) et de laitier de haut fourneau (43 %) dont la cinétique d'hydratation est plus lente. L'application d'une cure est d'autant plus efficace qu'elle est réalisée au jeune âge et que la durée de cure est longue. L'apport d'eau extérieur permet de poursuivre l'hydratation dans des conditions hydriques optimales.

L'efficacité du traitement thermique est mise en évidence en comparant les résistances obtenues sur F1 et sur F2 à partir d'éprouvettes âgées de 24 heures. Le traitement thermique accélère l'hydratation et le développement des résistances mécaniques au jeune âge. En dépit d'un rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ plus élevé ($\frac{E_{eff}}{L}_{(F1)} = 0,6$ et $\frac{E_{eff}}{L}_{(F3)} = 0,45$), les résistances mécaniques de F1 à 24 heures sont du même ordre de grandeur que celles de F3. Très utilisé par les industriels, le traitement thermique permet de démouler les produits à démoulage différé plus rapidement et d'optimiser la productivité des usines de préfabrication.

2.2 Profil de porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est un indicateur de durabilité vis-à-vis du risque de corrosion des armatures dans la mesure où elle est liée à la cinétique de pénétration des espèces agressives. Elle reflète généralement bien la qualité du matériau. Toutefois, la connaissance de la porosité ne suffit pas à elle seule pour évaluer le risque de corrosion et doit être associée à d'autres indicateurs selon le mode de dégradation et l'environnement considéré. L'essai de porosité accessible à l'eau est une méthode de mesure utilisée pour caractériser la structure poreuse des bétons. L'essai réalisé permet également de déterminer la masse volumique apparente du béton à l'état durci.

La porosité accessible à l'eau a été mesurée selon le mode opératoire décrit dans la norme NF P 18-459 (2010) « Essai pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumique ». L'essai consiste à saturer le matériau sous vide pendant 48 heures :

- 4 heures sous vide ;
- 44 heures sous vide et immergé dans l'eau.

On place ensuite le corps d'épreuve en suspension sur la balance hydrostatique et on le pèse totalement immergé. Puis, à l'aide d'un chiffon humide, on élimine l'eau superficielle sans retirer l'eau des pores et on mesure la masse de l'échantillon humide dans l'air. La dernière étape consiste à sécher le matériau à 105 °C jusqu'à masse constante (la différence entre deux pesées effectuées à 24 heures d'intervalle doit être inférieure à 0,1 %). Toutes les mesures sont effectuées à 0,01 % près.

Pour identifier les effets de paroi et quantifier la porosité proche de la paroi en contact avec le fond de moule (face d'étude), un profil de porosité a été réalisé. Les résultats sont donnés sur la figure 2.6. Le tableau 2.7 présente les résultats de masse volumique apparente moyenne sur l'ensemble des compositions.

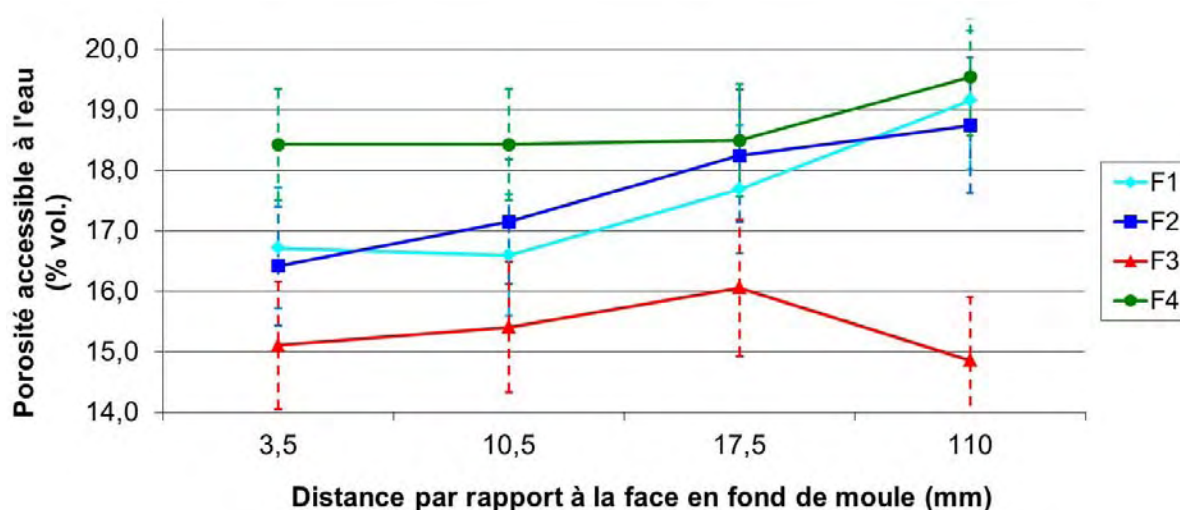


Figure 2.6 : Profil de porosité accessible à l'eau de la surface en fond de moule jusqu'au cœur d'une éprouvette cylindrique 110 x 220 (mm). Moyenne calculée sur 5 éprouvettes.

Tableau 2.7 : Masses volumiques apparentes moyenne. Moyenne calculée à partir de 20 éprouvettes.

	F1	F2	F3	F4
Masse volumique apparente moyenne (kg.m ⁻³)	2 160 ± 10	2 150 ± 10	2 240 ± 10	2 140 ± 10
Coefficient de variation (%)	1,53	1,50	0,99	1,18

La figure 4 met en évidence une porosité accessible à l'eau plus importante pour les matériaux dont la compacité est la moins élevée. Au cœur du béton, la porosité ouverte est de l'ordre de $19 \pm 0,5$ % pour les compositions dont le rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ est égal à 0,6 et de l'ordre de $15 \pm 0,5$ % pour la composition F3 dont le rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ est égal à 0,45.

Les profils révèlent une porosité plus importante au cœur du béton que proche de la face en fond de moule, en particulier pour les bétons F1, F2 et F4, moins compacts. Ceci peut s'expliquer par une quantité de volume de pâte plus importante au niveau de la face en fond de moule qui a pour effet de fermer la porosité.

2.3 Absorption d'eau par capillarité

Les coefficients d'absorption d'eau par capillarité sont mesurés selon le mode opératoire recommandé par le groupe AFREM « Durabilité des bétons » (1997). Seuls le mode de conservation finale et le pré-conditionnement des éprouvettes diffèrent du mode opératoire AFREM. Les éprouvettes ont subi la cure et le pré-conditionnement décrits dans le paragraphe précédent afin d'être représentatif des corps d'épreuve qui seront utilisés dans les essais de durabilité.

L'essai consiste à mettre en contact la face fond de moule d'une éprouvette prismatique 7 x 7 x 11 (cm) avec de l'eau sur une hauteur maximale de 3 mm. Les extrémités des éprouvettes sont préalablement protégées par une résine imperméable. L'eau pénètre par capillarité dans l'éprouvette et la prise de masse est relevée à différentes échéances : 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures et 24 heures. Les résultats sont présentés sur les figures 2.7 et 2.8. L'absorption d'eau par capillarité reflète la quantité d'eau pouvant être absorbée par le béton par unité de temps et de surface, lorsqu'une seule face du matériau est en contact avec de l'eau.

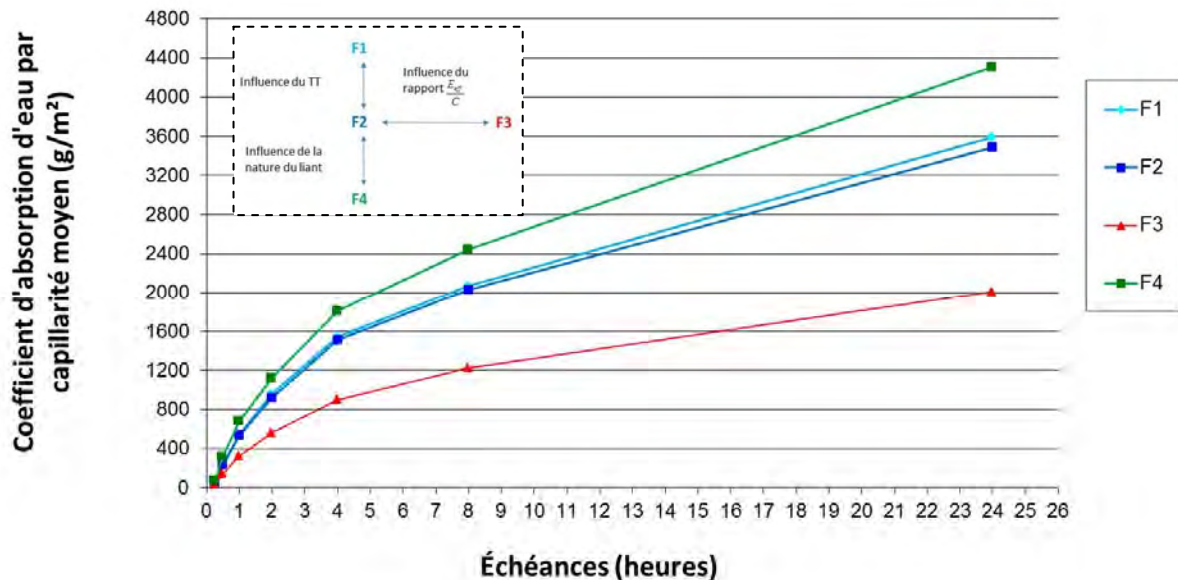


Figure 2.7 : Coefficient d'absorption d'eau par capillarité. Moyenne calculée sur 3 éprouvettes.

Les résultats laissent apparaître des coefficients d'absorption d'eau plus importants pour les compositions F1, F2 et F4, dont le rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ est plus important. Les résultats sont en accord avec les profils de porosité accessible à l'eau qui mettent en évidence une porosité plus élevée pour les compositions F4, F1 et F2, moins compactes.

La figure 2.8 permet de quantifier la quantité d'eau qui pénètre dans l'éprouvette par capillarité. L'eau pénètre davantage dans les compositions pour lesquelles la porosité globale est plus importante et le réseau poreux davantage connecté. La taille des pores a également une importance non négligeable et peut conduire à un taux de saturation plus élevé après l'essai d'absorption capillaire (Formulation F4, tableau 2.8).

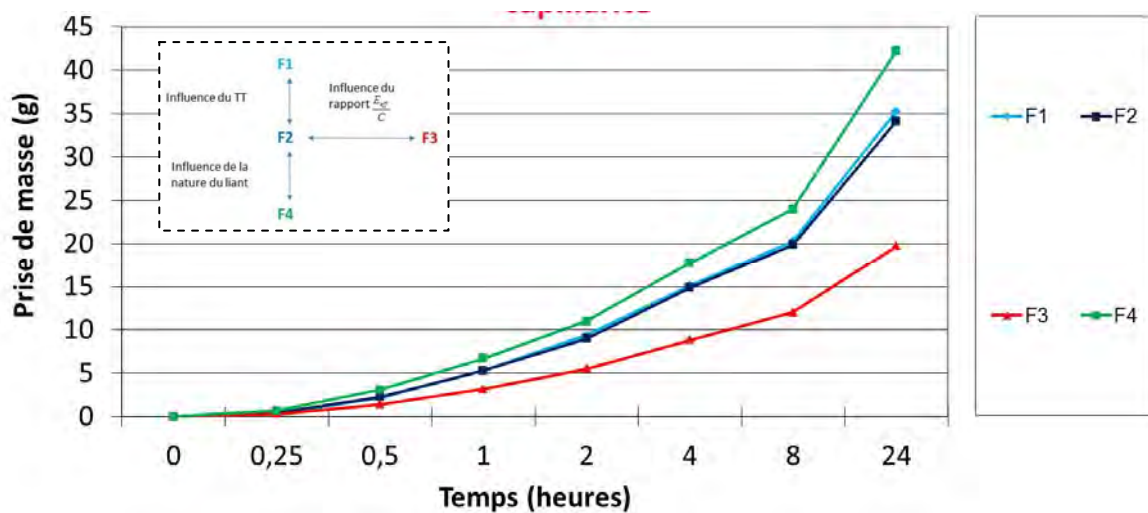


Figure 2.8 : Prise de masse moyenne pendant l'essai d'absorption d'eau par capillarité. Moyenne calculée sur 3 éprouvettes.

Le tableau 2.8 précise les taux de saturation des éprouvettes en béton avant et après l'essai d'absorption d'eau et à l'issue de la phase de séchage éprouvettes.

Tableau 2.8 : Taux de saturation des éprouvettes avant et après l'essai d'absorption d'eau et à l'issue de la phase de séchage. Moyenne calculée sur 3 éprouvettes

Estimation des taux de saturation (%)	F1	F2	F3	F4
A l'issue du pré-conditionnement	36	36	59	40
A l'issue de l'essai d'absorption d'eau	82	79	78	91
Après 54 heures de séchage en conditions de laboratoire	62	62	73	69

À la suite de cet essai, un séchage des éprouvettes a été réalisé dans des conditions de laboratoire (T = 20 °C et H.R. = 50 %). Les résultats sont représentés sur la figure 2.9.

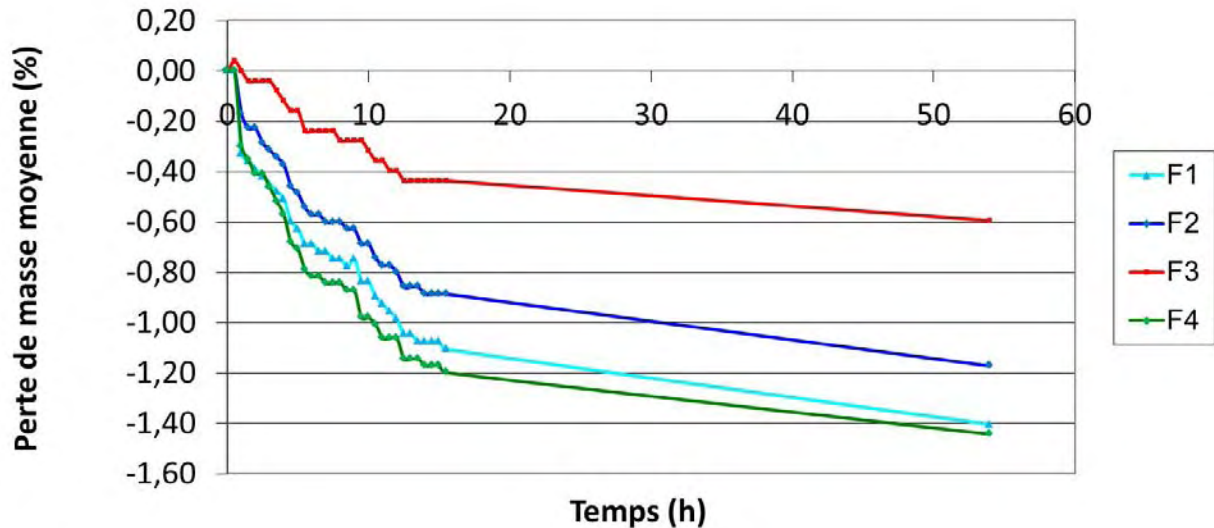


Figure 2.9 : Cinétique de séchage après les essais d'absorption d'eau par capillarité. Moyenne calculée sur 3 éprouvettes.

Les éprouvettes réalisées à partir des bétons les moins compacts présentent une cinétique de séchage plus rapide. La comparaison des figures 2.8 et 2.9 met en évidence une cinétique de sorption capillaire beaucoup plus rapide que la phase de séchage. Le traitement thermique semble ne pas avoir d'effets sensibles sur l'absorption d'eau mais davantage sur le séchage qui est plus rapide pour le béton traité thermiquement. Ces observations mettent en évidence une perméabilité plus importante pour le béton traité thermiquement que pour le béton témoin F2.

Ces résultats ont été obtenus sur des éprouvettes représentatives de celles utilisées dans les essais de durabilité. Le comportement hydrique des éprouvettes pendant les cycles d'humidification/séchage qui seront réalisés lors des essais de durabilité peut donc être évalué par ces essais de caractérisation. L'importance de l'état hydrique initial des éprouvettes sera discutée dans le chapitre 3. On note que l'aptitude à la rétention d'eau est plus grande pour la formulation la plus compacte, certainement due à une taille de pores plus faibles : c'est donc elle qui montrera la plus grande inertie hydrique devant les cycles.

2.4 Courbes de sorption et de désorption

Les propriétés hydriques des bétons peuvent être caractérisées par l'essai de sorption et de désorption. Il permet de déterminer le taux de saturation d'éprouvettes en béton en équilibre avec l'humidité relative environnante à température constante. L'essai consiste à placer des échantillons en béton à l'intérieur d'un dessiccateur dans lequel la température et l'humidité relative sont contrôlées jusqu'à atteindre l'équilibre hydrique. L'essai est répété pour différentes humidités relatives : la courbe de sorption est tracée pour des humidités relatives croissantes et la courbe de désorption pour des humidités relatives décroissantes. L'équilibre hydrique est considéré comme atteint lorsque l'échantillon atteint une masse constante, la variation de masse est alors inférieure à 0,05 % en 24 heures. Les dimensions d'échantillons doivent être suffisamment petites pour permettre d'atteindre l'équilibre en

quelques semaines, mais doivent être représentatives du matériau (figure 2.10). Pour chaque formulation les propriétés hydriques sont caractérisées au cœur et en surface.



Figure 2.10 : Essai de sorption/désorption : dessiccateur d'essai contenant 3 corps d'épreuve et des sels pour réguler l'humidité relative (à gauche), dimensions des éprouvettes testées (à droite).

Les sels utilisés pour contrôler l'humidité relative sont listés dans le tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Sels utilisés pour l'essai de sorption et de désorption à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Humidité relative à l'équilibre	Sels utilisés
45 %	Nitrite de potassium : KNO_2
52 %	Sodium hydrogènesulphate 1-hydrate : $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
65 %	Nitrite de sodium : NaNO_2
75 %	Chlorate de sodium : NaClO_3
80 %	Sulphate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$
90 %	Sulphate de zinc 7-hydraté : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
95 %	Di – sodium hydrogèno phosphate 12-hydraté : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
98 %	Sulphate de calcium 2-hydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les figures 2.11 à 2.14 présentent les résultats obtenus pour les 4 formulations.

Pour les bétons F1, F2 et F3 le comportement du béton en face fond de moule est peu différent du comportement au cœur du béton. Le béton correspondant à la formulation F4 présente des différences de propriétés hydriques plus marquées entre le cœur et la face en fond de moule dont l'origine pourrait résider dans la différence de distribution de la taille des pores entre le cœur et la surface du béton. La face en fond de moule, plus compacte,

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

présente a priori une porosité plus fine et un degré d'interconnexion des pores plus faible. Lorsque l'humidité relative augmente, des molécules d'eau s'adsorbent sur les parois des pores sous forme de couches. L'augmentation de l'épaisseur de ces couches conduit à une condensation capillaire de l'eau dans le réseau poreux. Le rayon des pores remplis d'eau à une température donnée en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant est donné par la loi de Kelvin-Laplace. Pour une humidité relative donnée, le taux de saturation est plus faible au niveau de la face en fond de moule car la dimension des pores est *a priori* plus faible. Ces hypothèses pourraient être confirmées par des essais au porosimétrie au mercure. Les essais de porosité accessible à l'eau et les essais thermogravimétriques confirment la porosité plus élevée au cœur qu'en face en fond de moule.

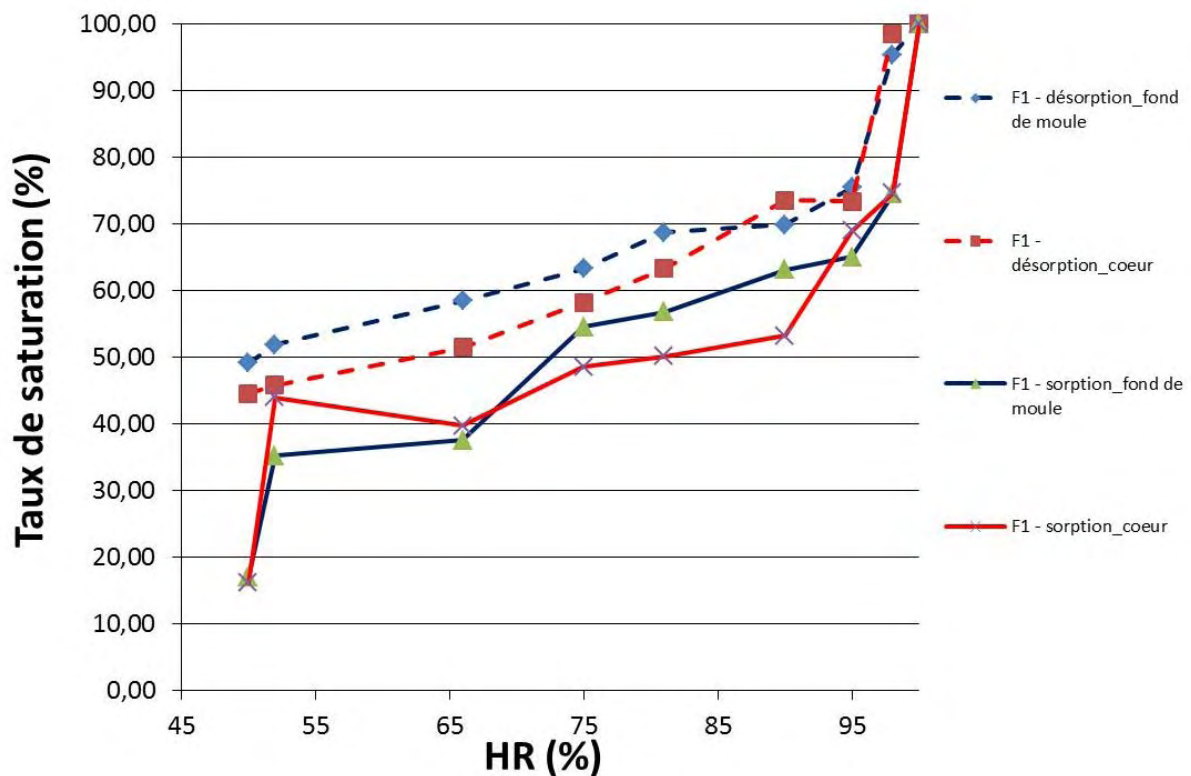


Figure 2.11 : Courbe d'adsorption – Formulation F1. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

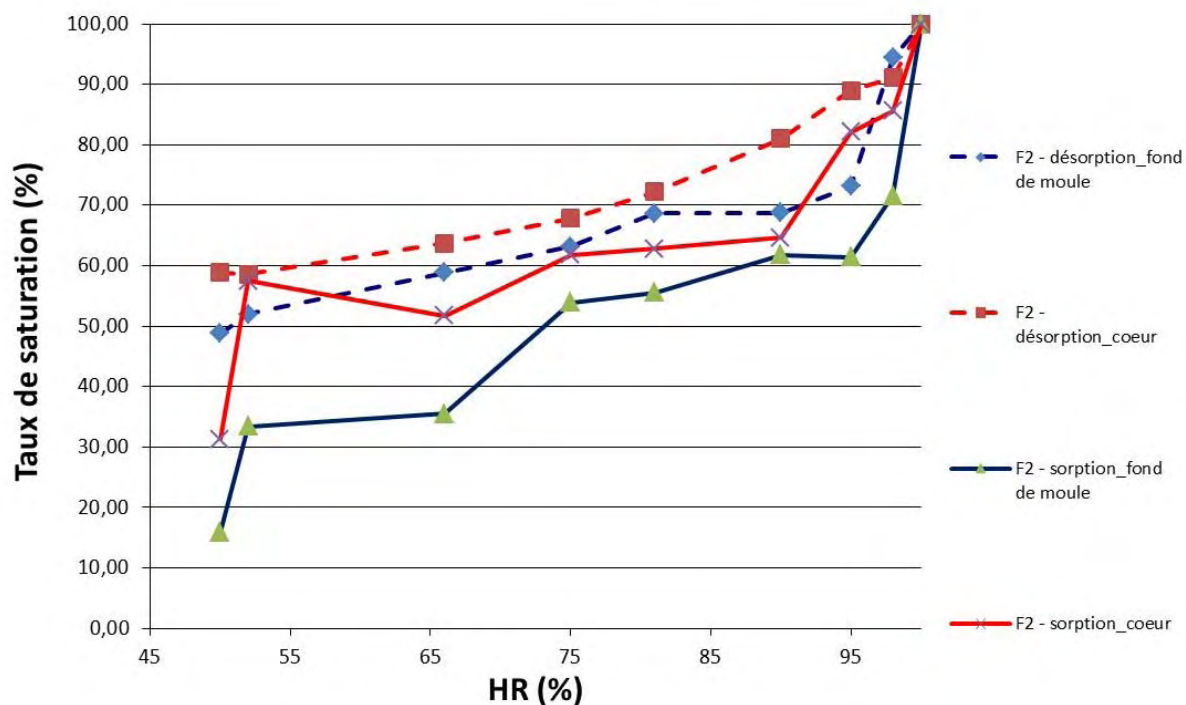


Figure 2.12 : Courbe d'adsorption – Formulation F2. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

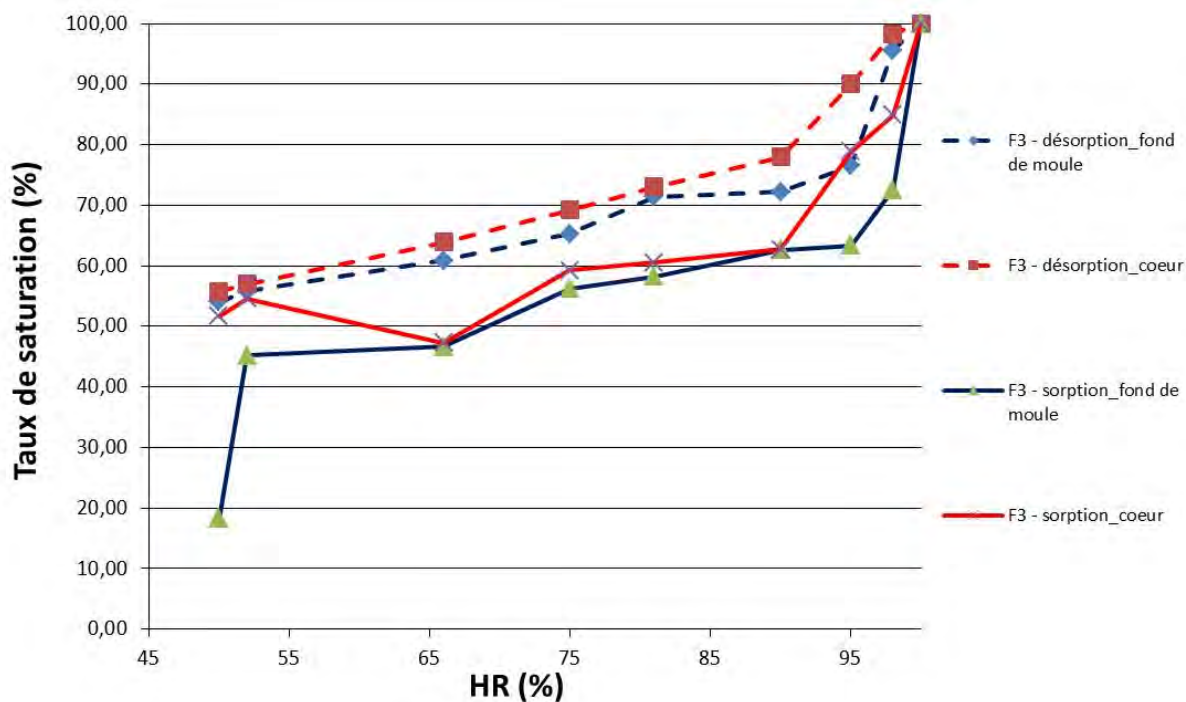


Figure 2.13 : Courbe d'adsorption – Formulation F3. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

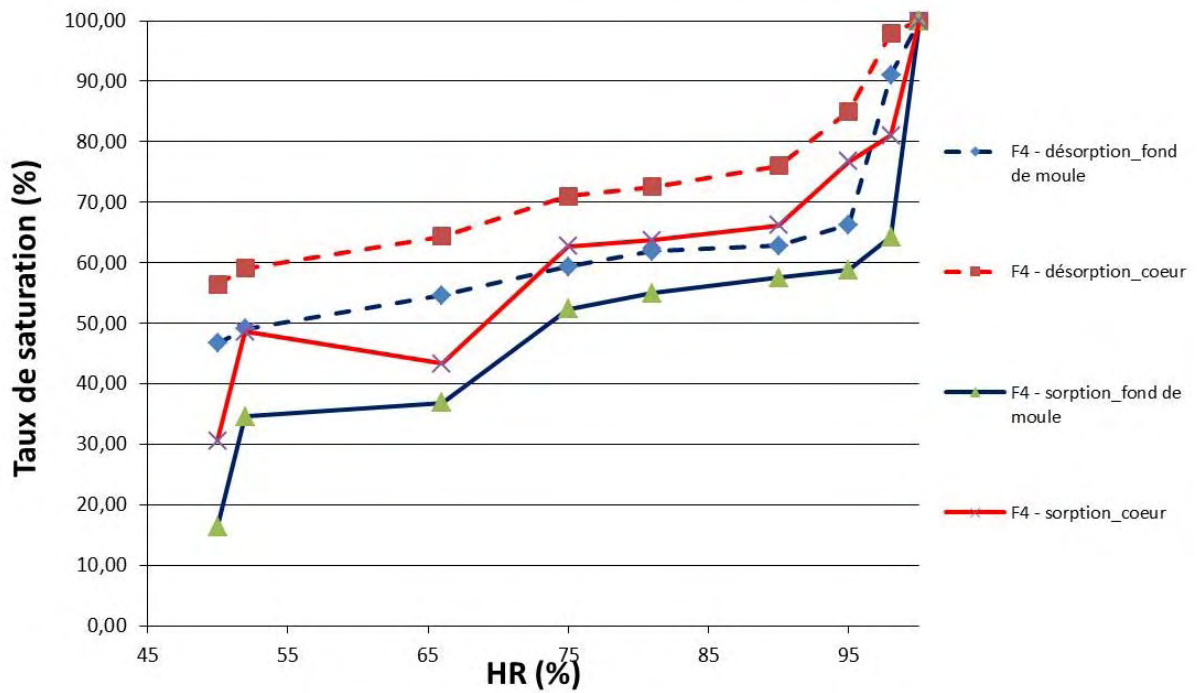


Figure 2.14 : Courbe d'adsorption – Formulation F4. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

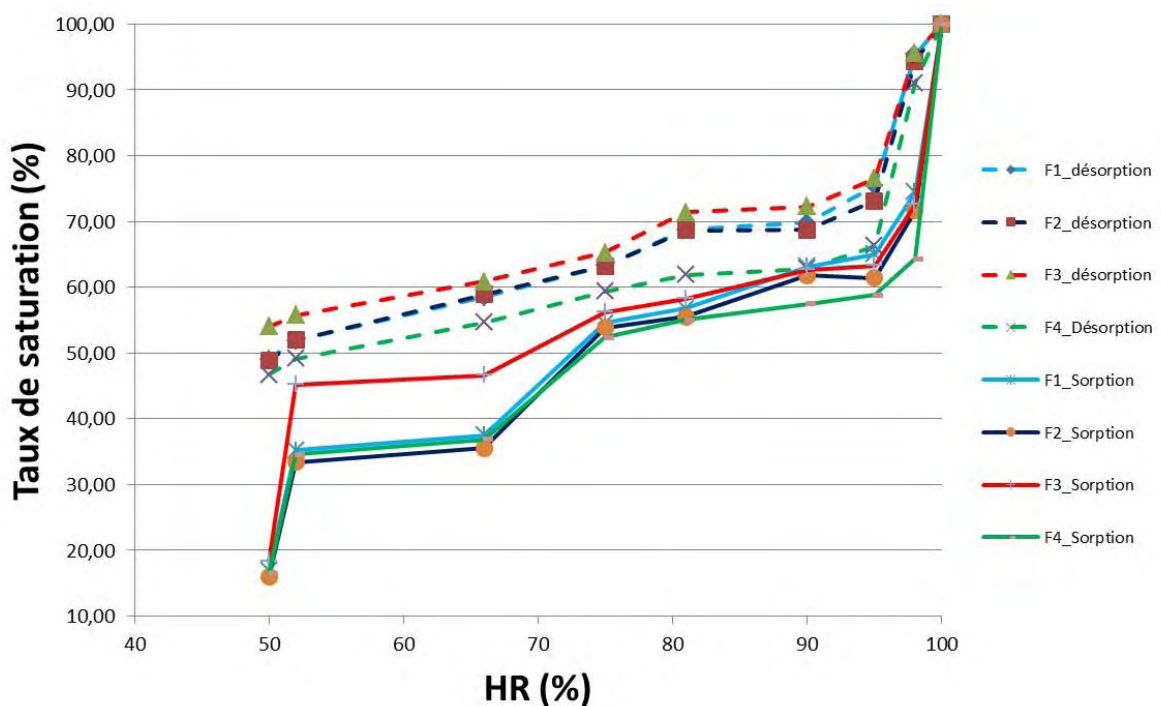


Figure 2.15 : Courbes d'adsorption des 4 compositions au niveau de la face en fond de moule. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

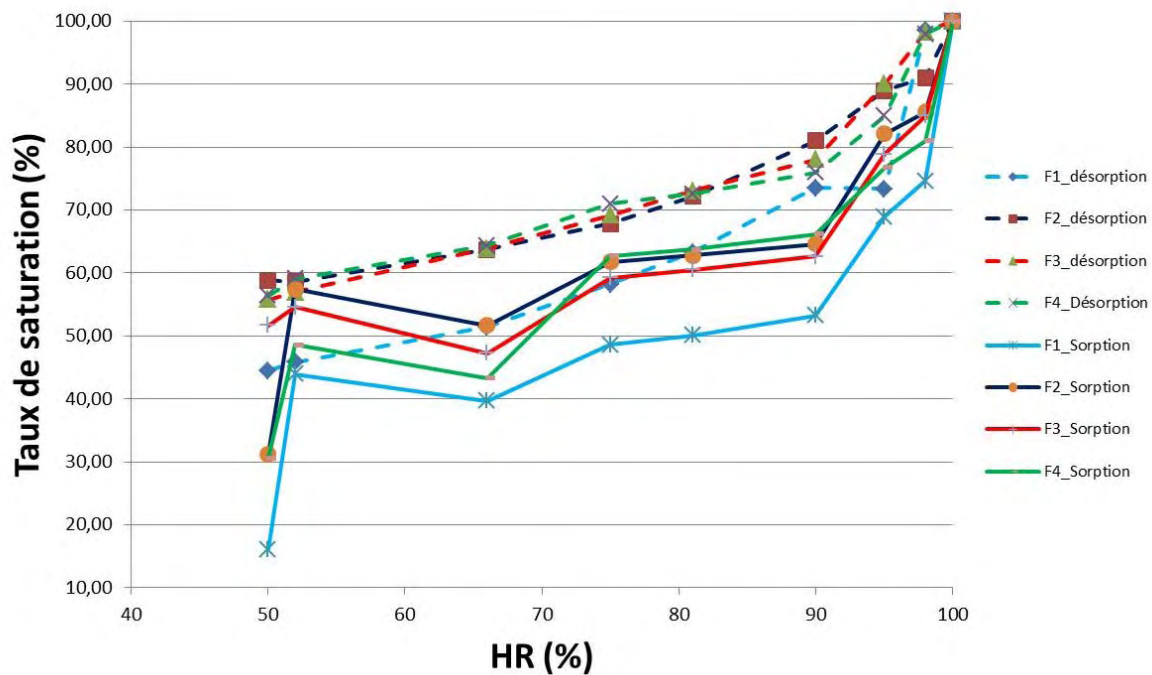


Figure 2.16 : Courbes d'adsorption des 4 compositions au cœur. Moyenne calculée sur 4 éprouvettes.

Les figures 2.15 et 2.16 permettent de comparer les 4 compositions au cœur du matériau et en face fond de moule.

Les isothermes de sorption et de désorption déterminés expérimentalement en face fond de moule mettent en valeur un comportement hydrique similaire pour les quatre formulations de béton. Au cœur, les propriétés hydriques du béton F1 diffèrent des autres compositions pour des humidités relatives intermédiaires. Néanmoins, la largeur des hystérésis semble identique pour les 4 bétons.

2.5 Perméabilités aux liquides et aux gaz

La perméabilité est une caractéristique fondamentale pour la prédiction de la durabilité des structures en béton soumises à un environnement favorisant la corrosion des armatures. Cette propriété entre dans la modélisation de la pénétration des agents agressifs à l'origine de la dépassement des armatures et des transferts hydriques qui conditionnent les transferts ioniques et gazeux.

La perméabilité peut être décrite par la loi de Darcy. L'application de cette loi suppose que le régime d'écoulement est laminaire et que le fluide utilisé ne réagit pas avec le matériau. Or l'eau, pourtant classiquement utilisée pour les mesures de perméabilité au liquide, peut réagir avec les anhydres et réhydrater le ciment n'ayant pas encore réagi. Ces réactions peuvent modifier localement les équilibres chimiques. Pour ces raisons, l'eau a été remplacée par l'éthanol pour les mesures de perméabilité aux liquides. Le régime permanent est également atteint plus rapidement avec l'éthanol qu'avec l'eau. Les mesures de perméabilité à l'éthanol ont été utilisées par de nombreux auteurs dont Ranaivomanana dans sa thèse de doctorat [RAI 10]. Ranaivomanana cite notamment les travaux de Loosveldt *et al.* qui trouvent un rapport variant de 4 à 69, entre la perméabilité mesurée à l'éthanol K_e

et celle mesurée à l'eau K_i [LOO 02]. Ils constatent également que les mesures à l'éthanol donnent des résultats très proches de celles au gaz K_g .

Dans le cadre de nos travaux, la perméabilité à l'éthanol a été utilisée. Le tableau 2.10 présente les résultats expérimentaux obtenus. Aucune valeur expérimentale n'a pu être obtenue pour les éprouvettes F1 et F2 en raison de quelques difficultés rencontrées lors des mesures. Les valeurs indiquées dans le tableau 2.10 pour ces deux bétons ont été estimées à partir des observations de Loosveldt *et al* et d'une corrélation entre la perméabilité à l'oxygène et les résistances mécaniques à la compression donnée par Torrent *et al* (figure 2.17).

Tableau 2.10 : Résultats expérimentaux des essais de perméabilité à l'éthanol. Résultat obtenu à partir d'une éprouvette. Les valeurs de perméabilité pour les bétons F1 et F2 ont été estimées à partir des résistances mécaniques, des résultats expérimentaux obtenus sur les bétons F3 et F4 et des données issues de [TOR 91]

	F1	F2	F3	F4
Perméabilité à l'éthanol ($\times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	-	-	4,7	7,9
Résistances mécaniques à la compression moyennes à 28 jours après cure humide (MPa)	43	46	59	38
Perméabilité à l'oxygène estimée à partir des résistances mécaniques et des données de Torrent <i>et al</i> ($\times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	4,8	3,7	1,5	6,0

Les données de Torrent *et al* représentées sur la figure 2.17 proviennent d'une large gamme de bétons fabriqués avec et sans ajouts minéraux. Les résultats expérimentaux obtenus sur les compositions F3 et F4 suivent les tendances de la figure 2.17. Les coefficients de perméabilité trouvés expérimentalement sont en moyenne 2 fois plus élevés que celles de Torrent pour une même résistance à la compression. En considérant une résistance à la compression de l'ordre de 43 MPa pour F1 et 46 MPa pour F2, on obtient des valeurs de perméabilité à l'oxygène de $5 \cdot 10^{-17}$ et $4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement.

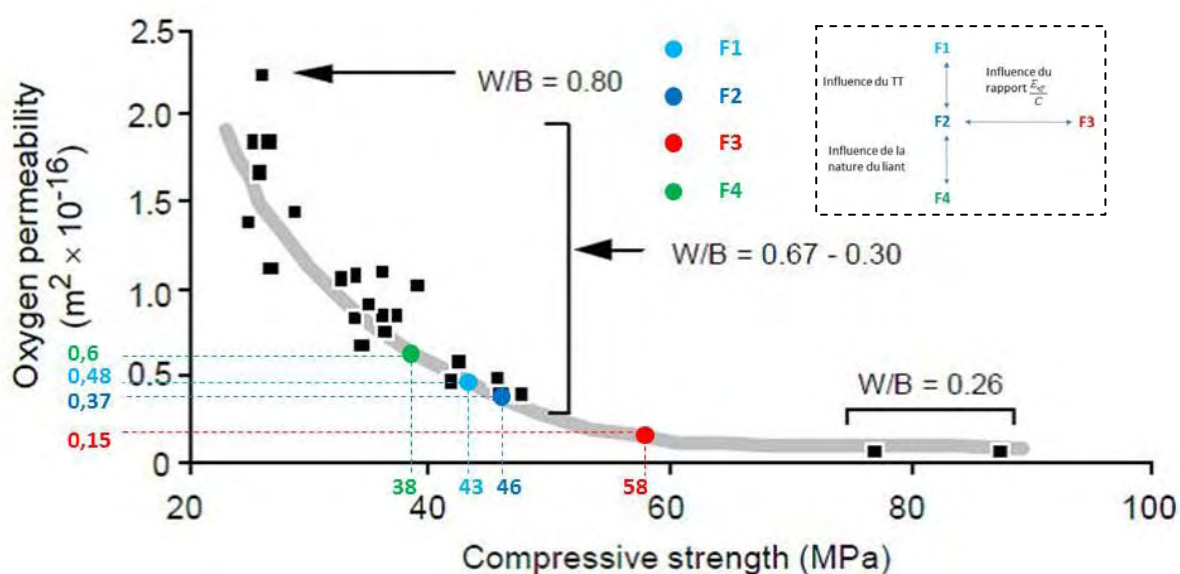


Figure 2.17 : Relation entre la perméabilité à l'oxygène et les résistances mécaniques [TOR 91].

2.6 Suivi de la perte de masse dans le temps

La cinétique de séchage des différents bétons a été appréciée par le suivi de la perte de masse de quelques éprouvettes cylindriques dont le pourtour et la surface ont été préalablement imperméabilisés pour favoriser un séchage de manière unidirectionnel. Seule la face en fond de moule a subi un séchage en conditions de laboratoires ($T = 20\text{ °C}$ et $H.R. = 50\%$). Les éprouvettes cylindriques ont été saturées en eau avant d'être placées sur un dispositif permettant de suivre en continue la masse des éprouvettes (figure 2.18).

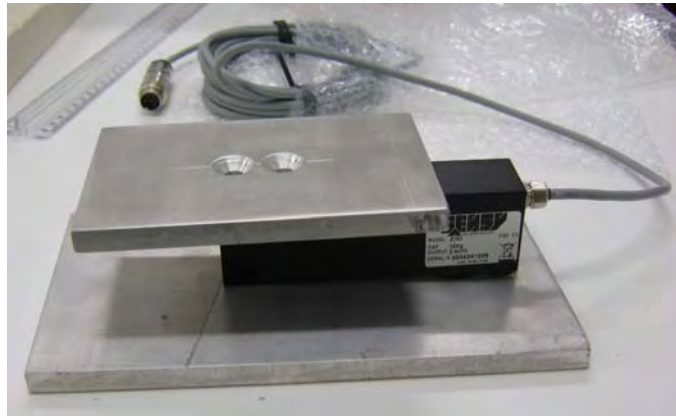


Figure 2.18 : Capteur de pesées utilisé pour suivre l'évolution de la masse des éprouvettes dans les essais de durabilité.

Les résultats expérimentaux de la perte de masse sont représentés sur la figure 2.19.

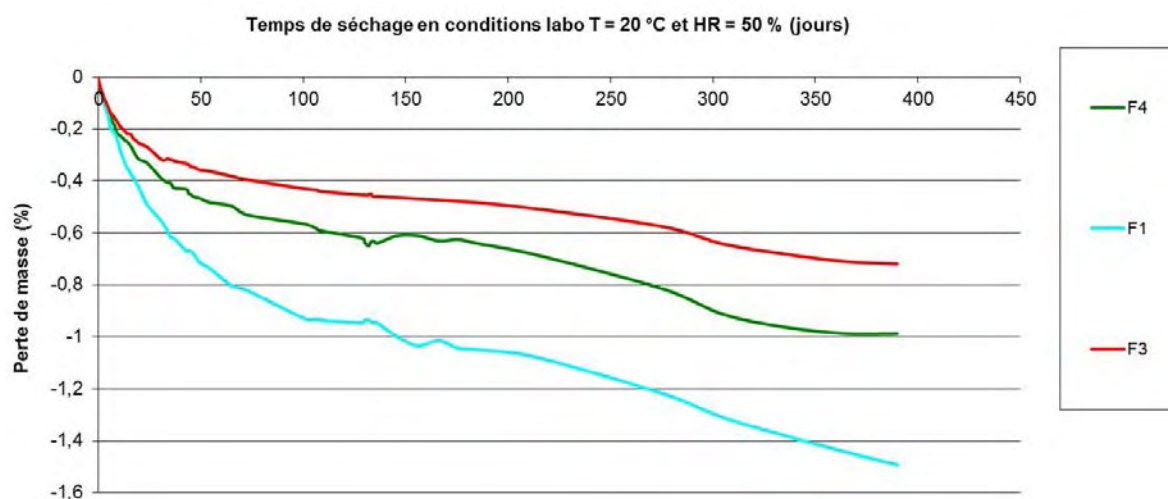


Figure 2.19 : Perte de masse enregistrée lors du séchage unidirectionnel d'une éprouvette cylindrique.

L'enregistrement de la perte de masse pendant 380 jours de séchage permet de quantifier la perméabilité en milieu non saturé. Seules 3 éprouvettes ont pu être suivies en continu

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

pendant plus d'un an car nous ne disposons que de trois capteurs de pesées. Les autres capteurs ont été utilisés pour les essais de durabilité décrits plus loin.

Les compositions F1 et F4, dont les rapports $\frac{E_{eff}}{L}$ sont les plus élevés, présentent une porosité accessible à l'eau plus importante. Cette porosité ouverte facilite le départ de l'eau contenu dans les pores lors de la phase de séchage. Les cinétiques de séchage des formulations F1 et F4 sont plus rapides que celle de F3.

2.7 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique consiste à enregistrer les pertes de masses d'un échantillon en béton soumis à une élévation de température, de 20 °C à plus de 1 000 °C. L'essai est réalisé sur un échantillon de béton préalablement séché à 80 °C, concassé puis broyé jusqu'à obtenir des particules fines de dimensions inférieures à 315 µm. La prise d'essai correspondant à 1 gramme de poudre est placée dans un creuset puis disposée dans l'analyseur. La vitesse de montée en température est réglée à 10 °C/minute.

L'interprétation du thermographe permet de relever les pertes de masse consécutives au départ de l'eau liée différents hydrates et celles dues au phénomène de décarbonatation ($CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$). La calcite peut provenir soit de la carbonatation des hydrates soit du calcaire introduit dans la composition du clinker ou par les granulats.

La perte de masse enregistrée entre 80 °C et 450 °C correspond au départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates tels que les C-S-H, les aluminates et l'ettringite. Selon certains auteurs, la décomposition de l'ettringite peut toutefois être observée dès 50 °C sur certains bétons [KLE 98, ZHO 01]

La perte de masse enregistrée entre 450 et 550 °C correspond à la déshydroxylation de la portlandite. La teneur massique en portlandite peut ainsi être calculée par la relation suivante :

$$\% m_{Ca(OH)_2} = \left| \Delta m_{450^\circ C \rightarrow 550^\circ C} \right| \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \quad (\text{Équation 2.1})$$

où $M_{Ca(OH)_2}$ représente la masse molaire de la portlandite et M_{H_2O} représente la masse molaire de l'eau.

La teneur massique en eau liée correspond à la perte de masse enregistrée entre 20 °C et 550 °C. Cette valeur est un bon indicateur du degré d'avancement de l'hydratation du ciment.

La perte de masse enregistrée entre 550 °C et 1 100 °C correspond à la décomposition de la calcite. La teneur massique en carbonate peut ainsi être calculée par la relation suivante :

$$\%m_{CaCO_3} = \left| \Delta m_{550^\circ C \rightarrow 1000^\circ C} \right| \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (\text{Équation 2.2})$$

où M_{CaCO_3} représente la masse molaire de la calcite et M_{CO_2} représente la masse molaire du dioxyde de carbone.

La perte au feu du béton correspond à la perte de masse enregistrée entre 20 °C et 975 °C. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à 45 jours et à 410 jours. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.11. Les courbes de perte de masse enregistrées lors des essais réalisés à 410 jours sont données en Annexe D.

La figure 2.20 permet de comparer les différences entre le cœur et la face en fond de moule sur des bétons âgés de 45 jours. On peut remarquer que la teneur massique en eau liée chimiquement aux hydrates et la teneur en portlandite sont plus importantes au cœur du béton qu'en surface. Ceci peut s'expliquer par une plus grande disponibilité de l'eau de gâchage au cœur du béton durant les premières semaines favorisant l'hydratation de la matrice cimentaire. En surface, un phénomène de dessiccation (évaporation de l'eau en surface du béton au contact d'un environnement dont l'humidité relative est inférieure à 100 %) se produit après la période de conservation des éprouvettes en conditions endogènes. L'eau libérée n'est plus disponible pour optimiser l'hydratation en surface.

Les teneurs en eau plus faibles au niveau de la face en fond de moule confirment également l'hypothèse selon laquelle le volume de pâte est plus faible sur cette face qu'au cœur du béton.

Tableau 2.11 : Résultats des analyses thermogravimétriques à 45 jours – comparaison entre la face en fond de moule et le cœur du béton

Age (jours)	F1		F2			F3		F4				
	45	410	45	410	45	410	45	410				
Partie testée	Face en fond de moule	Cœur du béton		Face en fond de moule	Cœur du béton		Face en fond de moule	Cœur du béton		Face en fond de moule	Cœur du béton	
Teneur en eau liée (%)	2,47	2,62	2,24	2,83	2,41	2,94	2,86	3,23	3,25	2,18	3,13	2,12
Teneur en carbonate (%)	6,68	5,89	8,18	6,91	5,50	10,59	2,59	2,41	4,45	3,84	2,36	3,61
Perte au feu (%)	5,41	5,20	5,84	5,87	4,83	7,59	4	4,30	5,21	3,87	4,17	3,71
Teneur en portlandite (%)	3,82	3,99	3,12	3,54	3,62	4,19	3,58	4,93	4,93	2,01	3,17	1,23

La teneur en carbonate élevée des bétons F1 et F2 s'explique par l'utilisation de fillers calcaires dans la composition de ces bétons.

La figure 2.21 permet de suivre l'évolution au cœur du matériau entre 45 jours et 410 jours. Après un an de conservation en conditions de laboratoire, la teneur en portlandite du béton F4 a fortement diminuée. Les réactions pouzzolaniques ont permis la formation d'hydrates de type C-S-H au détriment de la portlandite qui a réagi avec le laitier.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

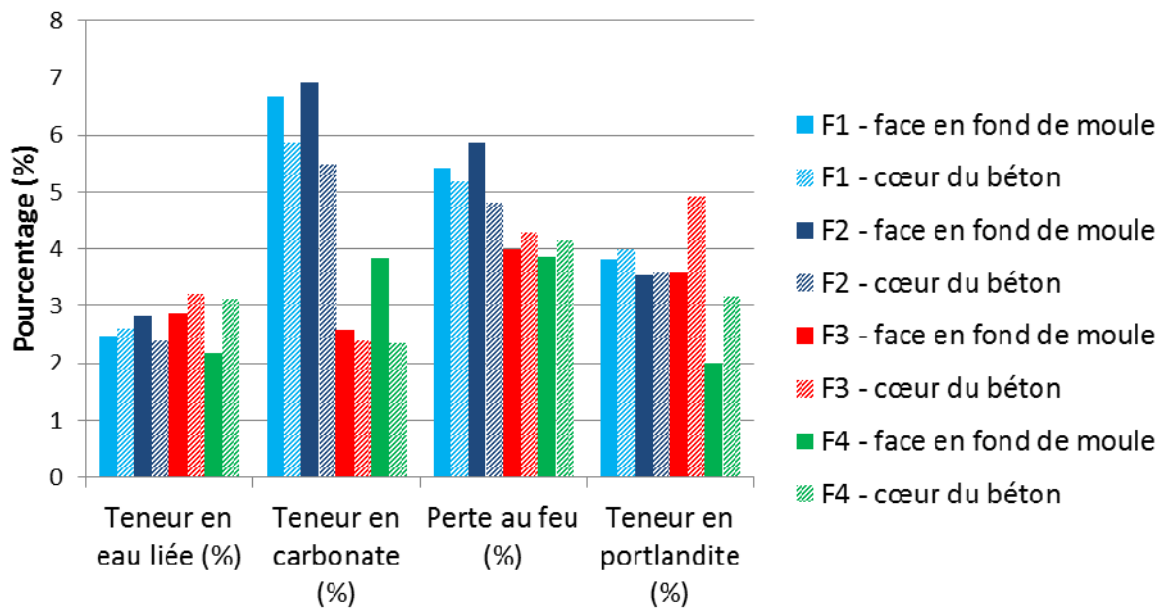


Figure 2.20 : Résultats des analyses thermogravimétriques à 45 jours – comparaison entre la face en fond de moule et le cœur du béton.

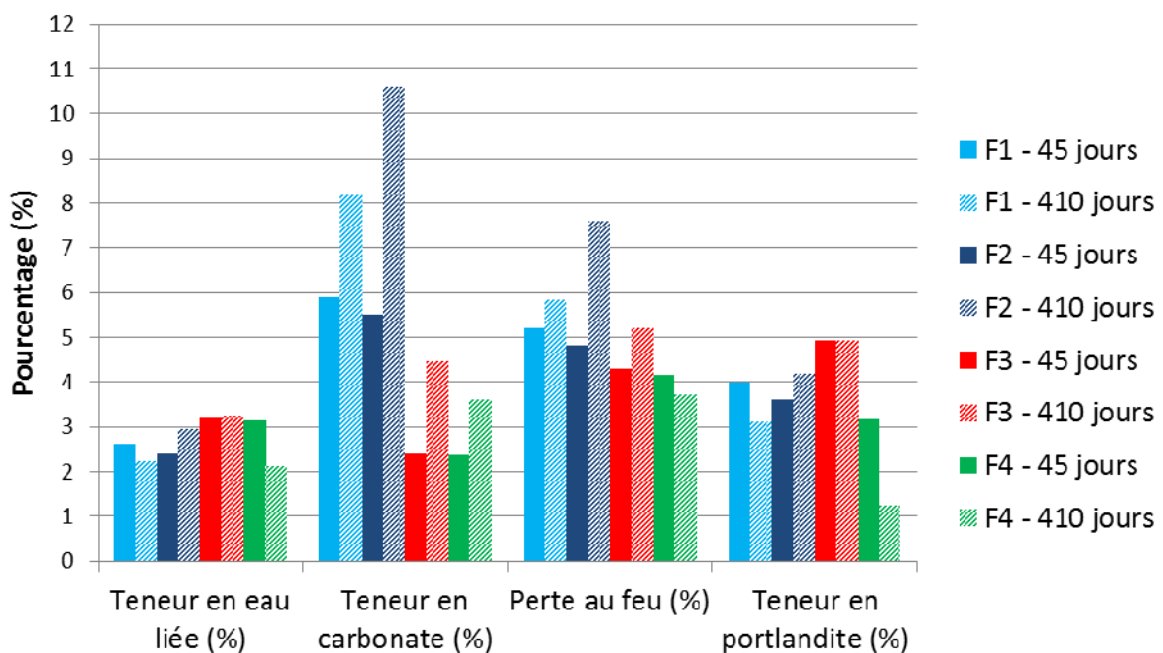


Figure 2.21 : Résultats des analyses thermogravimétriques au cœur du béton – comparaison des résultats à 45 et 410 jours.

2.8 Migration des ions chlorure sous champs électrique

La pénétration des ions chlorure est un des principaux phénomènes responsables de la corrosion des armatures et de la dégradation des structures en béton armé. L'essai accéléré permet d'évaluer la résistance des bétons à la migration des ions chlorure, et donc les risques vis-à-vis du phénomène de corrosion des armatures métalliques. Une cellule d'essai se compose de deux compartiments séparés par une éprouvette cylindrique. En amont, le béton est en contact avec une solution contenant des chlorures à une concentration C_0 . La solution du compartiment aval est exempte de chlorures au démarrage de l'essai. Un champ électrique est appliqué entre les deux compartiments afin de forcer la migration des ions chlorure du compartiment amont vers le compartiment aval (figure 2.22).

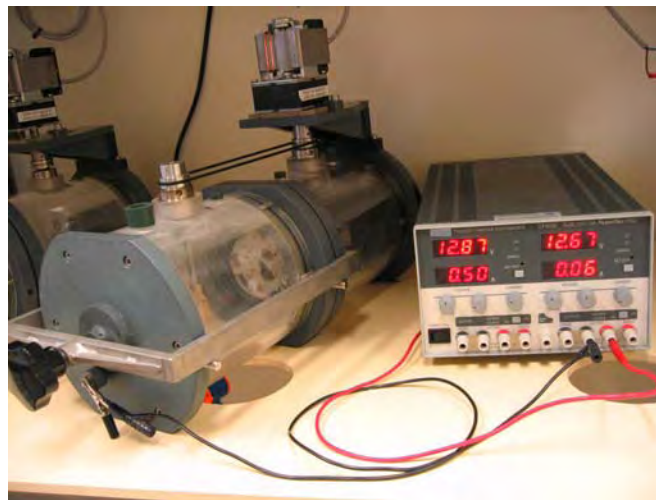


Figure 2.22 : Cellule utilisée pour l'essai de migration des ions chlorure sous champs électrique.

L'essai de migration des ions chlorure sous champs électrique permet de déterminer le coefficient apparent ou effectif des chlorures selon que l'essai est réalisé en régime transitoire ou en régime stationnaire. Le coefficient de diffusion a été déterminé conformément au mode opératoire recommandé par GranDuBé (avril 2007) AFGC – RGPU – Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées « Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire » [GRA 07].

En régime transitoire, l'essai permet de mesurer un coefficient global qui prend en compte les interactions physico-chimiques entre les ions chlorure et la matrice cimentaire. L'essai consiste à mesurer la profondeur moyenne de pénétration des chlorures dans le corps d'épreuve, détectable par pulvérisation d'une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$.

En régime stationnaire, l'essai permet de mesurer le flux de chlorures libres et ne prend pas en compte les interactions avec la matrice cimentaire. L'augmentation de la concentration en chlorure dans le compartiment aval est mesurée périodiquement ce qui permet d'accéder au coefficient de diffusion. C'est cette méthode qui a été utilisée dans le cadre de ces travaux.

En régime stationnaire, la diffusivité des chlorures s'exprime à partir de l'équation de NERNST-PLANCK :

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

$$D = \frac{JRTL}{\gamma ZF\Delta EC_0} \quad (\text{Équation 2.3})$$

où D est le coefficient de diffusion des ions chlorures en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, R est la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, J est le flux d'ions chlorures à travers la surface de l'éprouvette en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, T est la température 298 K, L est l'épaisseur de l'échantillon en m, Z est la valence de l'ion chlore (1), F est la constante de Faraday $96487 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, γ est le coefficient d'activité des ions chlorure égal à 0,681 pour NaCl 0,5 M, ΔE est la tension aux bornes du béton en Volts et C_0 est la concentration en chlorures du compartiment amont en mol.m^{-3} .

Le flux J est obtenu à partir de la relation suivante :

$$J = V \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (\text{Équation 2.4})$$

où V est le volume du compartiment aval en litre, A est la section de l'échantillon en m^2 , $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ est la pente de la droite représentant l'évolution de la concentration en ions chlorure dans le compartiment aval en fonction du temps.

Les résultats sont synthétisés dans le tableau 2.12. Les valeurs sont exprimées à $0,1 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ près.

Tableau 2.12 : Résultats expérimentaux de détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorure en régime permanent. Résultat obtenu à partir d'une éprouvette

	F1	F2	F3	F4
$D_{\text{eff}}(\text{Cl}^-) (\times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	1,2	1,2	0,7	1,6

Les résultats mettent en évidence un coefficient de diffusion des ions chlorure plus important pour les compositions dont la matrice cimentaire est la moins compacte et la plus poreuse. Le coefficient de diffusion effectif mesuré correspond à un flux de chlorures libres. Cet essai ne prend pas en compte les interactions des chlorures avec la matrice cimentaire et ne permet donc pas de prendre en compte l'influence positive du laitier de haut fourneau contenu dans la formulation F4 (fixation des chlorures plus importante et diminution du coefficient de diffusion dans le temps). Cet aspect sera traité expérimentalement dans l'exploitation des dosages en chlorures libres et liés à l'issue des essais de durabilité.

3. Campagne d'essais de durabilité

Les essais de caractérisation ont pour but de déterminer les propriétés fondamentales pour la modélisation du comportement des bétons vis-à-vis des transferts hydriques et des espèces agressives extérieures.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Les essais de durabilité ont pour objectifs d'étudier le comportement des différents bétons dans des environnements agressifs vis-à-vis des armatures et dans des conditions hydriques variables.

Le plan expérimental mis en place permet non seulement d'acquérir des informations sur la durabilité des matériaux, mais également sur le comportement électrochimique des armatures vis-à-vis du phénomène de corrosion. Les résultats expérimentaux permettront d'alimenter et de valider le modèle développé au chapitre 3.

Cinq essais sont utilisés pour caractériser le comportement des 4 compositions de béton :

- essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques constantes ;
- essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques ;
- essai de diffusion naturelle des ions chlorure en milieu saturé ;
- essai de pénétration des ions chlorure en conditions hydriques cycliques ;
- couplage d'un essai de carbonatation accélérée et d'un essai de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques.

Au total, une centaine d'éprouvettes en béton a été suivie durant cette campagne d'essais. Il a donc été nécessaire de mettre au point de nouveaux essais permettant d'intégrer simultanément ou non :

- la carbonatation accélérée ;
- une attaque par les ions chlorure ;
- une alternance de cycles humidification/séchage de la surface en béton ;
- un suivi continu de la masse des éprouvettes testées ;
- un suivi électrochimique continu du comportement des armatures pour détecter avec précision la dépassivation des aciers.

Dans ce paragraphe, les conditions d'essais et les principaux résultats sont discutés. Au préalable, il est nécessaire de décrire les moyens mis en œuvre pour suivre l'état électrochimique des armatures.

3.1 Suivi de la corrosion des armatures

3.1.1 Les méthodes de diagnostic de la corrosion

Il existe plusieurs techniques non destructives ou partiellement destructives pour évaluer l'état de corrosion des armatures des structures en béton armé ou l'état de dégradation mécanique qui en découle comme la fissuration, telles que :

- les inspections visuelles ;
- les mesures de potentiel en circuit ouvert ;
- les mesures de potentiel de surface ;
- les mesures de résistivité ;
- les mesures de résistances de polarisation linéaire ;
- les mesures des coefficients de Tafel ;
- la méthode d'impulsions galvanostatiques en régime transitoire ;
- les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- les analyses d'harmonique ;
- les mesures de bruit de fond électrochimique ;
- l'utilisation de capteurs de corrosion intégrés.

Les techniques électrochimiques sont très utilisées tant sur site qu'en laboratoire car elles permettent de fournir des informations de l'état des armatures à un instant donné.

Pour suivre le comportement électrochimique des armatures tout au long des essais de durabilité, l'évolution du potentiel d'armature a été mesurée en continu et de manière automatique.

En complément, quelques mesures de résistances de polarisation permettent d'approcher la cinétique de corrosion lorsque celle-ci est supposée active.

3.1.2 La détection de la corrosion : méthode des potentiels d'électrode

La mesure de potentiel de corrosion (ou potentiel d'électrode) est une technique de mesure non destructive largement utilisée en génie civil pour estimer l'état de corrosion des structures en béton armé. Elle fait l'objet de recommandations publiées par l'ASTM (C876-91) et RILEM TC154-EMC.

Le potentiel d'électrode résulte de l'équilibre entre une réaction d'oxydation à l'anode (la dissolution du métal) et une réduction à la cathode (le plus souvent du dioxygène) à l'origine de la formation d'ions OH^- [RAH 05]. Le béton d'enrobage, qui fait le lien entre les zones cathodiques et anodiques, possède une résistance électrique assez élevée ce qui explique la différence de potentiel entre la zone cathodique et la zone anodique.

Les résultats des mesures de potentiel se présentent classiquement sous la forme d'une carte sur laquelle apparaissent des courbes équipotentiels. Même si on ne peut directement relier le potentiel d'électrode à un état de conservation des armatures, on peut estimer les zones les plus corrodées. En effet, les potentiels les plus négatifs correspondent aux armatures rouillées. Ainsi, sur la carte représentant la surface d'armature étudiée, on retrouve 3 classes de valeurs de potentiel E_c mesurées par rapport à une électrode de référence externe de type Cu - CuSO_4 (ESC).

Ces classes sont définies dans la norme ASTM C876 :

- Classe R : $E_c < -350 \text{ mV}_{\text{ESC}}$;
- Classe M : $-350 \text{ mV}_{\text{ESC}} \leq E_c < -200 \text{ mV}_{\text{ESC}}$;
- Classe S : $E_c \geq -200 \text{ mV}_{\text{ESC}}$.

La classe R indique une probabilité de corrosion de l'ordre de 90 % alors que la classe S indique une probabilité de corrosion de 10 %. Si on considère la classe M, la corrosion est incertaine. Cette méthode fait l'objet de recommandations RILEM [RIL 03] et ne s'applique qu'aux aciers au carbone, non alliés et non revêtus. Le béton ne doit pas être totalement immergé. Dans le cas contraire un montage spécifique doit être utilisé [RAH 01].

Selon la norme ASTM C876-91, la valeur seuil de potentiel de -276 mV par rapport à une électrode au calomel saturé indique la phase d'initiation de la corrosion. Ce critère est très utilisé aussi bien en laboratoire qu'in-situ car il est très simple d'utilisation. Cependant, la résistance du béton, la présence d'humidité et la quantité d'oxygène disponible sont autant de paramètres qui peuvent influencer cette mesure et ainsi rendre délicate l'interprétation des résultats. De plus, les travaux de Bouteiller *et al* [BOU 12] ont confirmé que l'état de corrosion des armatures incorporées dans des bétons réalisés à partir de laitier de haut fourneau ne devrait pas être caractérisé en utilisant la norme ASTM et les recommandations RILEM car le potentiel d'armature atteint des valeurs très négatives, probablement dû à l'action réducteur des sulfures S^{2-} contenues dans l'addition et non au phénomène de corrosion [JAR 95]. Dans les présents travaux, le suivi électrochimique du comportement des armatures est réalisé en continu et par rapport à une électrode de référence interne ce qui permet de s'affranchir des effets liés à la solution interstitielle, les deux armatures étant immergées dans le même milieu. La mise en place des électrodes est détaillée plus loin dans ce chapitre. L'électrode de référence choisie est un fil en titane activé de diamètre égal à 3 mm.

Les potentiels d'armatures sont mesurés en continu et transférés vers un appareil d'acquisition automatique avec multimètre intégré de type AGILENT 34972A Data Acquisition permettant d'enregistrer jusqu'à 60 potentiels simultanément (figure 2.23). La résistance élevée du système d'acquisition permet de mesurer le potentiel sans perturber l'état des armatures. Le suivi des potentiels est donc réalisé en conditions non destructives.



Figure 2.23 : Instrument d'acquisition automatique de potentiels d'armatures avec multimètre intégré de type AGILENT 34972A Data Acquisition.

La mémoire interne de l'appareil d'acquisition permet d'enregistrer une mesure des 60 potentiels toutes les 30 minutes et d'extraire les données toutes les deux semaines (figure 2.23).

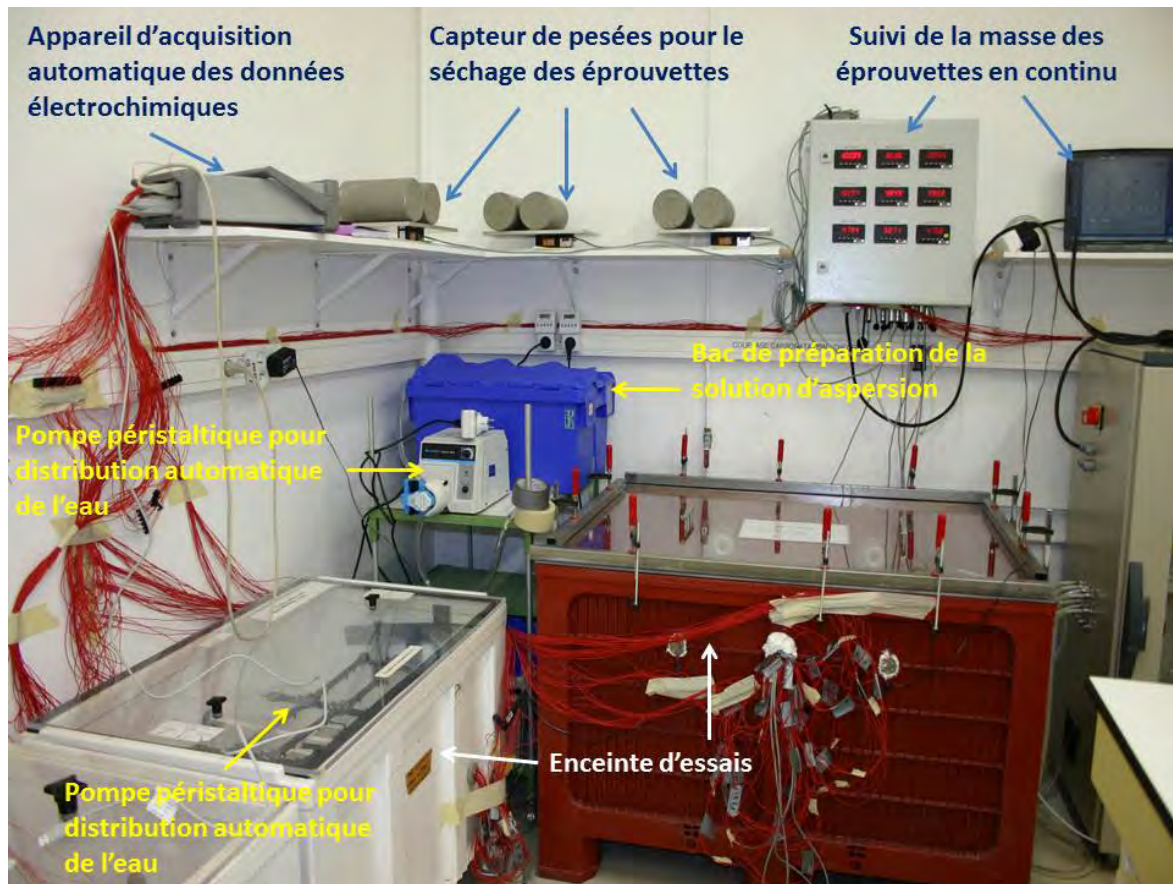


Figure 2.24 : Illustration du montage complet CERIB : suivi du comportement des armatures, et de la masse des éprouvettes dans le temps.

L'exploitation du suivi des potentiels permet d'évaluer la possibilité d'initiation de la corrosion et le moment où cette réaction se produit. Ces résultats nous permettront de déterminer pour chaque béton un temps critique de dépassivation t_{crit} à partir duquel l'initiation de la corrosion est la plus probable. La figure 2.24 illustre les différentes évolutions du potentiel d'armature [ANT 09] :

- **a** : le potentiel d'armature est constant, l'interface reste stable ;
- **b** : le potentiel d'armature décroît de manière continue, le matériau devient de moins en moins noble ; ceci peut être dû à une attaque continue du métal ;
- **c** : le potentiel croît, le matériau s'anoblit, il se passive ; ceci peut être dû à la formation de produits de corrosion en surface ;
- **d** : une phase de passivation du métal peut suivre une phase de corrosion ;
- **e** : l'interface, stable pendant une certaine durée, peut se modifier brusquement.

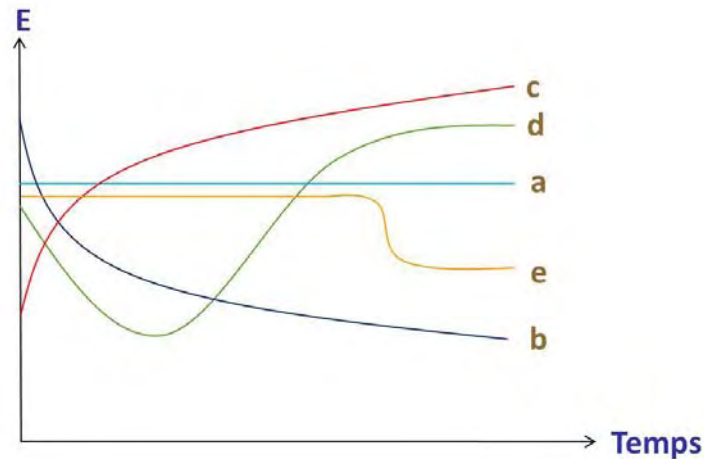


Figure 2.25 : Evolution théorique du potentiel d'armature [ANT 09].

3.1.3 La vitesse de corrosion : méthode de la résistance de polarisation

En général, les vitesses de corrosion sont évaluées à partir de mesures de résistance de polarisation. Cette technique nécessite de prendre en compte quelques hypothèses pour être utilisée :

- La corrosion est supposée uniforme ;
- Les dimensions de la contre-électrode doivent être égales aux dimensions de l'électrode de travail ;
- La surface de l'électrode de travail polarisée doit être parfaitement connue.

3.1.3.1 L'équipement de mesure

Un tel système de mesure quantitative de corrosion se compose généralement d'un potentiostat, d'une cellule, et d'un système d'acquisition (logiciel + PC). Un potentiostat est un appareil qui permet d'imposer et de contrôler une différence de potentiel entre une armature (dit électrode de travail) et une électrode de référence tout en mesurant le courant qui circule entre cette armature et une contre-électrode. Le principal avantage d'un tel système est de pouvoir contrôler le potentiel et mesurer le courant sans interférence avec d'autres réactions électrochimiques dans la cellule. La contre-électrode doit être un matériau conducteur et inerte. Dans le cadre de ces travaux, une armature en acier inoxydable a été utilisée comme contre-électrode et un fil en titane activé de 3 mm de diamètre a été utilisé comme électrode de référence (figure 2.2).

3.1.3.2 Le principe de la mesure

Le potentiel de corrosion E_{corr} , autrement appelé potentiel mixte ou potentiel en circuit ouvert et noté E_{OC} , est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, immergées dans une solution électrolytique. Sa valeur est déterminée par la somme des potentiels des demi-réactions du système électrochimique. Elle indique que le système de corrosion a atteint un état stable : c'est le point de départ de la mesure de corrosion. Rappelons que même lorsque la corrosion a lieu le courant global est nul par définition et $j_a = -j_c = j_{\text{corr}}$ et $j_a + j_c = 0$. Par convention j_{corr} est déterminé en correspondance avec E_{corr} .

L'essai de résistance de polarisation permet d'estimer le courant de corrosion, j_{corr} , exprimé en A.cm^{-2} . À noter qu'il ne faut pas confondre le courant I_{corr} (A) avec la densité de courant ou courant de corrosion j_{corr} (A.cm^{-2}) qui prend en compte la surface de polarisation de l'électrode de travail.

Pour cela, il faut préférablement mesurer le potentiel E_{OC} et vérifier que le système est stabilisé. On applique ensuite un potentiel $E_{\text{app}} = E_{\text{OC}} + \Delta E$ de -10 mV par rapport au potentiel de corrosion. Puis on fait évoluer le potentiel appliqué E_{app} de -10 mV à $+10$ mV par rapport à E_{corr} avec une vitesse assez faible (de l'ordre de $0,125 \text{ mV.s}^{-1}$) et on mesure le courant induit entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Pour ΔE de l'ordre de ± 5 à 10 mV par rapport à E_{corr} , la représentation de l'évolution de E en fonction de I (ou i) est une droite dont le coefficient directeur est la résistance R_p exprimé en Ω (ou $\Omega.\text{cm}^2$).

La résistance de polarisation peut être corrélée au courant de corrosion j_{corr} par l'équation de Stern-Geary [STE 57], [MAC 87], [KHA 04] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot j_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{j_{\text{corr}}} \quad (\text{Équation 2.5})$$

Dans cette équation, ΔE est la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel E_{corr} , β_a et β_c représentent respectivement les constantes de Tafel anodiques et cathodiques. B est une constante qui dépend du couple acier/béton. Dans la littérature, pour des mesures sur sites, on trouve en général une valeur de B de l'ordre de $0,026$ V pour un état actif de corrosion vis-à-vis des armatures et $0,052$ V pour un état passif de corrosion. R_p représente la résistance de polarisation et s'exprime en $\Omega.\text{cm}^2$.

Les mesures de résistance de polarisation permettent donc de calculer la densité de courant j_{corr} et d'estimer la vitesse de corrosion (chapitre 1).

Cette technique est la plus employée pour déterminer les vitesses de corrosion et possède plusieurs avantages :

- Une rapidité de mesure : la mesure de résistance de polarisation peut prendre seulement 5 minutes, dès que le potentiel en circuit ouvert est stabilisé ;
- Une interprétation facile : en général, la représentation de l'évolution de E en fonction de I est linéaire si on applique un potentiel de l'ordre de ± 10 mV par rapport à E_{corr} , ce qui facilite les calculs pour R_p ;

- Une technique non-destructive : en appliquant des potentiels très faibles par rapport à E_{corr} , l'intégrité du matériau est garantie.

Les mesures de résistance de polarisation ont été réalisées pour vérifier l'évolution des vitesses de corrosion, après dépassivation.

3.1.4 Préparation et mise en place des armatures et des électrodes

La mise en place des armatures a nécessité une attention particulière. Trois électrodes ont été utilisées pour les mesures électrochimiques : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. L'électrode de travail consiste en une armature en acier traditionnel telle que celle utilisée dans les produits classiques en béton armé. La contre-électrode doit être inerte vis-à-vis des agents agressifs : l'acier inoxydable a été utilisé dans le cadre de ces travaux. L'électrode de référence choisie est en titane activé. L'annexe B illustre toutes les étapes de préparation et de mise en place des électrodes. Les figures 2.2 et 2.26 schématisent la mise en place des électrodes dans les éprouvettes en béton.

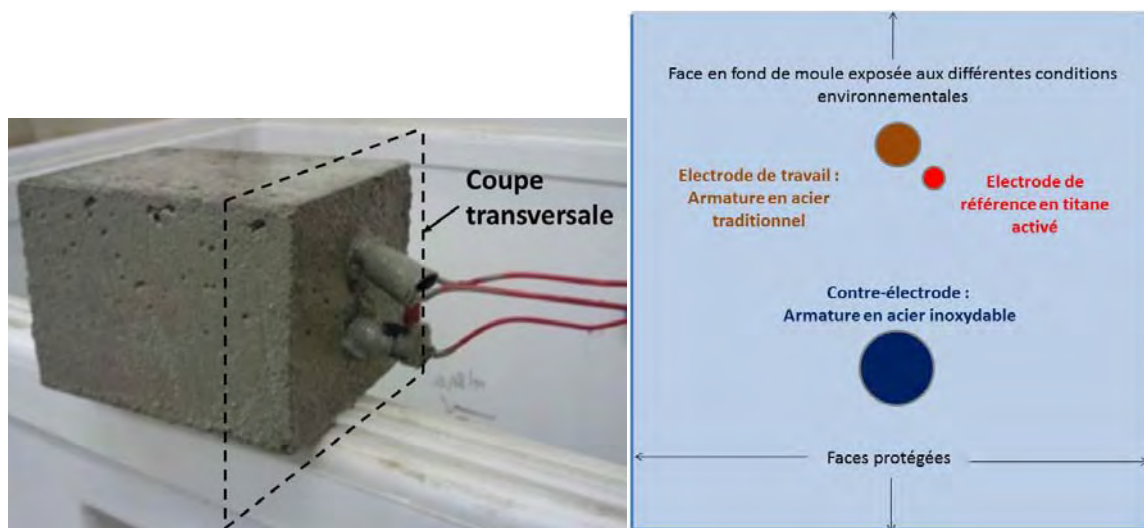


Figure 2.26 : Schéma d'une coupe transversale d'une éprouvette armée.

Pour chacune des 4 formulations, 25 éprouvettes prismatiques de dimensions 70 x 70 x 110 (mm³) ont été fabriquées dont 15 éprouvettes armées. Les corps d'épreuve non armés sont destinés à évaluer la profondeur de pénétration du dioxyde de carbone et des ions chlorure.

Cinq essais de durabilité ont été mis en place pour couvrir la plupart des environnements agressifs correspondant aux classes d'exposition XC, XD et XS décrites dans la norme NF EN 206-1.

Seules les faces en fond de moule sont testées. Une résine imperméable est appliquée sur les 5 autres faces pour ne considérer qu'un transfert unidirectionnel (figure 2.2 et 2.27). Quelques essais de durabilité font intervenir une alternance de cycles d'humidification et de séchage. Pour empêcher l'eau de contaminer les sels qui régulent l'humidité relative, placés au fond des enceintes d'essais, des bandes de caoutchouc cellulaire adhésives sont disposées sur le pourtour de l'éprouvette et maintiennent le surplus d'eau.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

En fin d'essai, les corps d'épreuve armés ont été fendus et l'épaisseur d'enrobage réelle a été déterminée (tableau 2.13) : cinq mesures ont été réalisées par éprouvette. Les résultats indiquent une bonne homogénéité des épaisseurs d'enrobage (coefficient de variation de l'ordre de 3 % en considérant l'ensemble des éprouvettes), supérieures à l'épaisseur visée initialement : l'épaisseur d'enrobage moyen est égale à 18,1 mm. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur d'enrobage considérée lors de la mise en place des armatures, avant le coulage du béton, est celle mesurée aux extrémités des armatures, c'est-à-dire en tenant compte de l'épaisseur de la résine thermo-rétractable.

Tableau 2.13 : Epaisseurs réelles d'enrobage des armatures. Moyenne calculée à partir de 5 mesures par éprouvette

Eprouvette	Moyenne (mm)	Eprouvette	Moyenne (mm)
F1-1	20,5	F3-1	15,7
F1-2	18,5	F3-2	18,2
F1-3	17,7	F3-3	17,7
F1-6	16,8	F3-6	18,1
F1-7	19,5	F3-7	15,1
F1-8	-	F3-8	18,0
F1-11	17,3	F3-11	17,3
F1-12	13,9	F3-12	18,1
F1-13	18,7	F3-13	18,5
F1-16	20,1	F3-16	17,8
F1-17	21,3	F3-17	15,8
F1-18	19,9	F3-18	17,4
F1-21	17,8	F3-21	19,7
F1-22	19,9	F3-22	18,2
F1-23	19,5	F3-23	14,6
F2-1	16,6	F4-1	20,0
F2-2	19,4	F4-2	17,9
F2-3	18,2	F4-3	17,6
F2-6	18,5	F4-6	19,2
F2-7	18,3	F4-7	18,1
F2-8	20,0	F4-8	17,7
F2-11	19,6	F4-11	17,2
F2-12	16,3	F4-12	18,5
F2-13	-	F4-13	15,9
F2-16	18,7	F4-16	19,3
F2-17	17,9	F4-17	16,8
F2-18	19,2	F4-18	18,4
F2-21	19,0	F4-21	-
F2-22	18,2	F4-22	17,8
F2-23	17,5	F4-23	19,9



Figure 2.27 : Exemple d'une éprouvette prismatique 70 x 70 x 110 (mm).

Les paragraphes suivants ont pour but de décrire les différents essais de durabilité et les principaux résultats expérimentaux obtenus.

3.2 Essai de carbonatation accélérée à humidité relative constante

3.2.1 Description de l'essai

La carbonatation est un phénomène naturel de dissolution du dioxyde de carbone de l'air (teneur d'environ 0,04 % dans l'air ambiant) dans la solution interstitielle des bétons suivi d'une réaction acide-base avec les composés basiques, tels que la portlandite, pour former des carbonates de calcium. Il en résulte une diminution du pH et à plus long terme une dépassivation des armatures.

A l'échelle du laboratoire, plusieurs essais de carbonatation accélérée ont été mis au point : les paramètres tels que l'humidité relative, le pré-conditionnement ou encore le taux de CO₂ dans les enceintes sont les principales différences entre ces essais. L'essai de carbonatation accélérée consiste à placer une éprouvette en béton dans une enceinte dont la teneur en dioxyde de carbone, l'humidité relative et la température sont contrôlées. Les conditions d'essai retenues sont résumées dans le tableau 2.14.

Tableau 2.14 : Résumé des conditions opératoires lors de l'essai de carbonatation accélérée à humidité relative constante

Pré-conditionnement	Mode opératoire décrit au paragraphe 1.3
Température (°C)	(20 ± 2) °C
Humidité relative (%)	(55 ± 5) %
Teneur en dioxyde de carbone (%)	(4 ± 1) %

Ces paramètres sont issus du projet de norme sur la carbonatation prCEN/TS 12390-12 (2010). Le pré-conditionnement est décrit au paragraphe 1.2 du présent chapitre.

Pour maintenir une hygrométrie relative de 55 ± 5 %, une solution saline à base de nitrate de magnésium (MgNO₃)₂ saturé est disposée au fond de l'enceinte de carbonatation. Afin

d'assurer le brassage de l'homogénéisation de l'atmosphère, deux ventilateurs sont disposés de part et d'autre du caisson (figure 2.28).

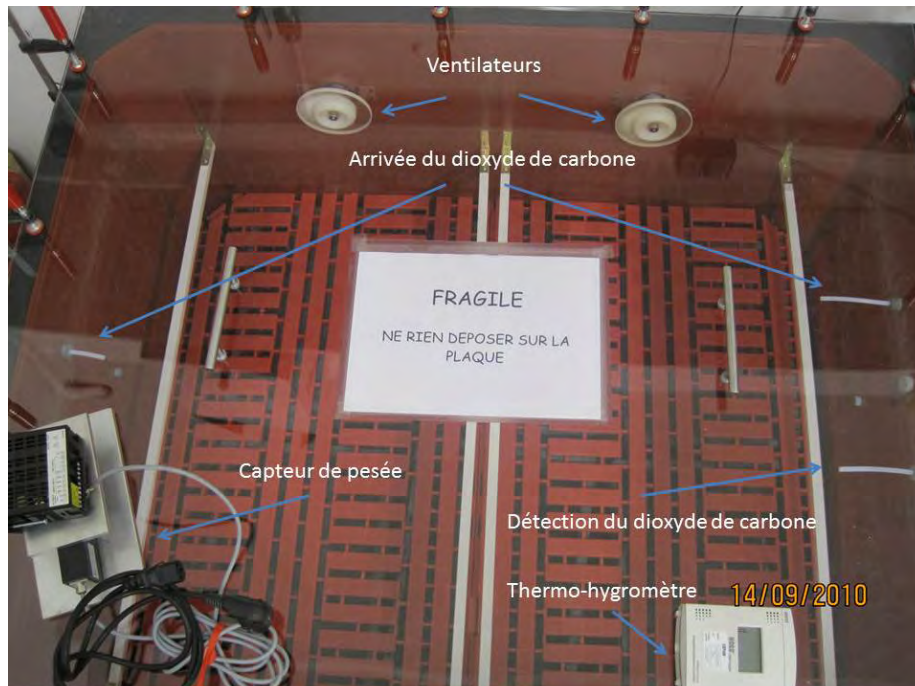


Figure 2.28 : Enceinte de carbonatation.

3.2.2 Résultats expérimentaux

Profondeur de carbonatation

Les mesures de l'épaisseur carbonatée sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur coloré de pH (figure 2.29). La phénolphtaléine est souvent utilisée comme indicateur coloré car sa zone de virage correspond à un virage situé à $\text{pH} = 9 (\pm 1 \text{ unité})$: une coloration rose indique une zone saine et une absence de virage indique une zone carbonatée. On mesure la distance entre la surface externe et le front de carbonatation. La profondeur de carbonatation correspond à la moyenne arithmétique de 5 mesures (tableau 2.15).

Tableau 2.15 : Profondeur de carbonatation mesurée expérimentalement par imprégnation de phénolphtaléine sur une cassure fraîche de béton. Résultat moyen calculé à partir de 10 mesures

Echéances (après démarrage de l'essai)	Profondeur de carbonatation mesurée (mm)			
	F1	F2	F3	F4
56 jours (1 344 heures)	20,9	21,2	12,6	29,3
250 jours (6 000 heures)	Entièrement carbonatée	35,5	28	Entièrement carbonatée

Après 56 jours d'essai, il semblerait que le front de carbonatation ait atteint l'armature située à environ 18 mm de la surface. Ces observations pourraient être confirmées par le suivi du potentiel d'armature. L'aspect des armatures est observé à la fin des essais.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

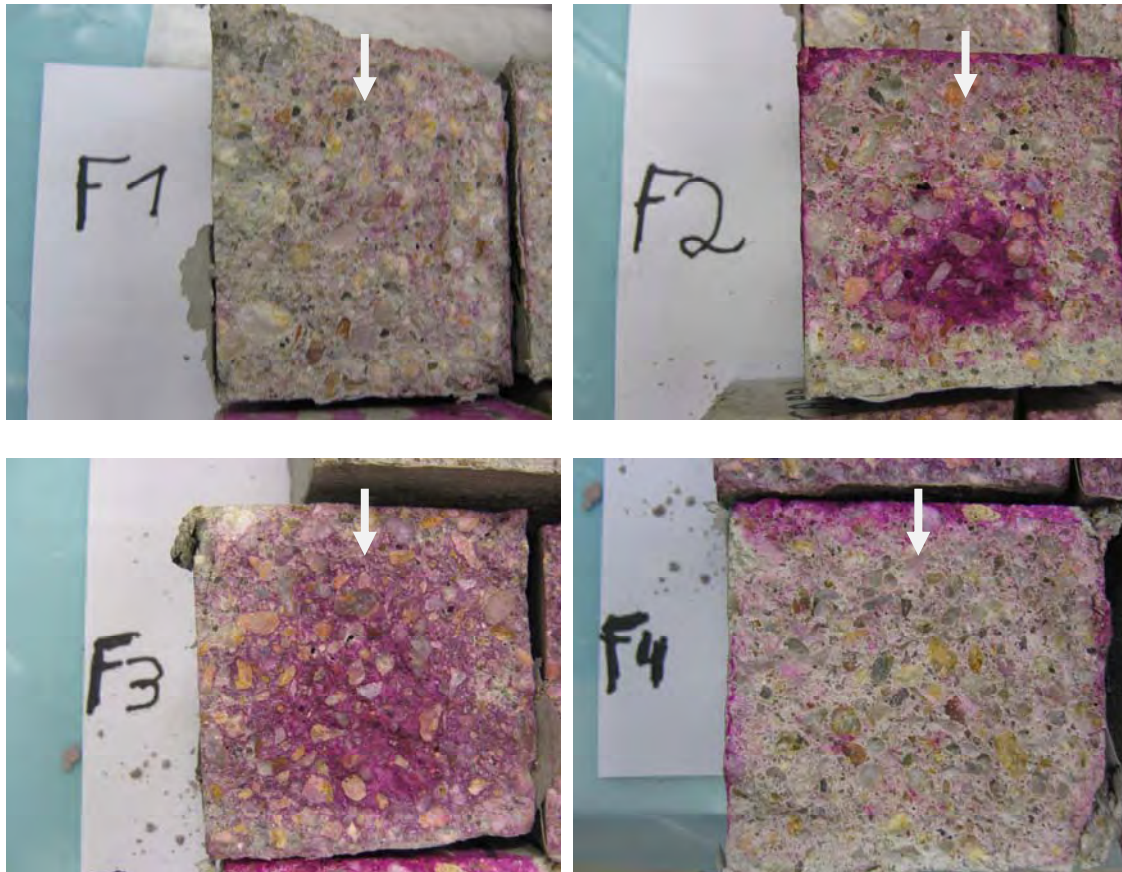


Figure 2.29 : Profondeur de carbonatation révélée par imprégnation de la phénolphtaléine après 200 jours d'essais. Les flèches blanches indiquent les côtés exposés aux environnements agressifs.

Suivi électrochimique des armatures

Le suivi électrochimique du potentiel des armatures permet d'évaluer la possibilité d'initiation de la corrosion (figure 2.30). L'évolution du potentiel d'armature peut être influencée par de nombreux facteurs tels que la concentration ionique, le taux de saturation, la température ou la carbonatation. Dans cet essai accéléré, la plupart de ces paramètres sont constants. Une chute brutale du potentiel pourrait donc être assimilée à une dépassivation ponctuelle de l'armature.

Les résultats présentés sur la figure 2.30 et dans le tableau 2.16 indiquent une dépassivation probable des armatures pour l'ensemble des compositions F1, F2, F3 et F4 avant les 56 jours d'essai. On rappelle que les formulations F1, F2 et F4 ont été conçues pour que la carbonatation arrive effectivement dans ce laps de temps (rapport $\frac{E_{eff}}{L} = 0,6$). Rappelons que même si les règles de dimensionnement actuelles conduisent à la réalisation de bétons proches de ceux-ci, ces résultats ont été obtenus par un essai accéléré, en maintenant une humidité relative optimale et en considérant une pression partielle de dioxyde de carbone 100 fois plus importante que dans l'atmosphère. De plus, ces règles de dimensionnement prévoient une durée d'utilisation de projet d'au moins 50 ans. L'avancée du front de

carbonatation jusqu'aux armatures ne constitue pas à lui-seul un critère final d'utilisation mais conduit à la seule dépassivation de l'armature.

La formulation F4 correspond à celle réalisée à partir de liant contenant un mélange de ciment (57 %) et de laitier de haut fourneau (43 %). Cette composition conduit à la formation d'une quantité de portlandite plus faible car elle est consommée par les réactions pouzzolaniques. Or, la portlandite joue un rôle le tampon en ralentissant la progression du CO₂. Les bétons réalisés à partir d'additions de type laitier de haut fourneau conduisent donc à des profondeurs de carbonatation plus importantes. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus (figure 2.30 et tableau 2.16).

La chute des potentiels des armatures des bétons F1 et F2 indiquent une probable dépassivation après environ un mois d'essais. Pour mémoire, ces bétons sont réalisés à partir de ciment de type CEM I avec des rapports $\frac{E_{eff}}{L}$ égaux à 0,6. Ces bétons présentent des coefficients d'absorption d'eau par capillarité, des porosités accessibles à l'eau et des coefficients de perméabilité à l'oxygène relativement élevés comparés aux propriétés des bétons F3. Ceci explique pourquoi les temps critiques de dépassivation de F1 et F2 sont inférieurs à F3.

L'évaluation expérimentale de la pénétration du dioxyde de carbone à 56 jours indique des profondeurs de carbonatations supérieures à l'épaisseur d'enrobage pour F1, F2 et F4. À long terme, la formulation F2 semble mieux se comporter vis-à-vis de la carbonatation que la formulation F1. Cette différence de comportement est probablement due au traitement thermique réalisée sur la formulation F1. Rappelons toutefois qu'à plus court terme et sur toute l'épaisseur d'enrobage, le traitement thermique ne semble pas altérer les performances des bétons vis-à-vis du phénomène de carbonatation.

Ceci est en accord avec les résultats électrochimiques présentés sur la figure 2.30. À 56 jours, la profondeur de carbonatation moyenne révélée par le front de coloration de phénolphtaléine est de l'ordre de 12,6 mm pour F3. Or, les mesures électrochimiques indiquent une probable dépassivation après 47 jours. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer cette faible différence :

- Le front de carbonatation mesurée est un front moyen. Le dioxyde de carbone a pu pénétrer jusqu'au droit de l'armature par un chemin préférentiel et conduire à une chute de pH localement et une dépassivation de l'armature ;
- L'éprouvette sur laquelle est mesuré le front de carbonatation n'est pas la même éprouvette que celle sur laquelle sont effectuées les mesures électrochimiques. Il faut considérer une certaine variabilité entre les différents corps d'épreuve dû à une variabilité du matériau. Cette variabilité est bien illustrée par les valeurs de t_{crit} assez différentes les unes des autres pour les 3 éprouvettes ;
- La maîtrise de l'épaisseur d'enrobage est délicate et il est important de considérer une certaine variabilité des enrobages d'une éprouvette à l'autre. La mise en place du béton a nécessité de vibrer les moules prismatiques. Les vibrations ont pu déplacer les supports en mousse de polyuréthane et modifier légèrement l'épaisseur d'enrobage (tableau 2.14).

Le montage expérimental permet de suivre la différence de potentiel entre l'armature et une électrode de référence interne et d'enregistrer une mesure toutes les 30 minutes. Les chutes de potentiel illustrées sur la figure 2.30 confirment l'intérêt d'acquérir des données à intervalle proche et régulier pour déterminer précisément une probable première dépassivation.

L'essai de carbonatation accélérée permet de valider la corrélation entre les profondeurs de carbonatation révélées par la phénolphaléine et les mesures électrochimiques.

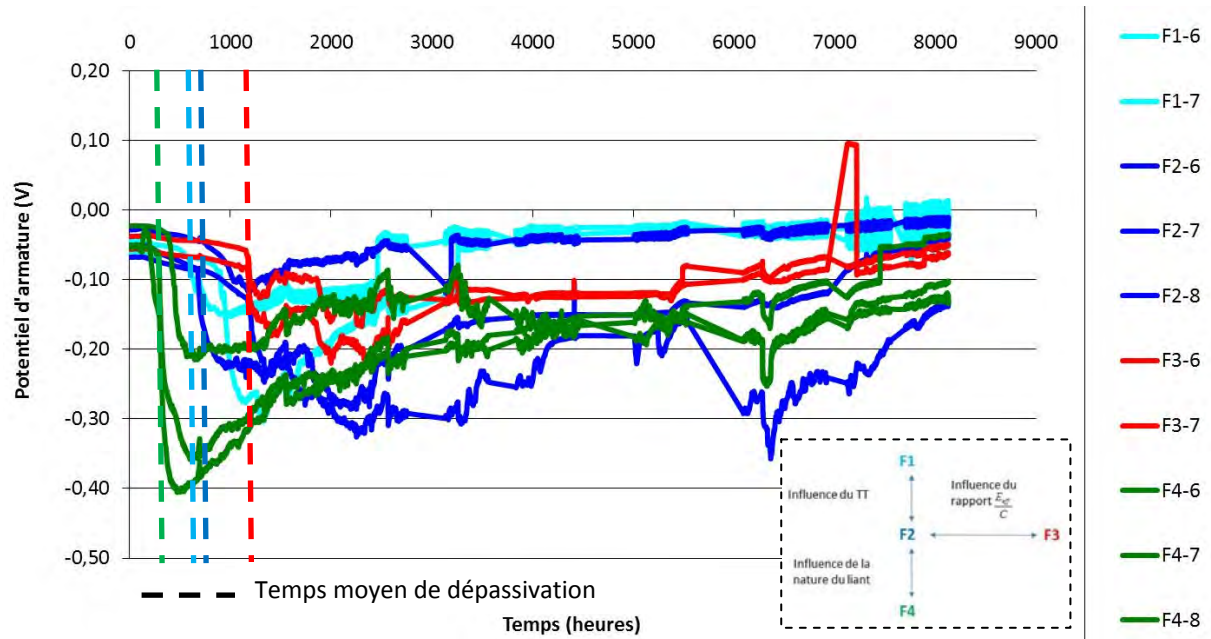


Figure 2.30 : Evolution du potentiel d'armature au cours de l'essai de carbonatation accélérée.

Les résultats présentés sur les figures 2.30, 2.39, 2.41, 2.44, 2.46 indiquent une évolution du potentiel d'armature monotone (croissante ou décroissante) sur 4 plages différentes :

- de 2 752 heures (115 jours) à 3 137 heures (131 jours) ;
- de 4 455 heures (186 jours) à 5 011 heures (209 jours) ;
- de 5 537 heures (231 jours) à 6 093 heures (254 jours) ;
- de 6 927 heures (288 jours) à 7 125 heures (297 jours).

Un dysfonctionnement ponctuel est à l'origine de ces évolutions. L'exploitation des résultats ne tient pas compte du comportement des armatures sur ces plages de mesures.

Tableau 2.16 : Temps critique de dépassivation moyen des armatures suite à la carbonatation du béton d'enrobage

Formulation	Eprouvettes	t_{crit} (heures)	t_{crit} moyen (heures)	t_{crit} moyen (jours)
F1	F1-6	925	736	30,7
	F1-7	547		
F2	F2-6	680	880,3	36,7
	F2-7	1 179		
	F2-8	782		
F3	F3-6	1 098	1 129	47
	F3-7	1 160		
F4	F4-6	190,5	287,7	12
	F4-7	287,1		
	F4-8	385,6		

Les temps critiques moyens de dépassivation paraissent cohérents au regard des formulations étudiées :

- les formulations les moins compactes (F1, F2 et F3) présentent une vitesse de carbonatation plus importante et les mesures électrochimiques indiquent une dépassivation plus rapide que dans le cas d'une formulation plus compacte telle que la composition F3 ;
- le temps critique de dépassivation pour la formulation F4 est plus faible que celui des compositions F1 et F2 : la substitution de 43 % de ciment par du laitier de haut fourneau conduit à une plus faible quantité de portlandite, consommée par les réactions pouzzolaniques. Or, la portlandite joue rôle tampon sur le pH de la solution interstitielle et contribue à freiner l'avancée du front de carbonatation.

Les conclusions des essais accélérés de carbonatation révèlent donc des résultats cohérents et permettent de valider le montage expérimental.

Aspects visuels des armatures

A la fin des essais accélérés de carbonatation, les éprouvettes armées sont fendues dans le sens longitudinal. L'état de surface des armatures (figures 2.31 à 2.34) est analysé. Quelques points de rouilles sont visibles au niveau des nervures de la plupart des armatures. Néanmoins, les observations suggèrent que la corrosion n'est pas à un stade avancé. Ceci peut-être expliqué par le taux d'humidité relative maintenu lors de l'essai : la propagation de la corrosion nécessite un taux de saturation du béton supérieur à 55 %.



Figure 2.31 : Etat de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée (F1-6 et F1-7).

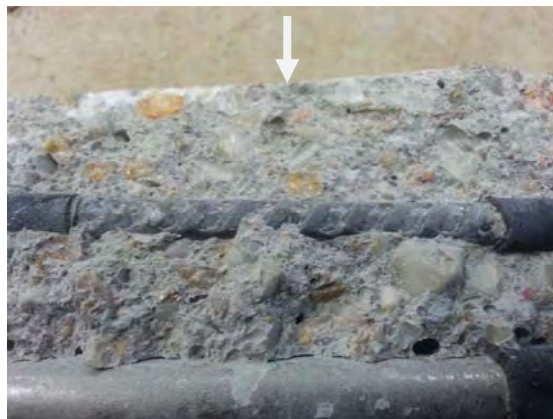


Figure 2.32 : Etat de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée (F2-6, F2-7 et F2-8).



Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

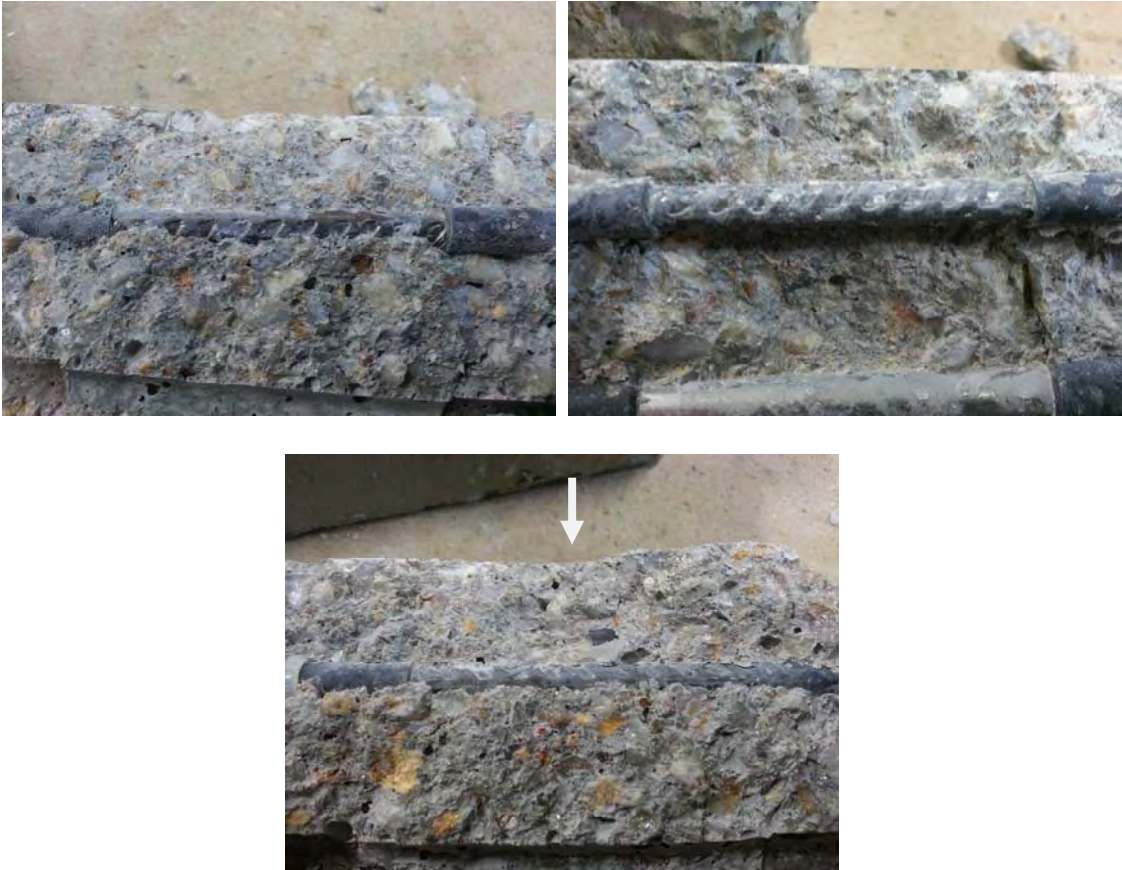


Figure 2.33 : Etat de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée (F3-6, F3-7 et F3-8).



Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques



Figure 2.34 : Etat de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée (F4-6, F4-7 et F4-8).

3.3 Essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques

3.3.1 Description de l'essai

Cet essai accéléré consiste à modifier les conditions hydriques sur la surface des échantillons en contact avec un environnement dont la teneur en dioxyde de carbone est maintenue à 4 %. L'apport d'eau est réalisé par l'intermédiaire de cycles d'aspersion et de séchage. Les phases d'humidification par aspersion sont réalisées aux échéances suivantes :

- 170 heures (7 jours) ;
- 670 heures (28 jours) ;
- 1 555 heures (65 jours) ;
- 2 370 heures (99 jours) ;
- 3 168 heures (132 jours).

Le système d'aspersion comporte une pompe péristaltique qui permet l'apport d'eau dans un réseau de distribution d'eau composé de tuyaux et de goutteurs d'un débit d'environ 2 l/heure. Ce système permet d'apporter de l'eau sur la surface des éprouvettes en maintenant les enceintes fermées. Deux goutteurs sont prévus par éprouvette pour permettre une aspersion homogène de la surface d'exposition.

Des essais préliminaires ont permis de dimensionner le système pour apporter en moyenne 25 ml d'eau à la surface des échantillons. Ce volume a été dimensionné pour éviter que l'eau ne stagne en surface des éprouvettes sur une hauteur de plus de 2 à 3 mm.

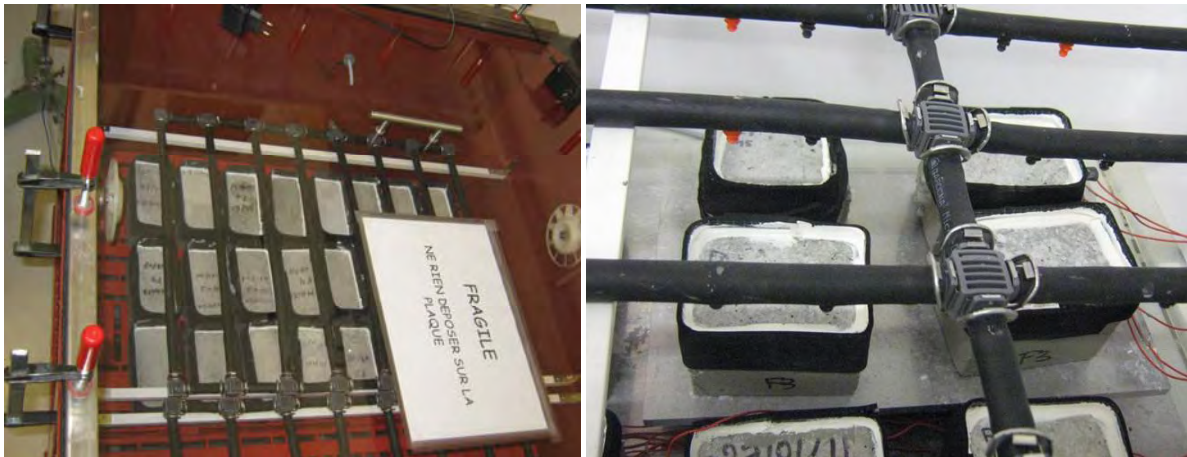


Figure 2.35 : Système d'aspersion utilisé pour les cycles d'humidification/séchage couplés aux essais de carbonatation.

L'évolution de la masse des éprouvettes est suivie en continu et de manière automatique. Deux capteurs suivent l'évolution de la masse de quatre éprouvettes des formulations F1 et F3 durant l'essai de carbonatation accélérée couplée aux cycles d'aspersion (figure 2.35).

Les masses sont affichées en permanence par l'intermédiaire d'une unité centrale incorporée dans un boîtier et connectée à un ordinateur portable (figure 2.36). Un programme informatique développé spécifiquement pour cette étude permet d'enregistrer la masse des éprouvettes toutes les 30 minutes (figure 2.37).

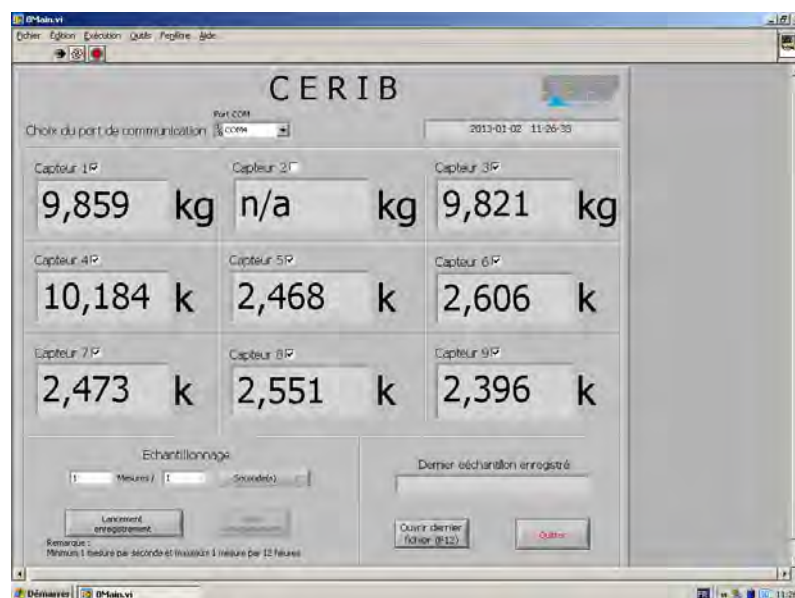


Figure 2.36 : Logiciel d'enregistrement automatique des masses des éprouvettes.

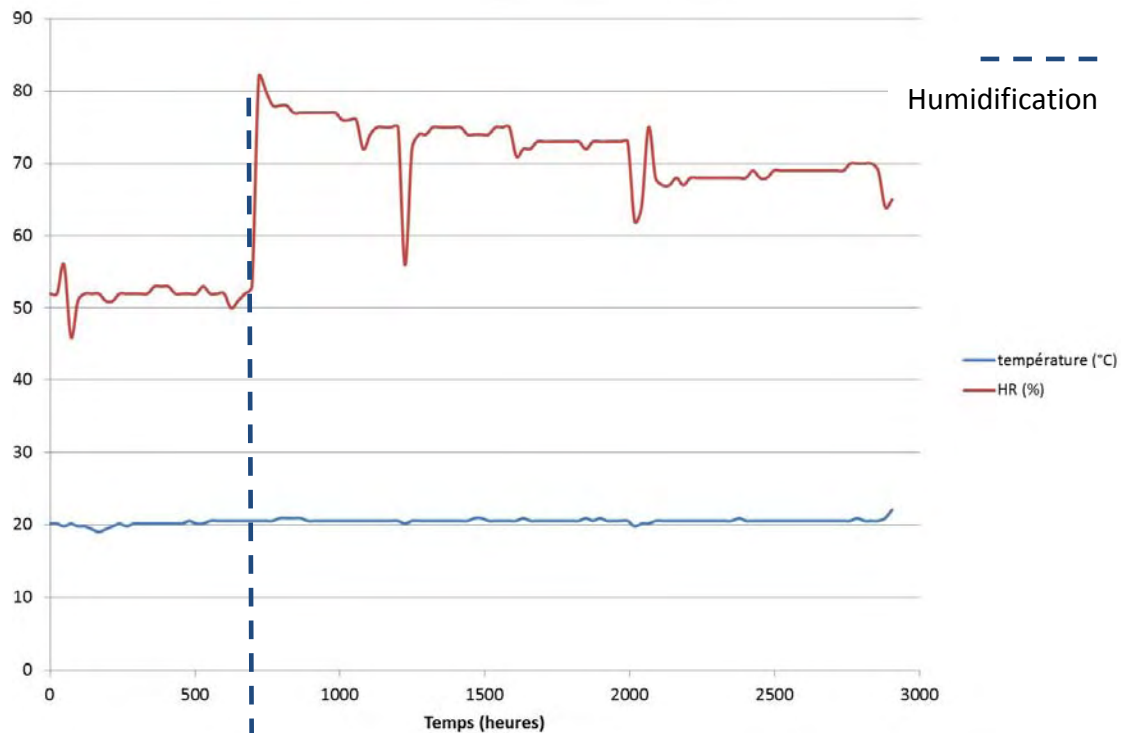


Figure 2.37 : Conditions environnementales enregistrées dans le caisson destiné aux essais de carbonatation en conditions hydriques cycliques et aux essais de carbonatation accélérée couplés aux aspersion cycliques d'eau contenant des ions chlorure.

Le laboratoire dans lequel se trouvent les enceintes d'essais est régulé à $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. L'humidité relative est constante et égale à $55 (\pm 5) \%$.

La température dans le caisson d'essais est maintenue à $20,5 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. L'évolution de l'humidité relative est également enregistrée (figure 2.38). L'augmentation de l'humidité relative après 700 heures d'essai met en évidence une phase d'humidification des échantillons par aspersion d'eau. L'humidité relative passe de 52 % à 82 % en 24 heures : l'augmentation de l'humidité relative dans l'enceinte d'essai est de l'ordre de 1,2 %/h. Les chutes brutales d'humidité relative correspondent à des ouvertures ponctuelles de l'enceinte d'essai. Des dysfonctionnements ponctuels ont obligé l'ouverture du caisson d'essai pour réaliser une aspersion manuelle de la surface des éprouvettes.

Le montage expérimental mis au point permet d'intégrer simultanément :

- La carbonatation accélérée ;
- Une alternance de cycles humidification/séchage de la surface en béton ;
- Un suivi continu de la masse des éprouvettes testées ;
- Un suivi électrochimique continu du comportement des armatures pour détecter avec précision la dépassivation des aciers.

Quelques pistes d'amélioration permettraient d'optimiser encore davantage l'apport d'eau par aspersion au cours d'un essai accéléré de carbonatation :

- Des tuyaux plus rigides ne se déformeraient pas sous le poids de l'eau résiduelle contenue dans le réseau de distribution entre deux phases d'aspersion ;
- Une évacuation du surplus d'eau sur la surface des éprouvettes optimiserait la phase de séchage.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

3.3.2 Résultats expérimentaux

Profondeur de carbonatation

Les mesures de l'épaisseur carbonatée sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur coloré de pH, la phénolphtaléine (figure 2.38). Les profondeurs mesurées sont notées dans le tableau 2.17.

Tableau 2.17 : Profondeurs de carbonatation mesurées par imprégnation de phénolphtaléine.
Résultat calculé à partir de 10 mesures

Echéances (après démarrage de l'essai)	Profondeur de carbonatation mesurée (mm)			
	F1	F2	F3	F4
56 jours (1 344 heures)	8,8	9,3	0,7	8,5
250 jours (6 000 heures)	14,7	17,3	3,5	20,1

Après 56 jours d'essai, il semblerait que le front de carbonatation n'ait pas atteint l'armature située à environ 18 mm de la surface. Après 300 jours d'essai, le front moyen de carbonatation a dépassé l'épaisseur d'enrobage pour les formulations F2 et F4. Pour F1, la pénétration moyenne du dioxyde de carbone est de l'ordre de 14,7 mm, mais les valeurs individuelles mesurées indiquent que, localement, la carbonatation a atteint l'armature. Le front de carbonatation pour l'éprouvette F3 a atteint une profondeur de l'ordre de 3,5 mm, bien loin de l'armature. Ces observations pourraient être confirmées par les observations de l'état de surface des armatures et le suivi du potentiel d'armature.

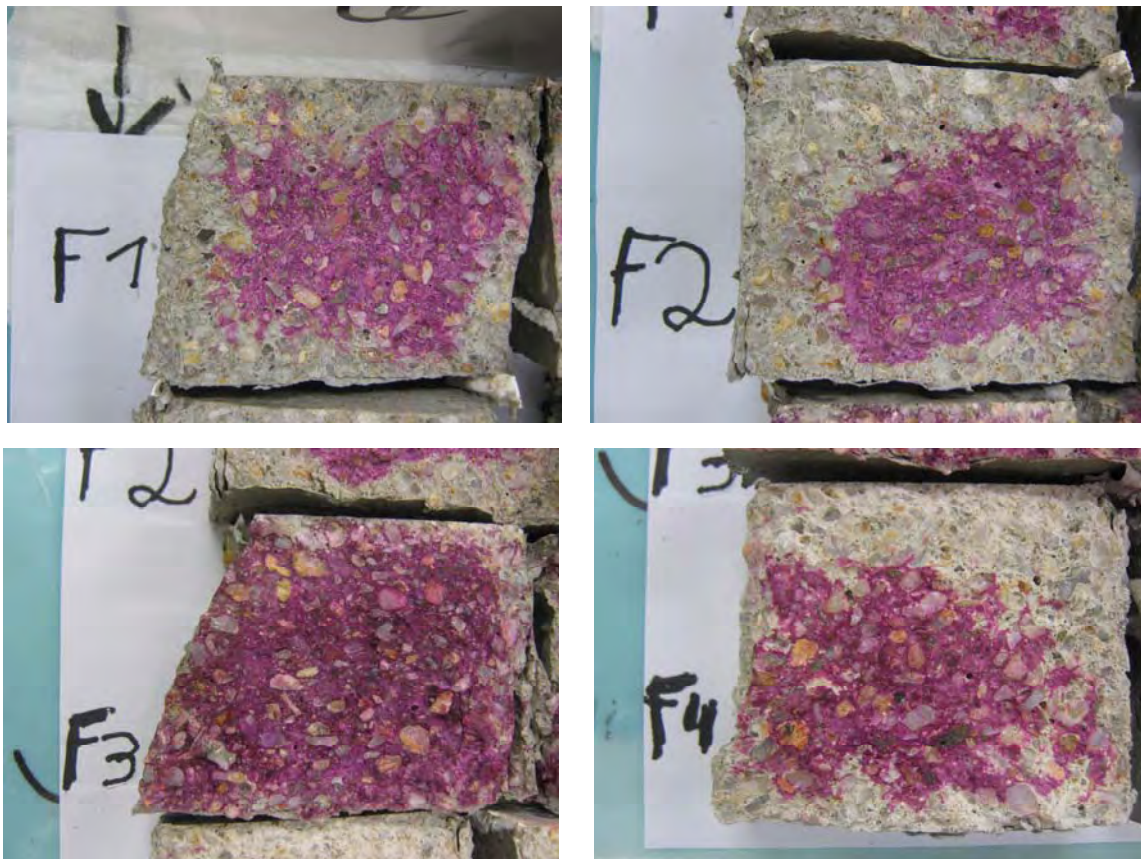


Figure 2.38 : Profondeur de carbonatation révélée par imprégnation de la phénolphtaléine après 200 jours d'essais.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Aspects visuels de l'état de surface des armatures

À la fin des essais accélérés de carbonatation, les éprouvettes armées sont fendues dans le sens longitudinal. L'état de surface des armatures (Annexe E) est analysé. Contrairement aux armatures des éprouvettes ayant subi l'essai de carbonatation accélérée à humidité relative constante, la corrosion s'est propagée le long de l'armature et de manière plus prononcée. L'apport d'oxygène et d'eau respectivement pendant les phases de séchage et d'humidification a permis d'optimiser les conditions de dépassivation et d'accélérer le phénomène de carbonatation aux humidités relatives moyennes et la vitesse de corrosion pour des humidités relatives plus élevées.

Les armatures des bétons F4 semblent être celles qui présentent les signes de corrosion les plus prononcés.

La corrosion semble s'être propagée le long des armatures des bétons de type F3, mais de manière moins prononcée. Ces observations ne concordent pas avec les profondeurs de carbonatation mesurées sur des fractures fraîches de béton (figure 2.38). Ce point est discuté dans le paragraphe 4.1 du présent chapitre.

Suivi électrochimique des armatures

L'interprétation de l'évolution du potentiel d'armature est plus délicate en présence de cycles d'humidification et de séchage. Les chutes de potentiel traduisent une modification de l'interface acier/béton. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de variations négatives du potentiel d'armature dont la variation du taux de saturation. Les chutes de potentiel les plus importantes correspondent aux phases d'humidification (figure 2.39) : l'apport d'eau par capillarité augmente le taux de saturation et fait diminuer le pH au voisinage de l'armature. Cette eau arrivée rapidement se rééquilibre ensuite progressivement avec l'environnement de l'armature, expliquant sans doute le retour du potentiel de l'armature à des valeurs plus hautes tant que l'armature n'est pas *définitivement* dépassivée.

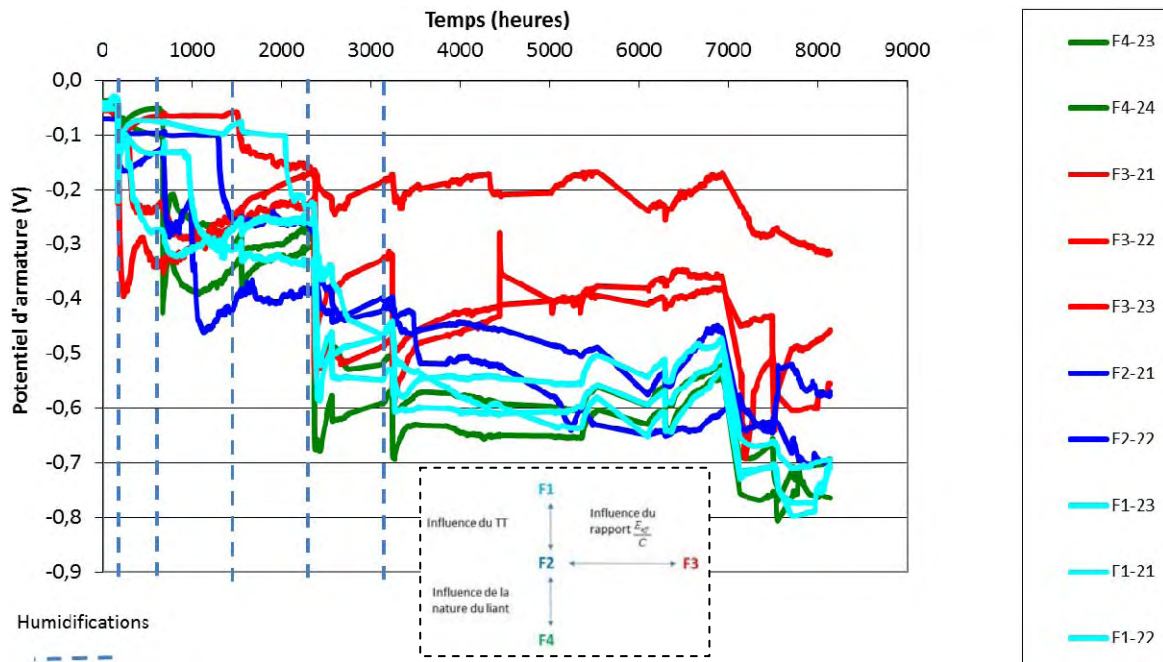


Figure 2.39 : Evolution du potentiel d'armature au cours de l'essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques.

L'évolution des potentiels des armatures d'une même formulation est homogène et met en évidence un comportement électrochimique similaire. Après plus de 300 jours d'essais, Le potentiel d'armature a chuté entre 250 mV et 700 mV par rapport au potentiel initial. Pour les bétons F1, F2 et F4, les chutes de potentiel ont été les plus importantes. Ces bétons sont ceux qui présentent les propriétés mécaniques et physico-chimiques les plus faibles. Le dioxyde de carbone, l'oxygène et l'eau pénètrent davantage dans ce type de béton poreux, aux rapports $\frac{E_{eff}}{L}$ plus élevés, comparativement aux bétons de type F3 pour lesquels les rapports $\frac{E_{eff}}{L}$ sont de l'ordre de 0,45. Les potentiels électrochimiques ne semblent toutefois pas mettre en évidence l'effet limitant de la compacité sur la corrosion.

Certains auteurs mentionnent un comportement électrochimique des armatures différent dans le cas de béton réalisé à partir d'un liant contenant du laitier de haut fourneau. Les potentiels observés sont généralement plus électronégatifs et ce comportement est en général attribué à des espèces de type S^{2-} ou Mn^{2-} présents en quantité non négligeable dans les laitiers. Les sulfures et le manganèse possèdent un effet réducteur qui peut conduire à des valeurs de potentiels très négatives [JAR 95, MAC 93, BOU 12]. Malgré ces observations concernant le potentiel des armatures dans les ciments au laitier, on n'observe pas ici de comportement radicalement différent pour ce type de matériau (F4 ayant un comportement assez similaire à F2).

3.4 Essai de diffusion des ions chlorure par immersion

3.4.1 Description de l'essai

L'essai de diffusion des ions chlorure consiste à immerger des éprouvettes prismatiques (70 x 70 x 110 mm) en béton dans une solution chlorée dont la concentration en chlorure de sodium est connue et maîtrisée. Les résultats expérimentaux permettront de valider le modèle développé vis-à-vis du transport ionique en milieu saturé. La concentration en chlorure est maintenue à 58 g.l^{-1} de NaCl pendant 400 jours.

3.4.2 Résultats expérimentaux

Aspects visuels de l'état de surface des armatures

Il est nécessaire de rappeler que le degré de saturation en eau des éprouvettes avant l'immersion dans une solution d'eau chlorée était en équilibre avec une humidité relative de 55 %. Ceci permet de considérer le transport convectif des ions chlorure au sein de la phase liquide puis le transport diffusif sous gradient de concentration. Après environ 400 jours d'immersion dans une solution dont la concentration en chlorure de sodium est de l'ordre de 58 g.l^{-1} , l'état de surface des armatures est observée (Annexe F). Quelques points de rouille sont visibles sur les éprouvettes F1, F2 et F3. Néanmoins, les observations suggèrent que la corrosion n'est pas à un stade avancé. Ceci peut s'expliquer par le manque d'oxygène au voisinage de l'armature. Les éprouvettes en béton sont immergées en permanence et donc saturées en eau. L'oxygène ne peut pas pénétrer jusqu'aux armatures, la propagation de la corrosion est donc limitée par la présence d'oxygène en trop faible quantité. Seules les armatures des éprouvettes F4-1 et F4-2 semblent présenter des signes de corrosion plus prononcés.



Figure 2.40 : Évaluation de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton F4 par pulvérisation de nitrate d'argent.

Après 300 jours d'essais, une pulvérisation de nitrate d'argent révèle une pénétration des chlorures sur la totalité de l'épaisseur des éprouvettes F1, F2 et F3. La profondeur de

pénétration des ions chlorure dans le béton F4 est estimée à 26 mm (résultat moyen calculé à partir de 5 mesures. Figure 2.40). Les chlorures ont donc bien atteint l'épaisseur d'enrobage des armatures. Dans cet essai, seule la face en fond de moule était directement en contact avec l'eau chlorée, les autres faces étant protégées par une résine. La figure 2.40 montre qu'il est délicat d'assurer une parfaite étanchéité des éprouvettes dans ce type d'essai.

Suivi électrochimique des armatures

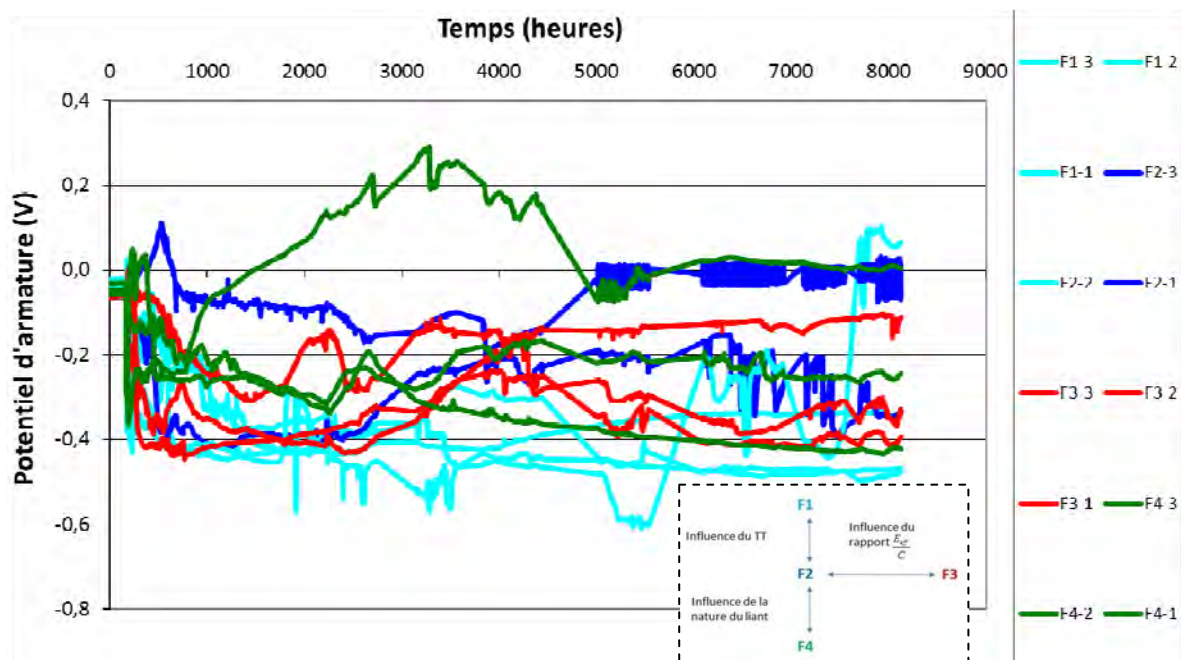


Figure 2.41 : Évolution du potentiel d'armature au cours de l'essai de diffusion naturelle des ions chlorure en milieu saturé.

L'évolution des potentiels d'armature est présentée sur la figure 2.41. Pour l'ensemble des armatures, le potentiel chute brusquement dès l'immersion des éprouvettes dans la solution chlorée. La teneur en eau des éprouvettes atteint rapidement 100 %, les ions chlorure pénètrent très vite au sein de la matrice cimentaire par capillarité avec la phase liquide puis diffusent plus lentement dans le matériau. L'interface entre les armatures et la matrice cimentaire est rapidement perturbée et l'interprétation de l'évolution des potentiels d'armature est délicate. Les valeurs atteintes par les potentiels sont relativement faibles mais ne traduisent pas d'activation significative de la corrosion. Cet essai ne permet donc pas de simuler un processus de diffusion pure.

Pour quelques armatures, la différence de potentiel remonte brusquement à des valeurs positives ou proches de 0. Ces comportements suggèrent une altération de l'électrode de référence ou des connexions électriques. Il n'est pas possible d'exploiter ces résultats.

Pour quantifier l'influence du taux de saturation initial des éprouvettes avant immersion dans la solution chlorée, des essais complémentaires décrits dans le paragraphe suivant ont été réalisés. Ces essais permettront d'affiner le modèle de pénétration des ions chlorure dans le matériau poreux en fonction des conditions hydriques initiales.

3.5 Essai de migration des ions chlorure en conditions hydriques cycliques

3.5.1 Description de l'essai

Le montage expérimental est identique à celui décrit au paragraphe 3.3.1 mais sans apport de dioxyde de carbone. Les phases d'aspersion d'eau chlorée sont réalisées aux mêmes échéances. L'alternance d'humidification et de séchage permet la pénétration des ions chlorure par convection avec la phase liquide puis par diffusion au sein de la phase liquide.



Figure 2.42 : Système d'aspersion utilisé pour les cycles d'humidification/séchage.

3.5.2 Résultats expérimentaux

Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration des ions chlorure au sein de la matrice cimentaire est révélée après 400 jours (figure 2.43). Les profondeurs mesurées sont moyennées à partir de 5 résultats et sont respectivement égales à 29,7 mm, 29,2 mm, 25,5 mm, 23,8 mm pour les formulations F1, F2, F3 et F4.

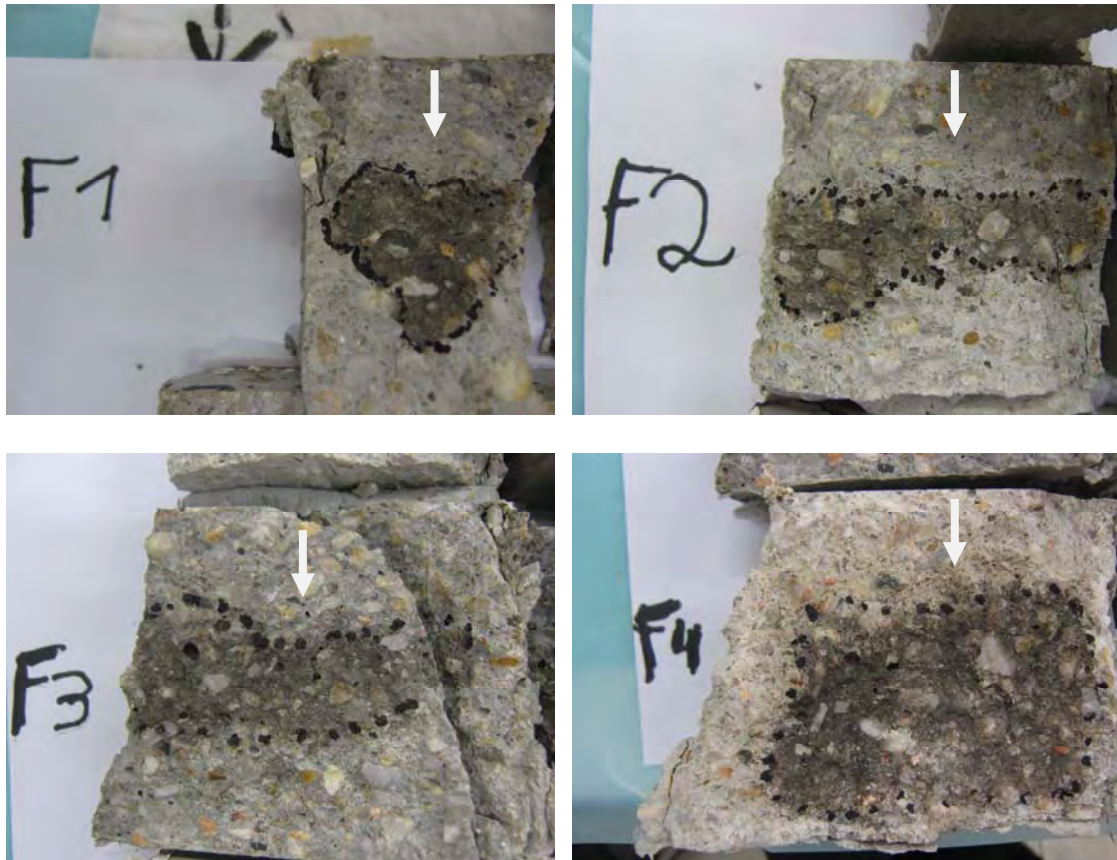


Figure 2.43 : Profondeur de pénétration des ions chlorure révélée par la pulvérisation de nitrate d'argent sur des fractures fraîches de béton.

Aspects visuels de l'état de surface des armatures

En fin d'essais les observations visuelles de l'état de surface des armatures mettent en évidence des produits de corrosion de couleur « rouille » classique (Annexe G). Une fois encore, les conditions sont réunies pour optimiser le processus de corrosion : les chlorures pénètrent par absorption capillaire avec la phase liquide lors des cycles d'humidification et l'oxygène, indispensable au phénomène de corrosion, pénètre dans le réseau poreux lors des cycles de séchage.

Au sein d'une même formulation, l'aspect des armatures est variable d'une éprouvette à l'autre. Par exemple, l'armature de l'éprouvette F2-11 semble très corrodée alors qu'on note seulement la présence de quelques piqûres de corrosion sur celle de l'éprouvette F2-12. Ces différences de comportement pourraient être dues à la présence de défauts locaux à l'interface armature/béton. Plusieurs travaux ont mis en évidence l'influence majeure des défauts d'interface acier/béton sur la corrosion [CAS 00], [VID 03], [MOH 99], [ZHA 08]. Parmi les défauts d'interface les plus répandus, les défauts dus à l'hétérogénéité du béton, les défauts engendrés par la mise en place du béton et les défauts de type « top bar effect » peuvent être dans notre cas à l'origine d'une dispersion de comportement vis-à-vis de la corrosion. Les défauts de surface des aciers peuvent également être à l'origine d'un amorçage de la corrosion précoce.

Les défauts appelés « top bar effect » peuvent apparaître pendant la phase de mise place du béton : en vibrant, des phénomènes de ressuage interne liés à la ségrégation du béton peuvent entraîner la formation de vides sous les armatures par rapport à la direction de coulage. Les armatures les plus touchées sont les armatures horizontales qui se trouvent en partie supérieure des éprouvettes. Pour ces armatures, ce phénomène est quasi inévitable et la décohérence acier-béton est macroscopique (de l'ordre de plusieurs centaines de μm) et généralisée sur toute la longueur de l'armature concernée [NAS 10].

Dans notre cas, l'armature est située proche de la face fond de moule, face d'étude dans les présents travaux. Les essais de durabilité sont conduits de manière unidirectionnelle, la face en fond de moule étant la face soumise aux essais. Ce phénomène pourrait être à l'origine d'une initiation précoce de corrosion et de la dispersion des résultats observée dans les essais de durabilité.

Suivi électrochimique des armatures

L'évolution des potentiels des armatures d'une même formulation n'est pas aussi homogène que les autres essais (figure 2.44). Après plus de 300 jours d'essais, par rapport à sa valeur initiale, le potentiel d'armature a chuté :

- de 400 mV en moyenne pour 2 des 3 bétons de la formulation F2 ;
- de l'ordre de 300 mV pour 2 des 3 éprouvettes de la formulation F1 ;
- de l'ordre 150 mV pour les éprouvettes de la formulation F4 ;
- et de l'ordre de 100 mV pour 2 des 3 éprouvettes de la formulation F3.

Ces diminutions de potentiel reflètent des modifications au niveau de l'interface acier/béton.

On constate quasi-systématiquement une remontée du potentiel après une chute corrélative aux aspersion. On peut attribuer cette remontée à la fixation des chlorures libres intervenant en différé par rapport à l'aspersion. Cette dernière permet aux chlorures d'atteindre rapidement l'armature par capillarité et en quantité suffisante pour favoriser dans un premier temps la baisse de potentiel, puis la fixation des chlorures libres par la matrice cimentaire permet au potentiel de remonter.

Lorsque l'armature se trouve des conditions de dépassement *définitive*, la décroissance des potentiels est durable. L'ordre de ces chutes de potentiels reflètent la qualité du matériau d'enrobage vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure : les potentiels des formulations F1 et F4 sont les premières à chuter, suivis rapidement par ceux de la formulation F2. Les bétons F3, dont la compacité est plus élevée, témoigne de meilleures performances vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure. Rappelons qu'un dysfonctionnement ponctuel est à l'origine de l'évolution du potentiel d'armature monotone (croissante ou décroissante) sur 4 plages différentes détaillées au paragraphe 3.2.2 du présent chapitre. Nous ne considérons pas l'évolution du potentiel dans ces plages de mesures comme des évolutions significatives de l'état de l'armature vis-à-vis des risques de corrosion.

Dans un premier temps, l'évolution des potentiels des armatures de F2-12 et F3-12 pourrait suggérer un dysfonctionnement des connexions électriques : les cycles d'aspersion et la pénétration des ions chlorure au sein du matériau n'entraînent aucune modification électrochimique. Néanmoins, les armatures de ces deux éprouvettes sont les seules à ne présenter aucune trace de corrosion. Ainsi, la mesure de potentiels a bien été conforme à

l'état de corrosion observé, ce qui tend à accorder une certaine confiance à ce type de suivi électrochimique. La variabilité du potentiel reflète par conséquent davantage le caractère aléatoire des phénomènes régissant la corrosion qu'un dysfonctionnement de la mesure. Cette remarque met en perspective la nécessité d'aborder les problèmes de corrosion sous l'angle d'une modélisation en contexte probabiliste, plus particulièrement en présence de cycles hydriques. Les aléas principaux résident sans doute dans la variation du degré de saturation et des apports en agents agressifs par convection hydrique.

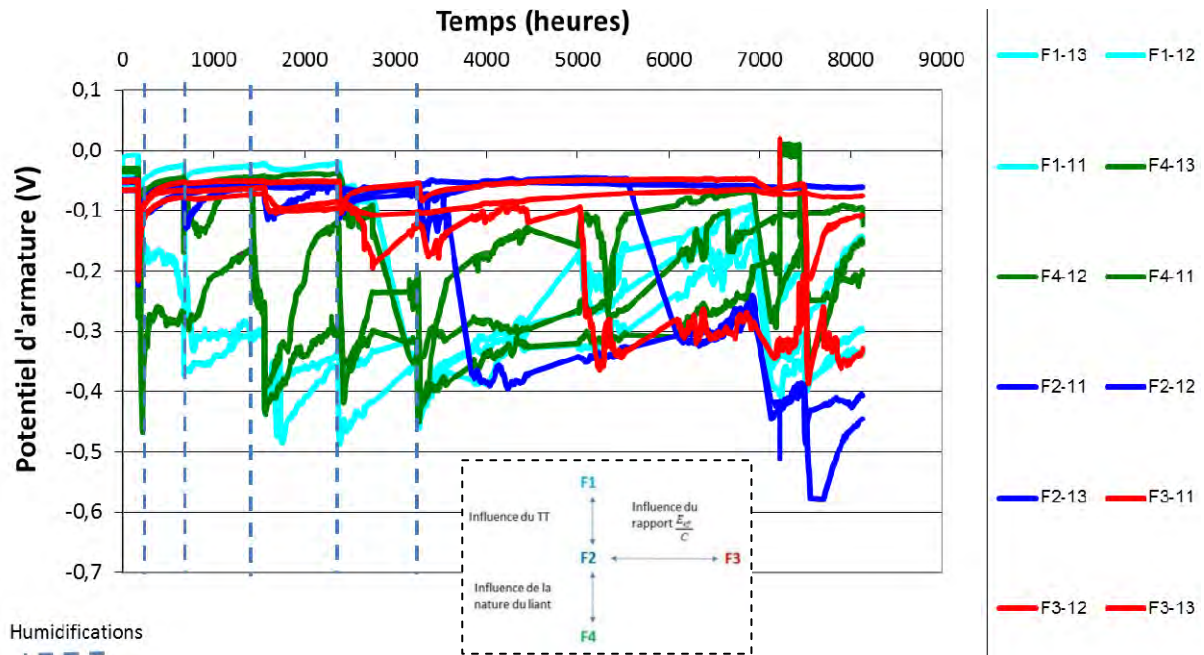


Figure 2.44 : Évolution du potentiel d'armature au cours de l'essai de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques.

3.6 Essai de couplage de carbonatation et de diffusion des ions chlorure en conditions hydriques cycliques

3.6.1 Description de l'essai

L'essai développé est le même que celui décrit au paragraphe 3.3.1 pour la carbonatation accélérée avec alternance de cycles d'humidification et de séchage : la solution utilisée pour les aspersion est une solution contenant des chlorures (concentration en NaCl = 58 g.l⁻¹). Le caisson d'essai est le même que celui utilisé pour l'essai de carbonatation accélérée avec des conditions hydriques cycliques.

3.6.2 Résultats expérimentaux

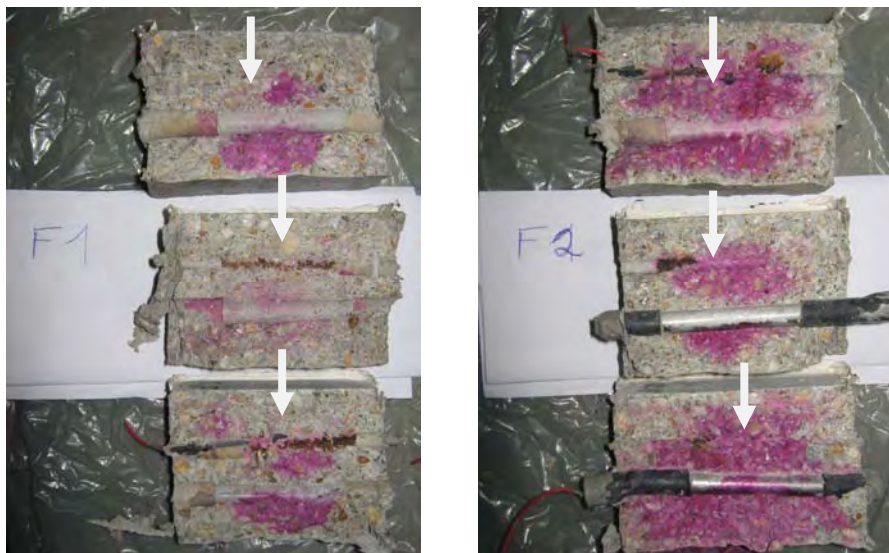
Profondeur de carbonatation

Les mesures de l'épaisseur carbonatée sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur coloré de pH, la phénolphthaléine (figure 2.45). Les profondeurs mesurées sont notées dans le tableau 2.18.

Tableau 2.18 : Profondeurs de carbonatation mesurées par imprégnation de phénolphthaléine.
Résultat calculé à partir de 15 mesures

Echéances (après démarrage de l'essai)	Profondeur de carbonatation mesurée (mm)			
	F1	F2	F3	F4
56 jours (1 344 heures)	11,9	8,7	2,3	15,9
300 jours (7 200 heures)	24,3	12,9	4,3	22,7

Après 56 jours d'essai, il semblerait que le front de carbonatation moyen n'ait pas atteint l'armature située à environ 18 mm de la surface bien que, dans le cas du béton F4, on peut supposer que les hydrates et le dioxyde de carbone aient réagi au niveau de l'interface acier/béton. Après 300 jours d'essai, le front moyen de carbonatation a dépassé l'épaisseur d'enrobage pour les formulations F1 et F4. Pour F2, la pénétration moyenne du dioxyde de carbone est de l'ordre de 12,9 mm, mais les valeurs individuelles mesurées indiquent que, localement, la carbonatation a atteint l'armature. Le front de carbonatation pour l'éprouvette F3 a atteint une profondeur de l'ordre de 4,3 mm, bien loin de l'armature.



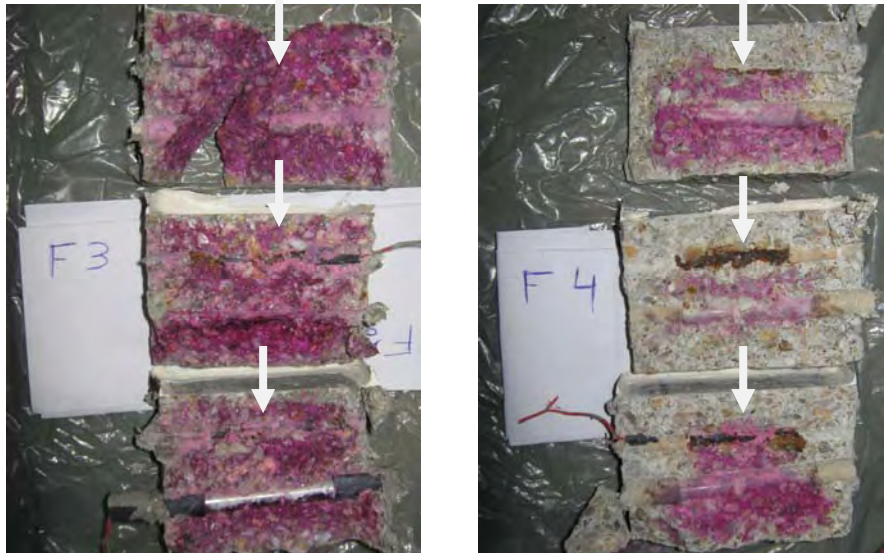


Figure 2.45 : Profondeurs de carbonatation après 300 jours de carbonatation accélérée couplée aux cycles d'aspersion d'eau chlorée.

Aspects visuels de l'état de surface des armatures

En fin d'essai, les observations visuelles mettent en évidence des produits de corrosion de couleur « rouille » classique (Annexe H). L'alternance de phases d'humidification et de séchage permet d'une part au dioxygène et au dioxyde de carbone de pénétrer dans le réseau poreux à des humidités relatives intermédiaires et d'autre part à la phase aqueuse et aux ions chlorure de se propager au sein de la matrice cimentaire.

Suivi électrochimique des armatures

L'évolution des potentiels des armatures d'une même formulation est homogène et met en évidence un comportement électrochimique similaire (figure 2.46).

Après la première aspersion d'eau chlorée, le potentiel d'armature des bétons F1, F2 et F3 remontent aux valeurs initiales, de l'ordre - 50 mV. Le comportement des armatures des bétons F4 traduit une modification des propriétés à l'interface armature/béton dès l'apport des chlorures avec la première aspersion.

Les potentiels d'armature pour des éprouvettes F2-16 et F2-18 ne sont pas modifiés lors des différentes aspersion ce qui suggère un problème lors de l'aspersion de la surface de ces éprouvettes. L'éprouvette F2-18 ne paraît effectivement pas très corrodée, ce qui confirme à nouveau la bonne corrélation entre le potentiel et l'état de corrosion.

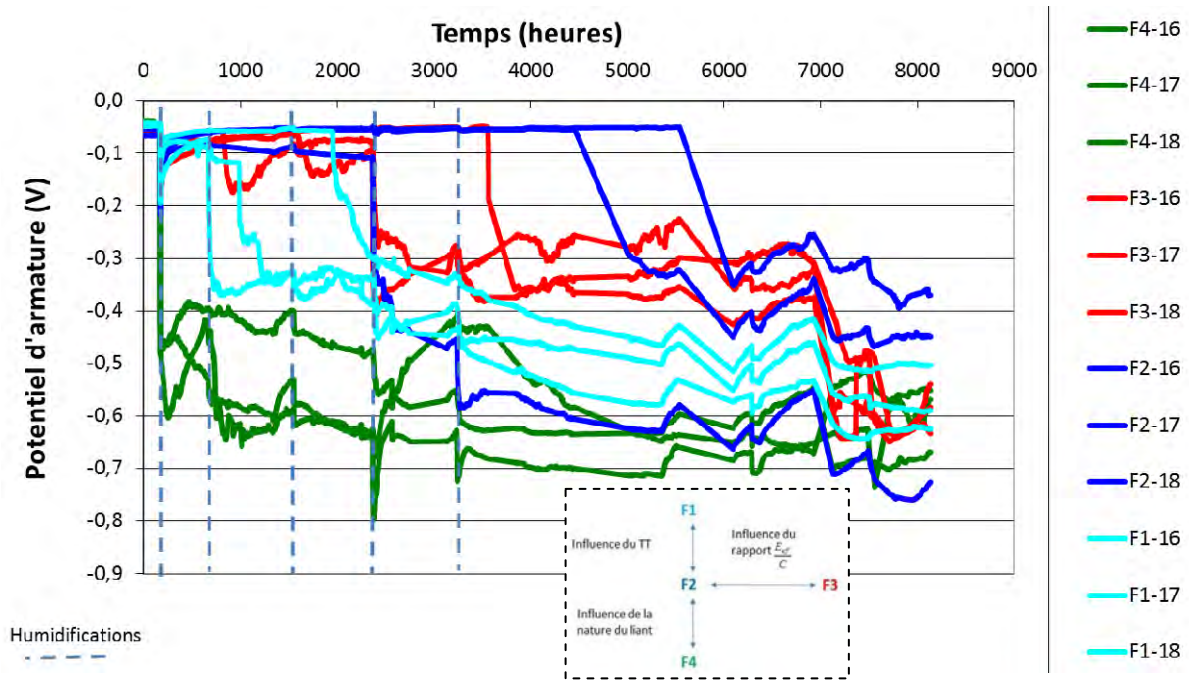


Figure 2.46 : Evolution du potentiel d'armature au cours de l'essai de carbonatation accélérée couplée à des cycles d'aspersion d'eau contenant des ions chlorure.

3.7 Suivi de la variation de masse des éprouvettes

L'évolution de la masse des éprouvettes est suivie tout au long des essais de durabilité en utilisant le montage décrit au paragraphe 3.3.1. Les résultats sont représentés sur les figures 2.47 et 2.48. Notons que la troisième aspersion n'est pas représentée sur ces graphiques.

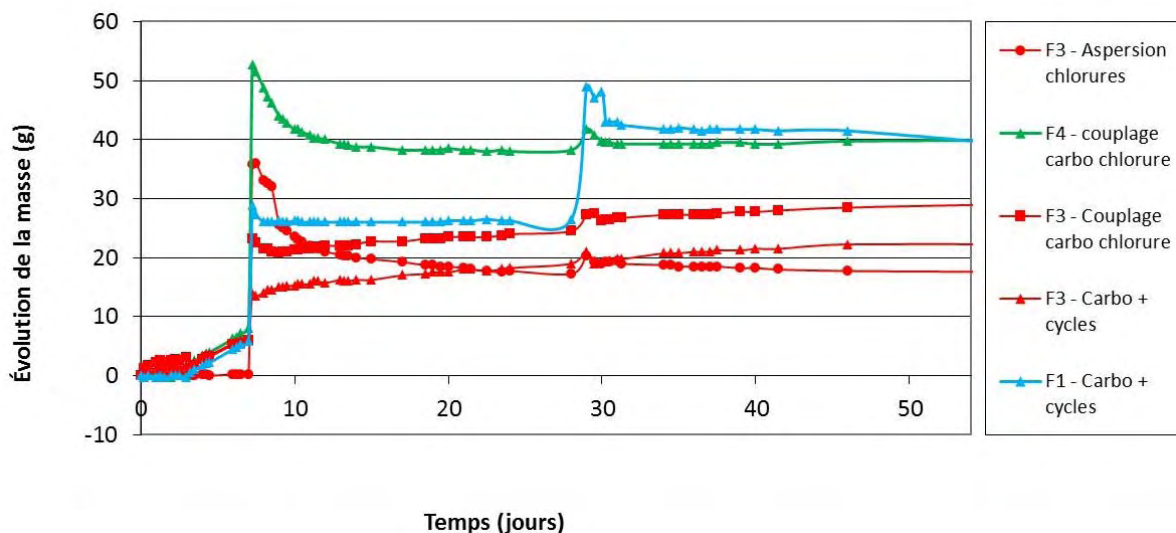


Figure 2.47 : Suivi relatif des masses des éprouvettes avant la première découpe à 56 jours pour l'évaluation de la profondeur de pénétration des ions chlorure et du dioxyde de carbone. Moyennes calculées à partir de 4 éprouvettes.

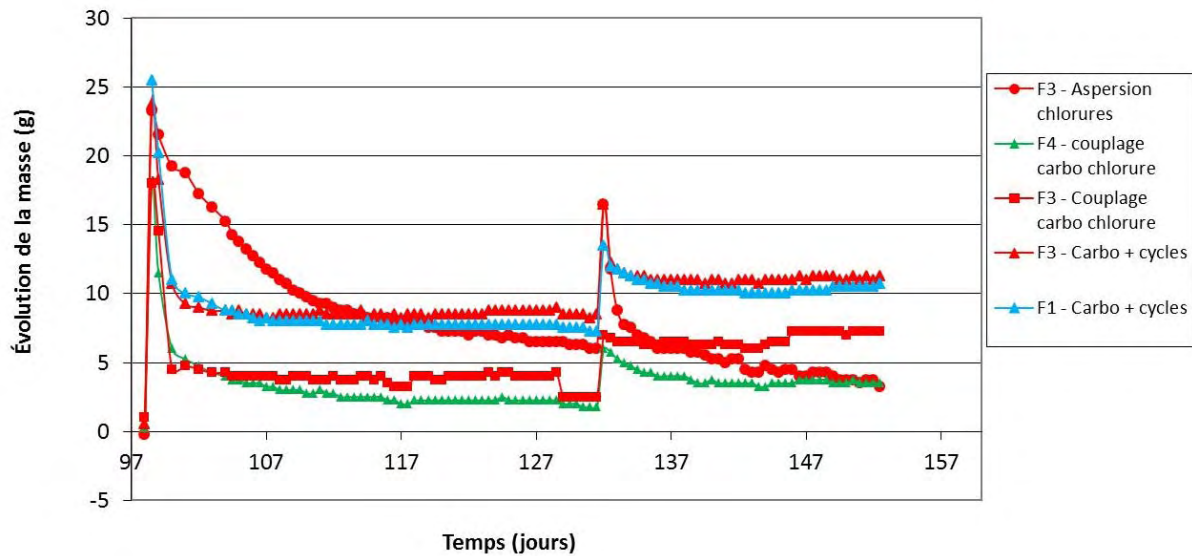


Figure 2.48 : Suivi relatif des masses des éprouvettes après la première découpe à 56 jours pour l'évaluation de la profondeur de pénétration des ions chlorure et du dioxyde de carbone. Moyennes calculées à partir de 4 éprouvettes.

Les prises de masse ne sont pas homogènes d'une aspersion à l'autre. La quantité d'eau théoriquement apportée par éprouvette est de 25 ml. La première aspersion met en évidence un apport d'eau trois fois plus élevé pour les éprouvettes de type « F4 – couplage carbo/chlorure » que pour les éprouvettes « F3 – carbo + cycles » (figure 2.47). Le premier apport d'eau est un paramètre dominant vis-à-vis des phénomènes de transport convectif puisque le taux de saturation du béton d'enrobage est initialement en équilibre avec une humidité relative de l'ordre de 55 %. L'eau apportée pénètre alors rapidement et profondément au sein de l'éprouvette par capillarité.

L'aspersion réalisée à 98 jours semble quant à elle être homogène pour toutes les éprouvettes (figure 2.48).

L'apport d'eau externe et la maîtrise des conditions hydriques au voisinage des armatures sont des paramètres délicats à maîtriser et peuvent expliquer les différences de comportement électrochimique observées et l'état de corrosion inhomogène des armatures d'une éprouvette à l'autre pour une même composition de béton.

Les figures 2.47 et 2.48 mettent également en évidence le fait que le séchage des éprouvettes entre deux aspersions ne permet pas de retrouver les conditions initiales de saturation, optimales pour la pénétration du dioxyde de carbone dans le réseau poreux.

Les résultats expérimentaux permettront de préciser davantage les conditions aux limites dans le modèle développé au chapitre 3.

3.8 Mesures de résistance de polarisation et estimation de la vitesse de corrosion

Quelques mesures de résistances de polarisation ont également été réalisées selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe 3.1.3. Contrairement au suivi du potentiel d'armature, la mesure de résistance de polarisation ne peut pas être réalisée de manière automatique et

en continue et peut prendre quelques minutes pour obtenir un résultat. En raison du nombre important d'éprouvettes à tester, ces mesures n'ont été réalisées que deux fois pour avoir une estimation de la vitesse de corrosion. Elles pourront également être exploitées pour vérifier les résultats modélisés dans le chapitre 3. L'exploitation des mesures de polarisation permet d'estimer les vitesses de corrosion en calculant le courant de corrosion (Équation 2.5). En admettant que la dissolution de l'acier est uniforme, une densité de courant de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($10^{-2} \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) correspond à une perte moyenne d'épaisseur d'environ $11,6 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ [RIL 04]. Le tableau 2.19 résume les vitesses de corrosion estimées par les mesures de résistance de polarisation.

Tableau 2.19 : Estimation des vitesses de corrosion

Essais	Estimation de la vitesse de corrosion ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)				
	Age (jours)	F1	F2	F3	F4
Immersion Chlorures	180	3,50	9,67	5,77	11,11
	280	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré
Aspersion Chlorures	180	5,95	3,06	1,23	3,23
	280	16,23	16,19	1,22	3,35
Carbonatation	180	0,02	0,09	0,18	0,20
	280	0,01	0,06	0,10	0,07
Couplage Carbonatation et Chlorures	180	3,94	Non mesuré	3,27	28,37
	280	2,40	11,78	Non mesuré	105,40
Carbonatation + cycles hydriques	180	3,39	Non mesuré	2,71	5,37
	280	3,18	8,83	Non mesuré	55,42

Après 180 jours d'essai, les mesures colorimétriques mettent en évidence un front de carbonatation plus important que l'épaisseur d'enrobage, notamment pour l'essai de carbonatation accéléré. Pourtant les vitesses de corrosion sont très faibles pour l'ensemble des éprouvettes ayant subi cet essai, quelque-soit la formulation considérée. Les vitesses de corrosion les plus importantes correspondent aux éprouvettes pour lesquelles des cycles d'humidification et de séchage ont été mis en œuvre. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la disponibilité de l'oxygène et de l'humidité au voisinage de l'armature lorsqu'on étudie le phénomène de corrosion dans sa globalité.

On note également des vitesses de corrosion importante pour les bétons de la formulation F4 ayant été soumis à un environnement riche en dioxyde de carbone dans des conditions hydriques variables, avec et sans chlorures. Ces résultats confirment les observations précédentes concernant la baisse de capacité de fixation des ions chlorure dans une matrice cimentaire carbonatée. Les transferts d'eau liquide et d'oxygène sont facilités lors des phases d'humidification et de séchage dû à une porosité globale plus importante et un réseau poreux davantage connecté.

4. Discussions et conclusions

4.1 Discussion sur le comportement électrochimique des armatures, l'aspect de surface des armatures et la profondeur de pénétration des agents agressifs

Les comportements électrochimiques des armatures des 4 bétons sont résumés sur les figures 2.49 à 2.52.

Pour certaines éprouvettes, les mesures électrochimiques conduisent à un temps critique de dépassivation pour lequel la profondeur moyenne de pénétration des agents agressifs est bien inférieure à l'épaisseur d'enrobage. C'est le cas notamment pour les bétons de type F3 qui ont subi un essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques variables.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce comportement :

- En dépit des précautions prises pour empêcher tout contact entre l'armature et l'électrode de référence en titane activé, il est possible qu'il y ait eu un contact entre les deux électrodes pouvant conduire à une corrosion de type galvanique. Nous considérons toutefois cette possibilité comme peu probable.
- Quelques mesures de résistance de polarisation ont été réalisées. Ces mesures électrochimiques ne sont pas réellement considérées comme non destructives car il est nécessaire d'induire une différence de potentiel entre l'armature et l'électrode de référence. Un dysfonctionnement ponctuel aurait pu induire une différence de potentiel plus importante que souhaitée et initier la corrosion de l'armature de manière électrochimique. Une fois encore, ce phénomène est considéré comme peu probable.
- En quelques points, les ions carbonate, issus de la dissolution du dioxyde de carbone dans le liquide interstitielle du béton, ont pu pénétrer jusqu'à l'armature et réagir avec les hydrates au voisinage de l'acier conduisant à une chute locale de pH. Ces ions carbonate, à l'image des ions chlorure, peuvent pénétrer plus rapidement et plus profondément dans le réseau poreux par convection avec l'eau lors des phases d'humidification. L'apport d'humidité permet ainsi de réunir ponctuellement et localement toutes les conditions pour initier la corrosion à une vitesse non négligeable. Cette hypothèse est conforme aux observations ponctuelles de rouille.
- La profondeur de carbonatation est révélée par pulvérisation de phénolphthaléine sur une fracture fraîche de béton. La pulvérisation de cet indicateur coloré conduit à homogénéiser le pH de surface et permet de révéler un front moyen de profondeur de carbonatation : la pénétration des ions carbonate par convection avec le mouvement de la phase liquide ne serait pas mis en évidence ici. On pourrait ainsi imaginer qu'en aval du front révélé par la phénolphthaléine il y ait eu carbonatation des hydrates de la matrice cimentaire en quelques endroits mais cette hétérogénéité serait masquée par la pulvérisation de l'indicateur coloré. La pulvérisation de phénolphthaléine sur une cassure fraîche de béton peut révéler une profondeur de carbonatation bien plus faible que l'épaisseur d'enrobage en particulier dans le cas d'un essai de carbonatation en conditions hydriques cycliques (cf. résultats sur compositions F3). Pourtant, l'aspect de surface des armatures présente des signes de

corrosion. La dépassivation a donc bien eu lieu. Un critère de dépassivation basée uniquement sur la mesure d'un front de carbonatation moyen peut donc conduire à de mauvaises interprétations dans des conditions hydriques cycliques. Cela avait également été suggéré par Vu [VU 11].

Ces deux derniers points pourraient expliquer pourquoi les mesures électrochimiques ne concordent pas toujours avec les mesures de front de carbonatation par indicateur coloré.

L'ensemble des résultats présentés dans le présent chapitre confirme qu'il n'est pas aisé d'interpréter les évolutions des potentiels d'armatures indépendamment des essais complémentaires. Les mesures de profondeurs de pénétration des agents agressifs et l'étude de l'aspect de surface des armatures en fin d'essai permettent de statuer plus précisément sur l'initiation ou non de la corrosion. La comparaison des états de corrosion et des mesures de potentiels montrent une relativement bonne corrélation, indépendante de la nature du liant : elle révèle également le caractère aléatoire de l'état de corrosion, en particulier dans le cas des essais en conditions hydriques cycliques.

L'inspection visuelle des éprouvettes ne met pas en évidence de fissurations apparentes dues au phénomène de corrosion.

L'inspection visuelle des armatures reflète la présence de produits de corrosion pour l'ensemble des essais de durabilité qui font intervenir des cycles hydriques (carbonatation avec cycles humidification/séchage, aspersion d'eau chlorée, couplage carbonatation/aspersion chlorures). L'alternance de phases d'humidification et de séchage apporte à la fois suffisamment d'oxygène et d'humidité pour que la corrosion se propage. L'essai de diffusion des ions chlorure est réalisé par immersion. L'oxygène ne se trouve pas en quantité suffisante au voisinage de l'armature pour initier le processus de corrosion avec une vitesse non négligeable, bien que la dépassivation soit détectée par la mesure de potentiel. De même, l'essai de carbonatation accélérée est réalisé à 55 % d'humidité relative. Le taux de saturation en eau au voisinage des armatures permet au dioxyde de carbone de se dissoudre dans l'eau interstitielle pour réagir avec les hydrates mais ne permet pas d'atteindre des cinétiques de corrosion importantes, malgré une augmentation locale du taux de saturation due à la production de molécules d'eau lors du processus de carbonatation (Chapitre 1).

Au sein d'une série d'éprouvettes d'une même formulation, les différences de comportement électrochimiques et de vitesse de corrosion pourraient être expliquées par la présence de défauts locaux au niveau de l'interface acier/béton. Dans le cas des essais faisant intervenir des phases d'humidification et de séchage, l'explication réside dans la difficulté d'obtenir un état de saturation analogue sur les différentes éprouvettes : il s'agit alors d'un aléa des conditions d'exposition. Les défauts d'exécution peuvent apparaître notamment lors de la phase de mise en place du béton par vibration (« top bar effect »). L'aléa sur l'aspersion est dû aux imperfections des appareillages utilisés.

De manière générale, le comportement du béton F4 réalisé à partir de ciment et de laitier de haut fourneau confirme la moindre résistance de ces bétons vis-à-vis du phénomène de carbonatation. La faible quantité de portlandite ne permet pas de jouer efficacement son rôle « tampon » sur le pH de la solution interstitielle.

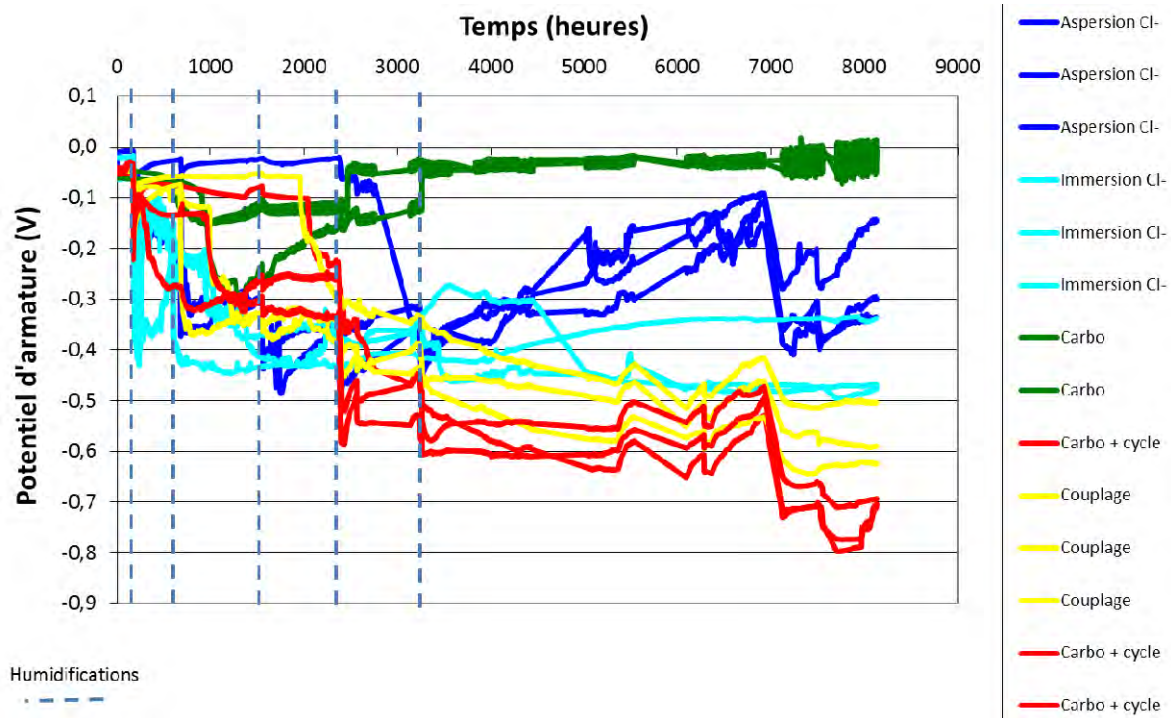


Figure 2.49 : Comportement du béton F1 en fonction de différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

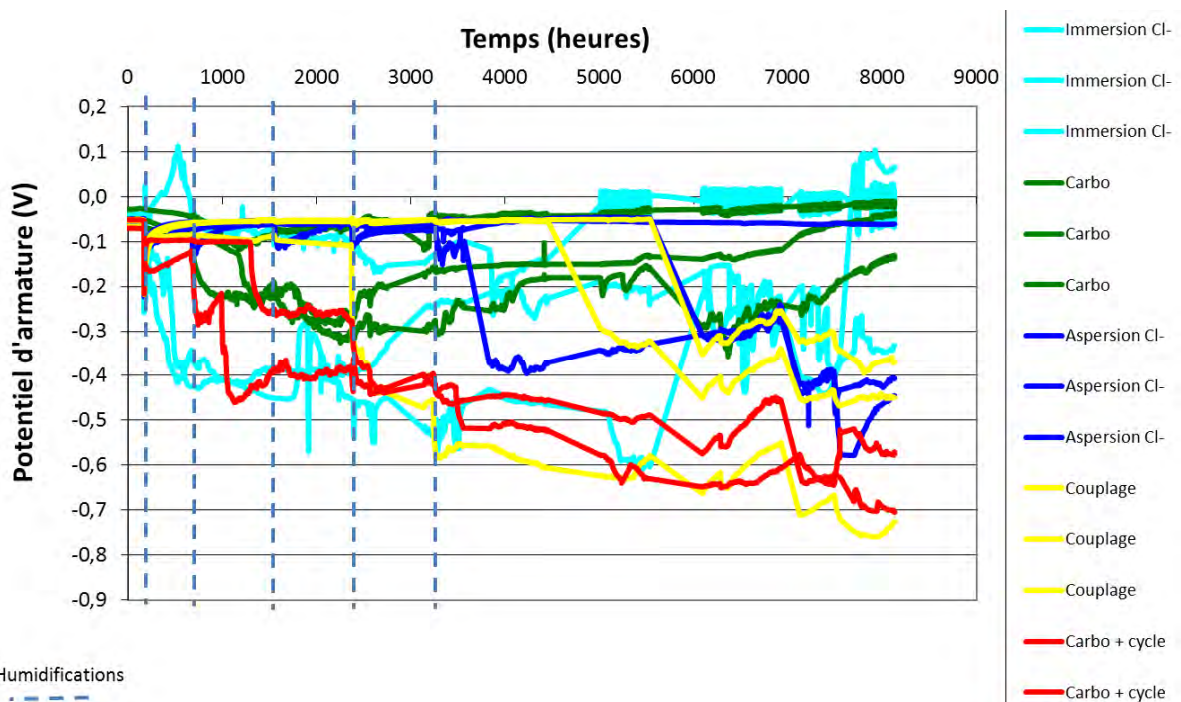


Figure 2.50 : Comportement du béton F2 en fonction de différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

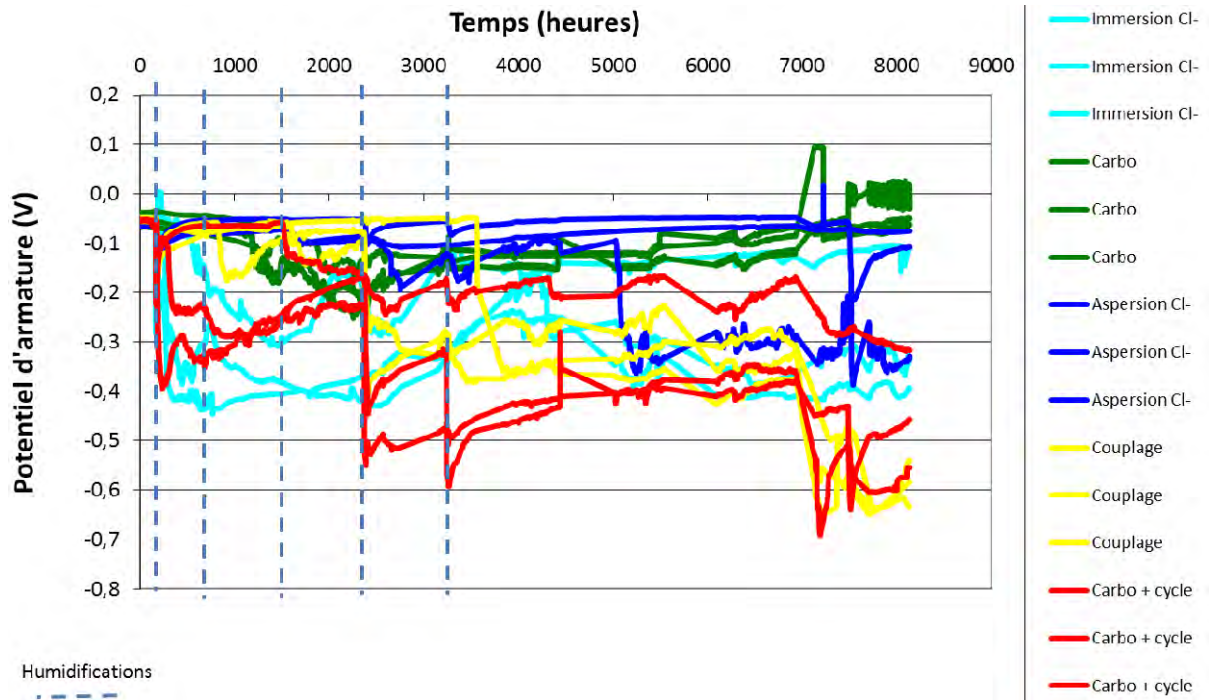


Figure 2.51 : Comportement du béton F3 en fonction de différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

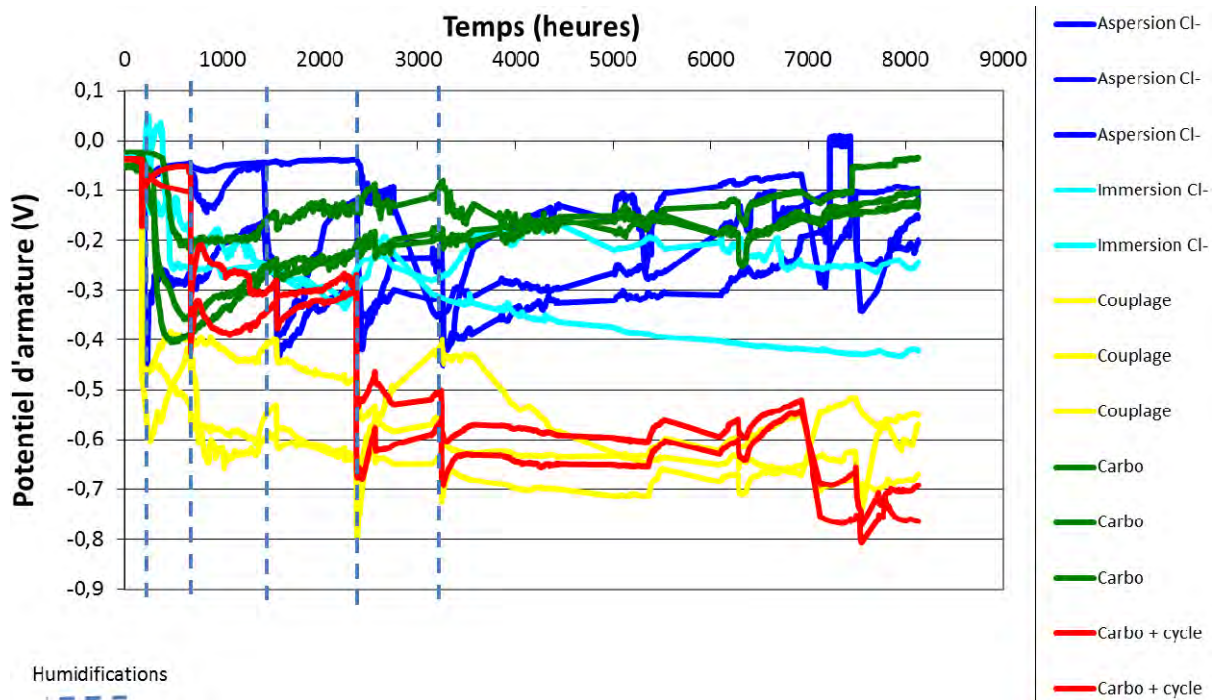


Figure 2.52 : Comportement du béton F4 en fonction de différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Les profondeurs de carbonatation mesurées par indicateur coloré ont été reportées sur la figure 2.53. On voit clairement l'effet des cycles hydriques sur la cinétique de carbonatation. Les profondeurs de carbonatation n'ont pas pu être révélées sur les éprouvettes de béton de type F4 et F1 ayant subi un essai accéléré de carbonatation en conditions hydriques stables (tableau 2.15) après 250 jours d'essais, certainement dû à un problème d'étanchéification des surfaces théoriquement non exposées. En première approximation, il est possible d'estimer la profondeur de carbonatation en utilisant une loi en racine carré du temps (Équation 1.102). Le coefficient A pourrait être estimé à partir des résultats mesurés sur les éprouvettes F3 et F2 (tableau 2.20)

Tableau 2.20 : Estimation du coefficient A ($m.s^{-1/2}$) calculé à partir des résultats mesurés sur les éprouvettes F3 et F2

Formulation	Coefficient A estimé à partir des mesures réalisées à 56 jours ($\times 10^{-6}$)	Coefficient A estimé à partir des mesures réalisées à 250 jours ($\times 10^{-6}$)
F1 – carbonatation	9,5	-
F1 – carbonatation + cycles hydriques	4,0	3,2
F2 - carbonatation	9,6	7,6
F2 – carbonatation + cycles hydriques	4,2	3,7
F3 – carbonatation	5,7	6,0
F3 – carbonatation + cycles hydriques	0,32	0,75
F4 - carbonatation	13,3	-
F4 – carbonatation + cycles hydriques	3,9	4,3

Il est possible d'estimer la profondeur théorique de carbonatation des éprouvettes de béton de type F4 et F1 ayant subi un essai accéléré de carbonatation en conditions hydriques stables en utilisant le coefficient A estimé après 56 jours d'essai. Cette hypothèse pourrait conduire à des profondeurs de carbonatation de l'ordre de 45 mm pour le béton F1 et 60 mm pour le béton F4. Mais cette estimation ne tient pas compte des modifications que subit le matériau durant le temps d'exposition et de la complexité des phénomènes mis en œuvre.

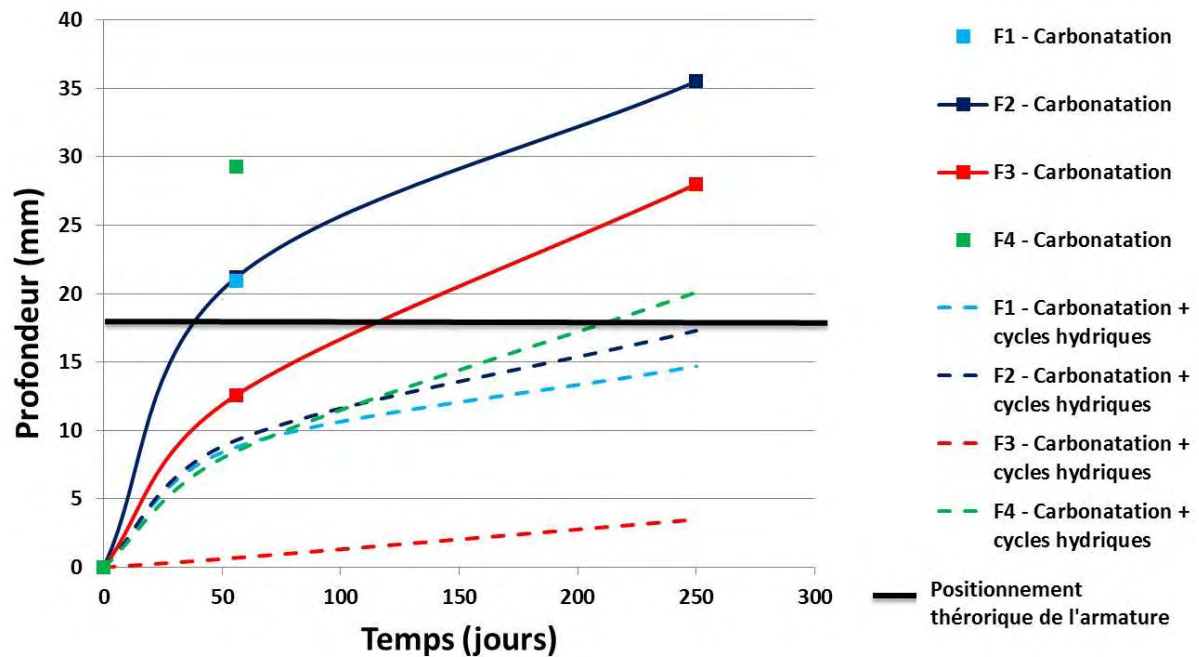


Figure 2.53 : Estimation de l'évolution de la profondeur de carbonatation

4.2 Discussion sur les profils de teneur en chlorures

4.2.1 Essais réalisés sur les bétons ayant subi les essais de durabilité

Des profils de teneur en chlorures libres et en chlorures liés ont été réalisés pour les bétons des 4 formulations ayant subi les essais de durabilité en présence d'ions chlorure (figure 2.54 et 2.55). L'interprétation des profils de teneur en chlorures libres met en avant les points suivants :

- Dans le cas des essais d'aspersion des chlorures, les espèces agressives pénètrent rapidement par absorption capillaire avec la phase liquide puis diffusent plus lentement au sein de la phase liquide lorsque celle-ci est continue. Pour les 4 types de béton, les zones de convection et de diffusion peuvent être distinguées par un pic de chlorures, plus ou moins profond en fonction de la nature du ciment et de la compacité du matériau. Ainsi les bétons présentant une porosité plus élevée, et dont le rapport $\frac{E_{eff}}{L}$ est de l'ordre de 0,6, présentent une zone de convection plus importante, à l'exception de la formulation F4 réalisée à partir d'un mélange de ciment CEM I et de laitier de haut fourneau sous forme d'addition : la capacité de fixation du laitier est mise en évidence sur la figure 2.54. Le béton F3, dont la porosité est plus faible, présente une zone de convection moins importante.
- La quantité de chlorures est plus importante aux abords de la surface dans les éprouvettes pour lesquelles les anions ont été apportés par des cycles d'aspersion que dans le cas des essais par immersion ou des essais couplés

carbonatation/chlorures. Pour des profondeurs plus importantes, et au voisinage des armatures, la quantité de chlorures libres est plus importante lorsque les éprouvettes ont été immergées dans une solution chlorée.

- Quelle que soit la formulation considérée, la quantité de chlorures libres est plus faible au sein des éprouvettes ayant subi l'essai de couplage carbonatation/chlorures. Le processus de carbonatation conduit à la formation de calcite qui peut être à l'origine d'une réduction de la porosité du béton, en particulier en peau du béton. Lors des phases d'humidification, l'eau qui pénètre au sein du matériau peut lixivier les hydrates de la matrice cimentaire. Pendant les phases de séchage, les hydrates en solution migrent avec la phase liquide du cœur du béton vers la surface. Le dioxyde de carbone pénètre dans le réseaux poreux et réagit avec le calcium contenu dans les hydrates. L'alternance de cycles d'humidification/séchage peut donc conduire à la formation d'un front de calcite proche de la surface et à une réduction de la porosité au niveau du béton d'enrobage.

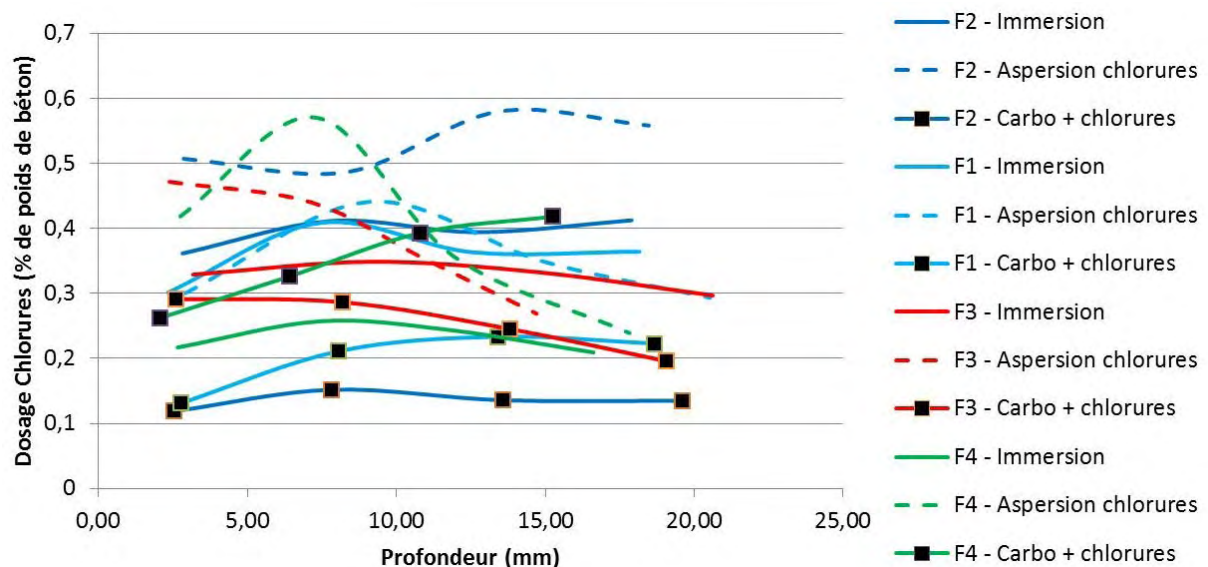


Figure 2.54 : Profils de pénétration des ions chlorure dans les 4 bétons en fonction des différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

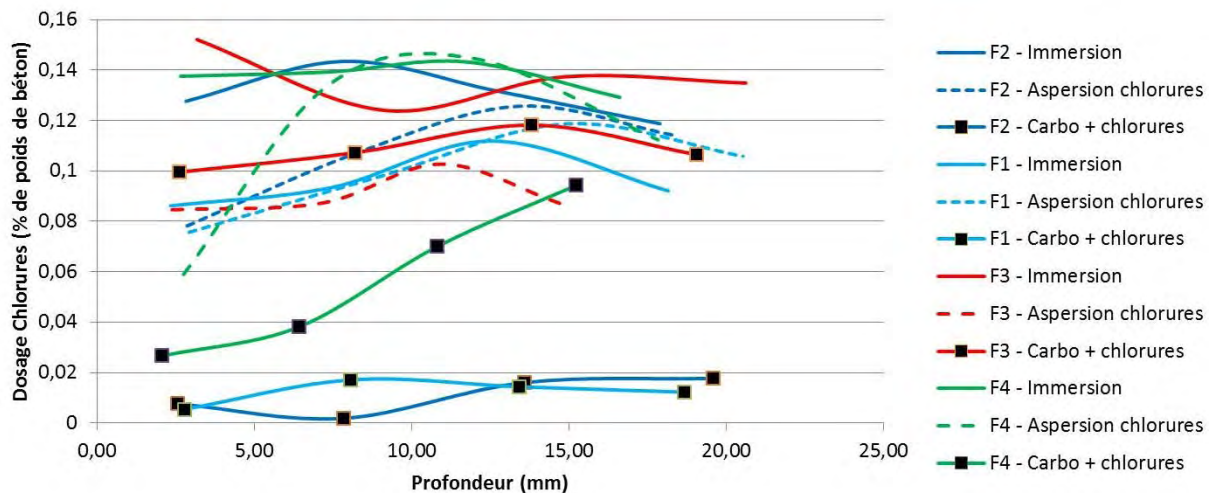


Figure 2.55 : Profils des ions chlorure liés dans les 4 bétons en fonction des différents environnements agressifs vis-à-vis des armatures.

L'interprétation des profils de teneur en chlorures libres met en avant les points suivants :

- Les bétons carbonatés présentent une capacité de fixation des chlorures plus faibles : les hydrates carbonatés ne peuvent plus fixer les chlorures. Ces résultats confirment les observations de Wang [WAN 12].
- Parmi les bétons ayant subi les essais de couplage carbonatation/chlorures/cycles hydriques, la capacité de fixation des ions chlorure est plus importante pour la formulation F3. Les bétons F3 présentent une porosité globale et une cinétique de séchage plus faibles qui freinent le processus de carbonatation. Les hydrates non carbonatés peuvent donc fixer une plus grande partie des chlorures en présence contrairement aux bétons moins compacts.

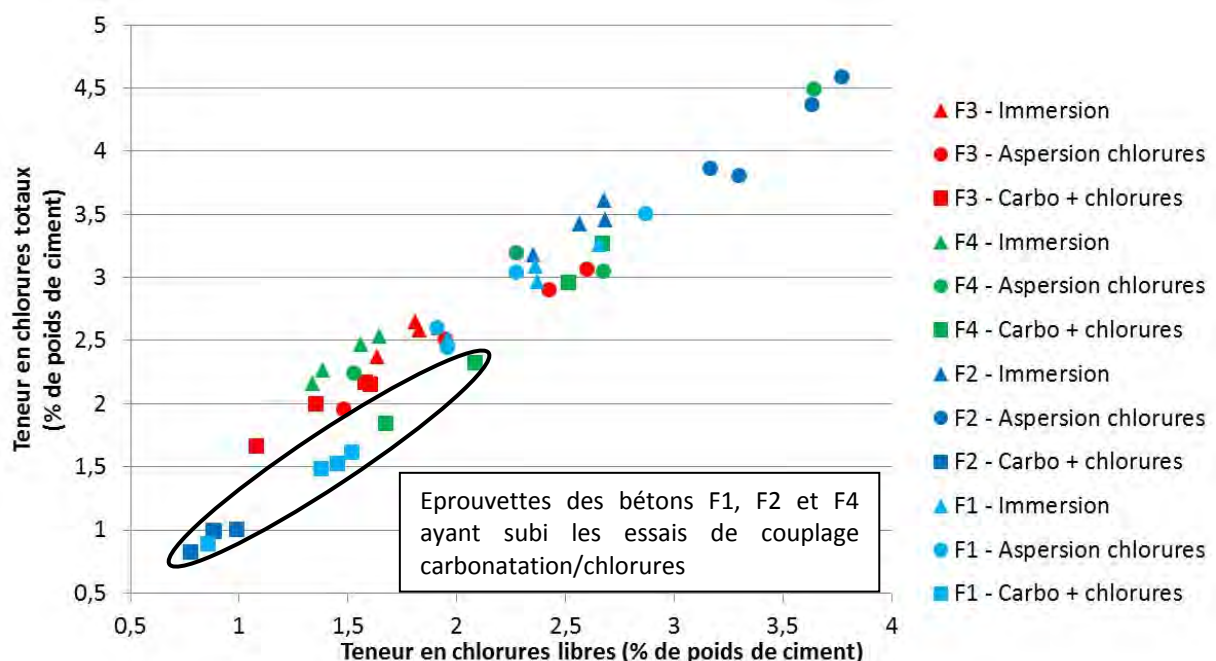


Figure 2.56 : Relation entre la teneur en chlorures totaux et la teneur en chlorures libres.

La figure 2.56 met en évidence une relation quasi linéaire entre la quantité de chlorures totaux et la quantité de chlorure libres (exprimées en % de poids de ciment). Les résultats confirment la présence de chlorures totaux en plus grande quantité dans les éprouvettes pour lesquelles les chlorures ont été apportés par aspersion d'eau. Les bétons ayant subi les essais couplés de carbonatation et d'aspersion de chlorures présentent le moins de chlorures totaux. Le remplissage de la porosité par la formation en surface de carbonates de calcium peut expliquer ce phénomène.

La figure 2.56 permet également de confirmer que les chlorures se lient plus facilement à la matrice cimentaire lorsque le phénomène de carbonatation n'entre pas en jeu. La carbonatation des hydrates empêche la fixation des chlorures.

4.2.2 Essais complémentaires : influence du taux de saturation initial

Comme discuté dans le chapitre 1, le mode de pénétration des chlorures dépend des conditions environnementales et du taux de saturation en eau du matériau : lorsqu'un béton préalablement séché est mis au contact d'une solution, les chlorures pénètrent dans un premier temps par capillarité avec la phase aqueuse à travers la phase cimentaire. Lorsque le taux de saturation est suffisamment élevé, la phase aqueuse est continue et les chlorures peuvent diffuser dans la matrice cimentaire. L'essai décrit au paragraphe 3.4.1 a été réalisé sur des éprouvettes dont le taux de saturation initial était en équilibre avec l'humidité relative du laboratoire ($55\% \pm 5$). Au contact de la solution chlorée, les ions ont donc pénétré très rapidement au sein de la matrice cimentaire, d'où le comportement observé. Une partie d'entre eux a toutefois par la suite été adsorbée ou combinée aux hydrates ; les conditions d'initiation de corrosion sont rapidement atteintes, cependant la fixation des chlorures d'une part et le manque d'oxygène d'autre part limite la vitesse de corrosion.

Des essais complémentaires ont été réalisés pour quantifier l'influence de l'état de saturation initial du matériau vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures dans la matrice cimentaire. Huit éprouvettes cubiques ont été immergées dans une solution contenant du chlorure de sodium à une concentration de l'ordre de 35 g.l^{-1} pendant 28 jours : quatre éprouvettes (série 1) ont été conservées 20 mois dans des conditions de laboratoire ($T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{H.R.} = 55\%$) avant immersion et quatre éprouvettes (série 2) ont été préalablement immergées dans une solution jusqu'à saturation. Après 28 jours d'essais, les profondeurs de pénétration de chlorures sont mesurées par imprégnation de nitrate d'argent sur la surface d'une fracture fraîche (tableau 2.21). Des profils en chlorures ont également été réalisés sur l'ensemble des corps d'épreuve (figures 2.57 et 2.58).

Tableau 2.21 : Profondeurs de pénétration des ions chlorure mesurées par imprégnation de nitrate d'argent. Résultat moyen calculé à partir de 5 mesures.

Formulation	Série 1 (conservation à $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{H.R.} = 55\%$)	Série 2 (éprouvettes préalablement saturées en eau)
F1	49,7	18,6
F2	55	18,3
F3	35,6	10
F4	55,3	13,8

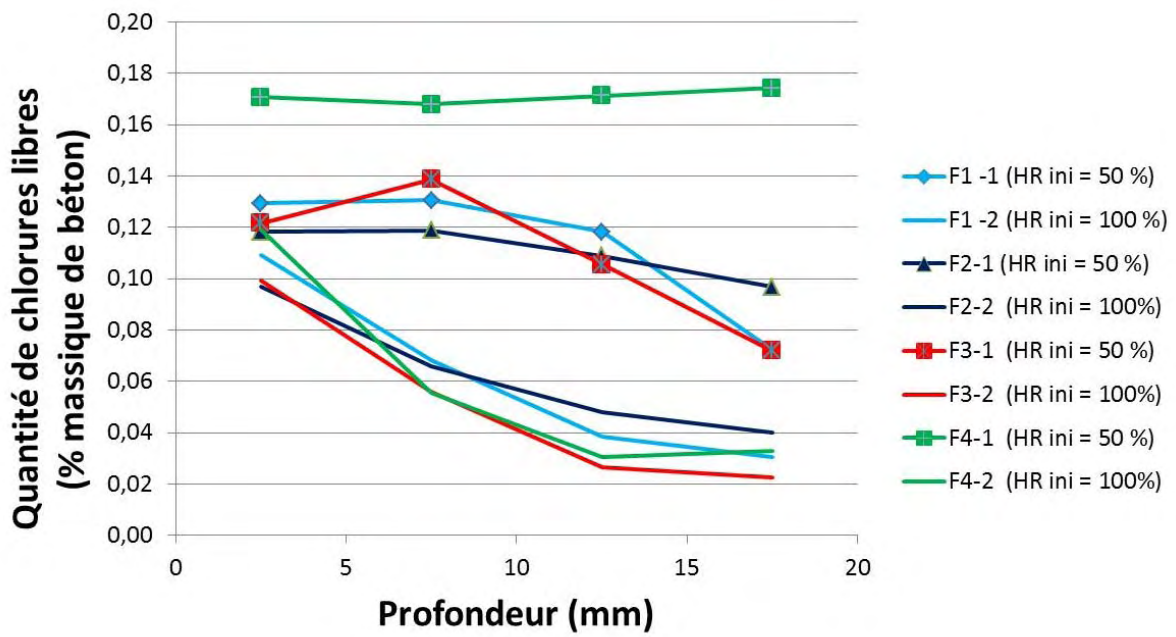


Figure 2.57 : Profils de concentration de chlorures libres exprimée en pourcentage de poids de béton

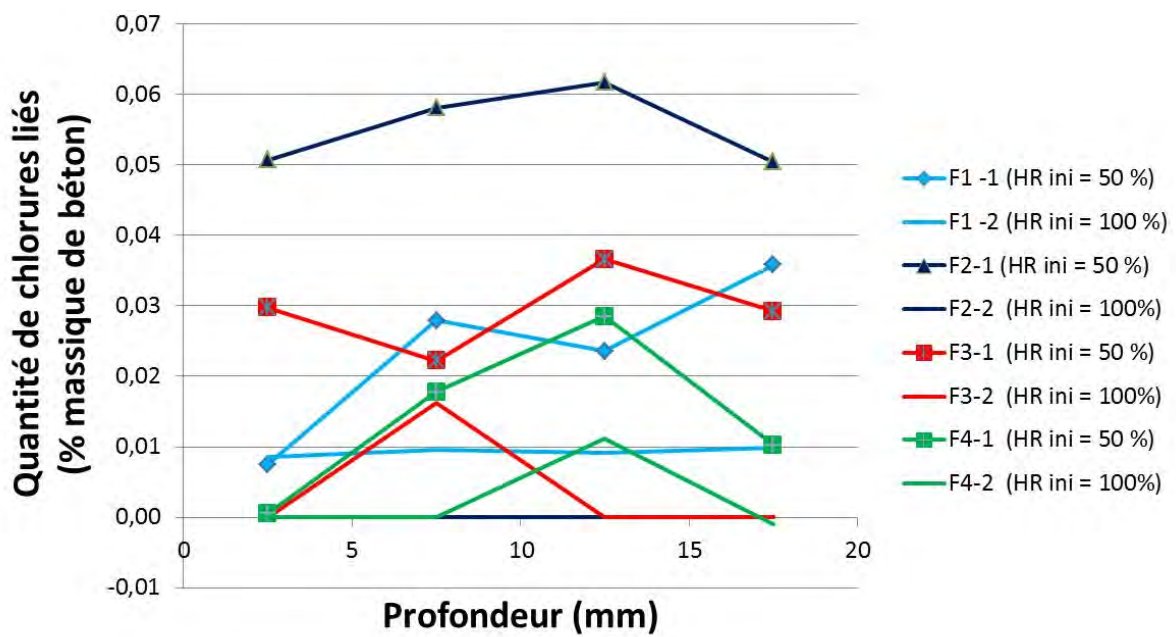


Figure 2.58 : Profils de concentration de chlorures liés exprimée en pourcentage de poids de béton

4.3 Conclusions

Le programme expérimental mis en place a permis de recueillir de nombreuses données sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et les propriétés de durabilité des matériaux étudiés. Pour traiter les effets de couplage, un montage expérimental spécifique a été mis au point permettant d'intégrer simultanément ou non :

- la carbonatation accélérée ;
- la diffusion des ions chlorures ;
- une alternance de cycles humidification/séchage de la surface en béton ;
- un suivi continu de la masse des éprouvettes testées ;
- un suivi électrochimique continu du comportement des armatures pour détecter avec précision la dépassivation des aciers.

Les résultats expérimentaux permettent de confirmer certains travaux cités dans la littérature, notamment ceux concernant les effets synergiques du couplage entre la carbonatation et les chlorures. Les travaux de Wang ont montré qu'une très faible carbonatation des hydrates diminuait fortement la fixation des chlorures [WAN 12] et d'autres études ont mis en évidence une décomposition des sels de Friedel, même pour des valeurs de pH élevées. Ces observations sont confirmées par ces travaux (figure 2.56) : la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire est affectée par la carbonatation.

Ces résultats expérimentaux ont permis de quantifier l'influence de la cure, du traitement thermique, de la compacité et de la nature du liant sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Le comportement des bétons au regard des différentes conditions environnementales favorisant la dépassivation des armatures a également été étudié.

L'influence du préconditionnement des éprouvettes avant les essais de diffusion naturelle des chlorures et de carbonatation accélérée a également été étudiée.

Les résultats montrent l'importance de prendre en compte l'évolution du taux de saturation du matériau en fonction des conditions environnementales lorsqu'on étudie la durabilité des structures en béton. Les modes opératoires des essais de durabilité traditionnels ne prennent en compte que la pénétration des agents agressifs extérieurs dans des conditions optimales et ne font pas intervenir les variations de la teneur en eau des bétons. Les essais accélérés de carbonatation développés ces dernières années sont un bon exemple :

- Le mode opératoire décrit dans la norme NF P 18-458 impose une température de $20 (\pm 3) ^\circ\text{C}$, un taux de CO_2 de $50 (\pm 5) \%$ et une humidité relative maintenue à $65 (\pm 5) \%$.
- Le mode opératoire AFPC-AFREM impose une température de $20 (\pm 2) ^\circ\text{C}$, un taux de CO_2 de $50 (\pm 5) \%$ et une humidité relative maintenue à $65 (\pm 5) \%$.
- Le mode opératoire décrit dans le projet de norme européenne FprCEN/TS 12390-12:2010 impose une température de $20 (\pm 2) ^\circ\text{C}$, un taux de CO_2 de $4 (\pm 0,5) \%$ et une humidité relative maintenue à $55 (\pm 5) \%$.

Ces essais sont réalisés sur des plages d'humidité relative favorisant la pénétration du dioxyde de carbone : comparativement à des bétons soumis à l'air ambiant et donc à des variations d'humidité relative, l'essai conduit à un résultat sécuritaire si on ne considère que

le transport des espèces agressives. On assimile alors les conditions optimales favorisant la vitesse carbonatation avec les conditions optimales favorisant la dépassivation des armatures et le processus électrochimiques de corrosion. Or la variation de teneur en eau des bétons jouent un rôle primordial dans le processus de dépassivation. Cette variabilité est de plus transférée vers les mesures de potentiel, probablement de façon amplifiée, imposant à ce dernier, après la dépassivation, une forte instabilité. Les essais accélérés comme la carbonatation ou la migration des chlorures permettent donc de caractériser le matériau vis-à-vis de la pénétration des agents agressifs, étape préliminaire au phénomène de dépassivation. Ils fournissent des informations essentielles pour la modélisation des comportements des matériaux au regard des environnements agressifs vis-à-vis des armatures. Toutefois ils ne sont pas suffisants lorsqu'on souhaite étudier la durabilité dans son ensemble. Il est alors nécessaire de prendre en compte une variation de la teneur en eau dans le béton d'enrobage et la disponibilité de l'oxygène au voisinage de l'armature. Ces essais performantiels devraient donc intégrer non seulement la phase de pénétration des espèces agressives mais également les variations de teneur en eau dues aux conditions environnementales et les réactions au voisinage des armatures pour appréhender au plus juste les probabilités de corrosion. L'essai développé dans le cadre de ces travaux de thèse pourrait devenir un essai de performance, utilisable dans le cadre d'une approche de type performantielle de la durabilité, qu'elle soit basée sur le respect de valeurs seuils à ne pas dépasser ou sur une comparaison de performance entre un béton à qualifier et un béton de référence. D'une manière générale, les essais de durabilité utilisés dans ces deux types d'approches reposent sur la caractérisation de l'aptitude du béton à résister à un processus donné en lien, le plus souvent, avec un environnement particulier que l'on peut relier aux classes d'exposition de la norme NF EN 206-1. Un essai performantiel qui intégrerait ces aspects permettrait de prendre en compte non seulement le potentiel réel d'une formulation de béton vis-à-vis des risques liés à la corrosion des armatures mais également les conditions environnementales du produit ou de la structure telle que définit dans les textes normatifs.

Chapitre 3

De l'expérimentation vers la modélisation

Développement de la méthodologie et applications

Sommaire

1. Objectifs du modèle.....	164
2. Description du modèle physique.....	165
3. Le recours à la modélisation numérique	166
3.1 Hypothèses simplificatrices sur le matériau.....	167
3.2 Hypothèses simplificatrice sur les conditions environnementales.....	167
3.3 Hypothèses simplificatrices sur les réactions modélisées	167
4. Données sur le matériau	168
5. Modélisation des mécanismes associés à la corrosion	169
5.1 Transferts hydriques.....	170
5.1.1 Modélisation des transferts d'humidité.....	170
5.1.2 Calibration du modèle de séchage.....	174
5.1.3 Conclusions sur la modélisation des transferts hydriques	175
5.2 La carbonatation.....	175
5.2.1 Modélisation de la pénétration du dioxyde de carbone en phase gazeuse	175
5.2.2 Modélisation de la pénétration des ions carbonate.....	176
5.2.6 Variation de la porosité due au phénomène de carbonatation	179
5.2.7 Estimation du pH de la solution interstitielle.....	180
5.2.8 Comparaison avec les résultats expérimentaux et calibration du modèle.....	181
5.3 Pénétration des ions chlorure	185
5.3.1 Modélisation de la pénétration des ions chlorure.....	185
5.3.2 Modélisation de la fixation des ions chlorure.....	186
5.3.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux et calibration du modèle.....	187
6. Modélisation du phénomène de corrosion	188
6.1 Conditions de dépassivation.....	189
6.2 Pénétration de l'oxygène.....	191
6.3 Mise en évidence du couplage carbonatation chlorures	193
6.4 Corrosion des armatures – Proposition d'un nouveau critère d'état limite.....	197
7. Applications du modèle de durabilité dans des conditions réelles	198
8. Perspectives d'applications probabilistes	203
9. Conclusions	204

De nombreux modèles de durabilité ont été développés pour prévoir la pénétration d'espèces chimiques à l'origine de la corrosion des armatures (dioxyde de carbone, chlorures). Le comportement des bétons vis-à-vis du gel, des attaques chimiques ou des réactions internes telles que l'alcali-réaction ont également fait l'objet de travaux de modélisation, en quantité plus limitée cependant. Il existe différents types de modèles, dont une partie est évoquée dans le chapitre 1, qui se distinguent les uns des autres par les outils conceptuels utilisés, l'étendue des phénomènes étudiés, leur complexité mais surtout par leur finalité. On distingue ainsi les modèles à finalité scientifique, les modèles « ingénieurs » et les modèles probabilistes. A noter que ces catégories ne s'excluent pas mutuellement, certains modèles développés visent plusieurs finalités, c'est le cas en particulier pour les modèles probabilistes.

L'objectif des modèles développés dans les laboratoires de recherche est de tester les hypothèses concernant les mécanismes physico-chimiques considérés comme déterminants pour l'interaction de l'environnement avec l'ouvrage et donc la durée de vie de celui-ci. S'inscrivant dans le cadre d'une démarche scientifique, ces modèles permettent d'étayer une approche conceptuelle quant aux mécanismes réactionnels en insistant sur tel phénomène qui n'aurait pas été suffisamment pris en compte dans les modèles précédents. L'introduction des phénomènes de sorption-désorption des chlorures sur les hydrates de la matrice cimentaire ou bien encore des spécificités de la migration de ces éléments en milieu non saturé constituent autant de briques supplémentaires utiles à une description plus fine de la réalité. Les modèles scientifiques constituent également un moyen de capitaliser les connaissances.

L'intérêt de ces modèles est de contribuer à une meilleure connaissance des phénomènes. Dans le cadre de l'approche performantielle de la durabilité, c'est une étape préalable au choix des indicateurs de durabilité. Par exemple, les modèles de migration des chlorures mettent clairement en avant l'intérêt d'utiliser le coefficient de diffusion des chlorures comme indicateur, plutôt que la porosité seule. La plupart des modèles de carbonatation soulignent l'importance de la réserve en portlandite, qui ralentit la pénétration du dioxyde de carbone en réagissant avec lui pour former de la calcite. Ces modèles peuvent également être utilisés pour définir les caractéristiques d'un essai de performance. On sait par exemple que le préconditionnement des corps d'épreuve avant l'essai de carbonatation accéléré a une grande influence sur la cinétique de carbonatation. Un modèle physico-chimique intégrant la sorption et la désorption d'eau peut être utile pour définir la température et la durée du séchage de préconditionnement.

Ces modèles constituent également une étape incontournable pour la réalisation des outils nécessaires aux ingénieurs. Du point de vue pratique de l'ingénieur, les modèles précédents constituent une première base qui nécessite d'être reprise, complétée et souvent simplifiée afin de répondre aux besoins du terrain :

- *leur finalité étant de décrire de façon extrêmement précise un ou plusieurs phénomènes physico-chimiques en particulier, les modèles précédents ne prennent généralement pas en compte des facteurs de premier ordre propre à l'exécution des structures, comme la cure par exemple, ou bien encore la variabilité de l'environnement (humidité relative, température...);*
- *on ne dispose pas forcément de modes opératoires reconnus pour tous les paramètres d'entrée utilisés dans les modèles à finalité scientifique ;*

- *la validation des modèles est souvent réalisée sur un nombre limité d'expériences et rarement étendue à des ouvrages in-situ.*

Des travaux ont été menés pour répondre aux besoins des utilisateurs finaux, en particulier au sein de la fib (Fédération Internationale du Béton). Le modèle proposé pour la carbonatation par exemple intègre les caractéristiques du matériau béton, mais également celles liées à la réalisation de la structure ainsi que l'environnement. Il est intéressant de noter que le modèle proposé par la fib permet d'intégrer les incertitudes liées au fait qu'on utilise un essai accéléré.

Enfin, les modèles développés dans une démarche probabiliste intègrent la variabilité des paramètres liés au matériau, à l'exécution de l'ouvrage et à l'environnement. Pour les paramètres de premier ordre, on utilise donc comme paramètres d'entrée les valeurs moyennes des propriétés de durabilité, mais également leur coefficient de variation. In fine, ils permettent de calculer l'évolution d'un indice de fiabilité dans le temps en intégrant par exemple la variabilité de l'enrobage des aciers et celle des caractéristiques du béton, celles-ci sont étroitement liées aux dispositions retenues pour l'exécution des structures. Ces modèles probabilistes peuvent être utilisés dans le cadre de l'approche performantielle pour quantifier les seuils associés aux indicateurs de durabilité ou bien encore définir dans l'approche comparative les règles d'acceptation d'un béton à qualifier.

L'objectif de ce présent chapitre est de mettre au point un modèle capable de simuler la dépassivation et la corrosion des armatures dans un béton soumis à un environnement agressif et de décrire les mécanismes contrôlant la cinétique de la corrosion. La modélisation de ces phénomènes doit pouvoir permettre d'optimiser le dimensionnement des enrobages des armatures vis-à-vis de ces environnements pour les structures nouvelles et d'estimer une durée de vie résiduelle dans le cas d'un ouvrage existant.

1. Objectifs du modèle

La corrosion des armatures est une problématique majeure dans le domaine de la durabilité des constructions en béton armé. De nombreux travaux ont été menés pour mettre au point des modèles prédictifs permettant d'appréhender de manière plus ou moins précise les mécanismes de durabilité associés à la corrosion. Couplés à un algorithme de calcul d'indice de fiabilité dans un contexte probabiliste, ces modèles peuvent être considérés comme des outils puissants pour évaluer la durabilité d'une structure. Comme discuté dans le paragraphe 4.3.3 du chapitre 1, cette évaluation passe par la définition précise d'un état limite dont la probabilité d'occurrence acceptable dépend des conséquences. Une analyse des différents états limites de service (ELS) et d'états limites ultimes (ELU) a été exprimée en termes d'indices de fiabilité dans le chapitre 1 (Équation 1.119 à 1.121). Dans les trois cas apparaît l'indice de fiabilité β_D associé à la dépassement de l'armature. Cet indice est nécessairement inférieur à celui de l'ELS considéré puisque qu'il concerne une probabilité d'occurrence plus forte. La valeur limite de l'indice de fiabilité recommandé par les Eurocodes pour l'état limite de service est $\beta_{ELS} = 1,5$.

Les modèles de durabilité reposent également essentiellement sur la phase de pénétration des espèces agressives et sur les conditions de dépassement des armatures et ne font généralement pas apparaître l'initiation du processus de corrosion. Il est donc logique d'admettre que l'indice cible de dépassement β_D est inférieur à 1,5 pour ces modèles (par exemple, DURACRETE [DUR 00] et Hyvert [HYV 09] proposent respectivement 1,3 et 1) car la dépassement de l'acier n'entraîne pas immédiatement d'altérations structurales. L'indice de fiabilité proposé dans l'Eurocode 2 prend implicitement en compte les deux phases mais les modèles de durabilité actuels considèrent la dépassement des armatures comme état limite. Pourtant, il y aurait tout intérêt à différencier la dépassement de l'amorçage réel de la corrosion. L'analyse des résultats expérimentaux du chapitre 2 appuie cette démarche.

L'analyse croisée des courbes de potentiels d'armature pour l'essai de carbonatation accélérée et des valeurs des vitesses de corrosion estimées par les mesures de résistance de polarisation post-dépassement met en avant des vitesses de corrosion très faibles malgré une dépassement précoce des armatures. L'humidité relative constante et maintenue au voisinage de 55 % ne permet pas de réunir toutes les conditions pour amorcer la corrosion à une vitesse non négligeable. En revanche, lorsque les essais accélérés font intervenir des échanges hydriques on remarque des vitesses de corrosion nettement plus élevées du fait de la disponibilité d'oxygène en quantité suffisante et d'un taux d'humidité important. L'ensemble des courbes de potentiel d'armature met également en évidence des chutes transitoires de potentiels qui peuvent être assimilées à des phénomènes de dépassement ponctuels. Si l'ensemble des conditions est réuni, en particulier en cas d'apport d'eau extérieure contenant des carbonates et des chlorures pouvant être transportés profondément dans le béton d'enrobage par mouvement convectif avec la phase liquide, la corrosion peut s'initier momentanément. Considérer cette dépassement comme état limite pour une structure en béton armé serait toutefois très conservatif au regard de la durée d'utilisation réelle du projet. En effet, ce n'est pas parce que les conditions de dépassement sont présentes au voisinage d'une armature que celle-ci va avoir une vitesse de corrosion importante ; il faut également que le flux d'oxygène et la surface dépassement soient

significativement importants. Faire porter un état limite sur la seule condition de 1^{re} dépassivation revient donc à ignorer les autres facteurs limitant de la corrosion, ce qui peut conduire à l'adoption d'enrobage excessifs. Une analyse objective du risque de corrosion se doit par conséquent de raisonner non pas seulement en termes de dépassivation, mais en quantité de produit de corrosion.

Rappelons que la dépassivation des armatures peut être attribuée majoritairement à une baisse du pH au voisinage de l'armature ou à une concentration en ions chlorure suffisamment importante pour détruire localement la couche de passivation. L'amorçage de la corrosion est ainsi conditionné par l'un de ces deux critères de dépassivation et par la présence d'une quantité d'oxygène et d'eau suffisante au voisinage de l'armature. Il serait par conséquent possible de définir un état limite en termes de quantité de produit corrodé (perte de section d'armature ou épaisseur d'acier corrodé). Le phénomène de corrosion pourrait alors s'initier momentanément sans être préjudiciable pour la structure, seul l'intégrale de la vitesse de corrosion présenterait un réel intérêt pour l'ingénieur. L'état limite à considérer deviendrait donc la quantité seuil de produits de corrosion pouvant nuire à l'apparence, à l'usage ou à la solidité de l'ouvrage.

C'est ce nouvel état limite que nous proposons d'exploiter dans la suite de ces travaux. Le modèle développé devra donc être capable de calculer la quantité corrodée en fonction du temps pour des conditions environnementales transitoires ; de plus cet état limite devra pouvoir être intégré dans un contexte probabiliste pour prendre en compte les aléas matériau et environnementaux.

2. Description du modèle physique

Le modèle proposé doit permettre de considérer un état limite basé sur l'intégrale temporelle de la vitesse de formation des produits de corrosion. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, de connaître la vitesse de corrosion des armatures à chaque instant. Celle-ci peut être exprimée en fonction de la vitesse de réduction de l'oxygène à la surface de l'armature, de la porosité du matériau et du taux de saturation (Équations 1.41 et 1.42). Ces paramètres devront donc être pris en compte dans la modélisation.

Nous considérons que l'initiation de la corrosion est conditionnée par la dépassivation de de l'acier induit par l'un des deux critères suivants :

- la carbonatation du béton d'enrobage : ce phénomène conduit à une chute du pH qui peut passer de 13,5 à des valeurs inférieures à 9. Le pH de la solution interstitielle peut être estimé à tout moment en appliquant la condition d'électro-neutralité aux ions majoritaires suivants : Ca^{2+} , OH^- , H_3O^+ , Cl^- , et CO_3^{2-} .
- La présence d'une quantité seuil d'ions chlorure suffisamment élevée dans la solution interstitielle au voisinage de l'armature.

Exprimer le pH de la solution interstitielle à tout moment et en tout point d'une éprouvette en béton nécessite la description complète du processus de carbonatation et de pénétration des ions chlorure. Les phénomènes de couplage « carbonatation/chlorures » sont également pris en compte (effet de la carbonatation des hydrates sur la capacité de fixation des chlorures, carbonatation des sels de Friedel et libération de chlorures libres...).

Enfin, les phénomènes de carbonatation, de pénétration des ions chlorure et de corrosion des armatures dépendent de la porosité et de l'état hydrique du matériau. Il est donc

primordial de s'intéresser en premier lieu à cet aspect. Ces deux propriétés dépendent à la fois des conditions environnementales et des paramètres du matériau. Ils peuvent évoluer au cours de la durée d'exposition du matériau. La figure 3.1 illustre l'organisation du modèle de durabilité développé ci-après.

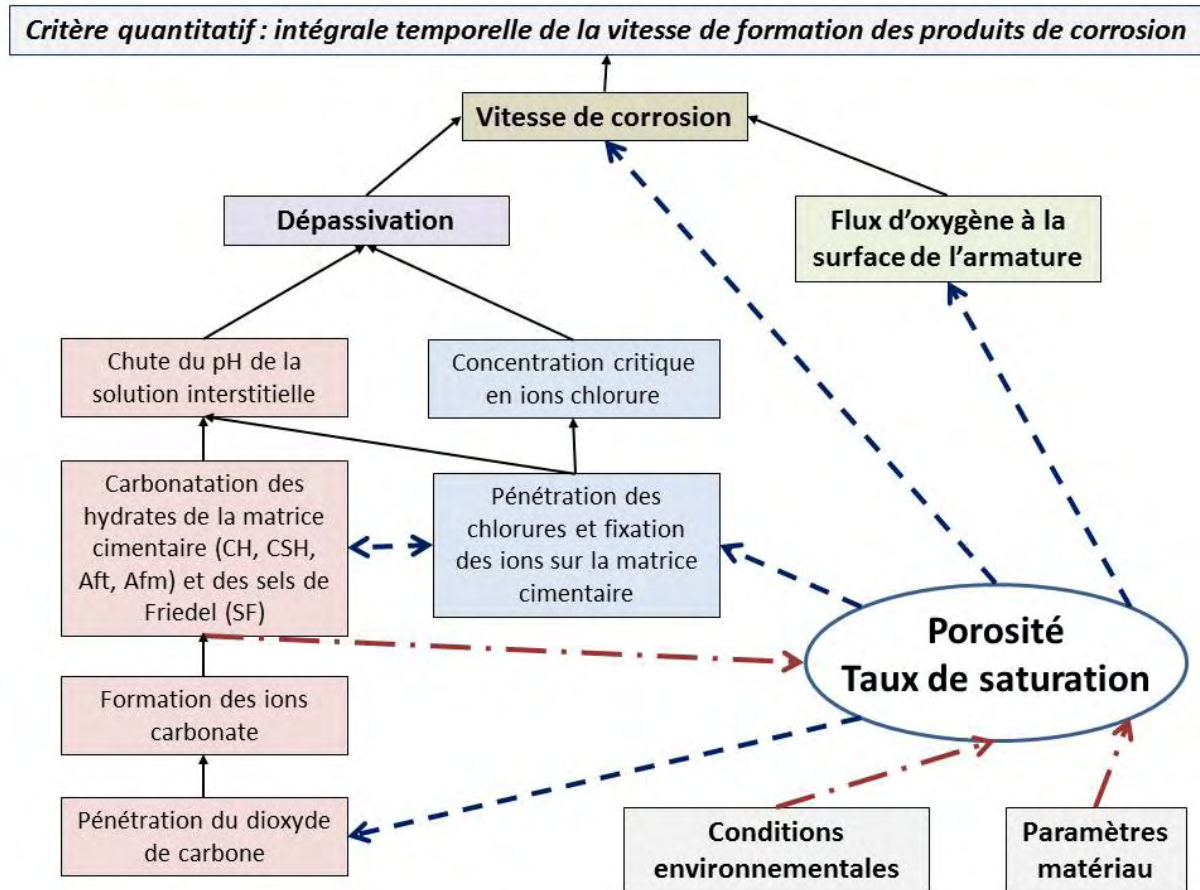


Figure 3.1 : Illustration de l'organisation du modèle de durabilité

3. Le recours à la modélisation numérique

Le programme expérimental décrit dans le chapitre 2 a permis de caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et d'estimer leur comportement de durabilité en conditions réelles. Différents types de modèles de durabilité ont été identifiés en introduction du présent chapitre. Recourir à la modélisation numérique est indispensable pour modéliser les mécanismes couplés de corrosion, de carbonatation et de la pénétration des chlorures en conditions d'humidité variable car les phénomènes de transfert hydriques et de couplage sont complexes et font intervenir des équations fortement non linéaires : la modélisation de type numérique permet de décrire les systèmes physiques en discrétisant le domaine étudié par éléments finis. La difficulté réside dans le choix d'un compromis entre la précision donnée par les résultats du modèle et le temps de calcul associé : plus le modèle fait intervenir des phénomènes décrits de manière complexe plus le temps de réponse du modèle sera important. Il est donc nécessaire d'établir quelques hypothèses simplificatrices au préalable.

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

3.1 Hypothèses simplificatrices sur le matériau

- Le matériau est composé d'une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse :
 - le squelette solide est considéré comme indéformable ;
 - la phase liquide est incompressible ;
 - la phase gazeuse est composée de deux gaz parfaits :
 - l'air sec de pression partielle P_a ;
 - la vapeur d'eau de pression partielle P_v ;
 - la pression totale de gaz est égale à la pression atmosphérique en tout point.

- La stœchiométrie des C-S-H formés lors de l'hydratation du ciment présente un rapport C/S moyen égal à 1,65. Les C-S-H formés lors des réactions pouzzolaniques présentent un rapport C/S plus faible (proche de 1).

3.2 Hypothèses simplificatrice sur les conditions environnementales

Les effets de la température ne sont pas pris en compte car elle est supposée constante ($T = 293 \text{ K}$) et les forces de gravité sont négligées car supposées faibles devant les forces capillaires.

3.3 Hypothèses simplificatrices sur les réactions modélisées

On considère que les réactions chimiques ne sont pas instantanées. Une constante cinétique est systématiquement introduite dans les équations utilisées pour décrire ces réactions.

Les réactions avec les hydrates ou les anhydres ont lieu sans déplacement des constituants de ces phases. La solubilisation des ions calcium, leur transport en solution et leur possible recombinaison ne sont donc pas pris en compte dans ce modèle. Toutefois il serait intéressant d'introduire cet aspect en perspective d'études [DAM 11].

Les vitesses de carbonatation en conditions hydriques variables pourraient donc être surestimées pour certains bétons. En effet, en phase de séchage, l'eau quitte le béton sous forme liquide ou de vapeur. Proche de la surface, le front de séchage rencontre le front de dioxyde de carbone qui se dissout dans le liquide interstitiel et carbonate les hydrates de la matrice cimentaire ce qui peut conduire à la formation en surface du béton d'une couche de calcite qui serait à l'origine d'un bouchage de la porosité [BAR 04]. De même, en phase d'humidification, les carbonates rentrent par mouvement convectif avec la phase liquide alors qu'en phase de séchage, les carbonates contenus dans le liquide interstitiel repartent avec la phase liquide vers la surface du béton et peuvent réagir avec les hydrates du matériau et former une couche de carbonates de calcium en surface. Ces phénomènes de surface ne sont pas modélisés dans le cadre de ces travaux du fait de la non-prise en compte du transfert de calcium.

Les réactions de carbonatation des bases alcalines de type NaOH et KOH ne sont pas pris en compte dans l'estimation du pH de la solution interstitielle. Le pH est donc contrôlé par la présence de portlandite, ce qui conduit à le sous-estimé d'autant plus que le ciment est initialement chargé en alcalins.

4. Données sur le matériau

La modélisation du comportement des bétons vis-à-vis des agressions extérieures auxquelles il peut être confronté requiert la connaissance préalable de données physico-chimiques sur le matériau. En outre la quantité de calcium carbonatable contenue dans les hydrates fait partie des données d'entrée à connaître pour modéliser convenablement le phénomène de carbonatation. Le système d'équation proposé par Sellier [SEL 06] à partir des travaux d'Adenot [ADE 92] peut être utilisé pour obtenir simplement ces valeurs. Il est basé sur la conservation massique des oxydes qui entrent en jeu dans les mécanismes d'hydratation, dans le cas d'un ciment sans ajout il vient :

$$\begin{cases} CH + 1,65CSH + 4AF_m + 6AF_t (\text{ou } 3C3AH6) = \alpha CaO \\ \alpha SiO_2 = CSH \\ 2AF_t (\text{ou } 2C3AH6) + 2AF_m = 2\alpha Al_2O_3 \\ \alpha SO_3 = 3AF_t (\text{ou } 0C3AH6) + AF_m \end{cases} \quad (\text{Équations 3.1})$$

où :

- CH : quantité molaire de portlandite (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- CSH : quantité molaire de C-S-H (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- AF_m : quantité molaire de monosulfoaluminate (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- AF_t : quantité molaire de trisulfoaluminate (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- C3AH6 : quantité molaire de hexahydrate (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃ : quantité molaire d'oxydes contenus dans le ciment anhydre (mol.l⁻¹ de pâte cimentaire) ;
- α : degré d'hydratation.

Dans le cas d'un ciment avec ajout, le rapport C/S est inférieur à 1,65. On pourra se reporter à [KOL 12] pour les ciments composés.

Par défaut, le système est résolu en supposant la présence d'ettringite. Toutefois, si la quantité de sulfates est trop faible et ne permet pas de résoudre le système, on suppose la présence prédominante de l'hexahydrate. En présence d'un anhydre plus chargé en fer qu'en aluminium, les hydrates ferrifères formés ont un comportement en décalcification analogue aux alumineux, ce qui permet de les confondre.

Le degré d'hydratation peut être estimé à partir de l'équation proposé par Waller [WAL 99] :

$$\alpha = 1 - e^{\left(-3,3 \frac{E_{eff}}{C}\right)} \quad (\text{Équation 3.2})$$

Le tableau 3.1 résume les quantités initiales d'hydrates théoriquement présentes dans chacune des formulations.

Tableau 3.1 : Quantités théoriques initiales d'hydrates

	F1	F2	F3	F4
	0,86	0,86	0,77	0,86
Fraction volumique théorique de pâte cimentaire	0,39		0,32	0,32
Ca _(CH) en mol.m ⁻³ de béton	1 530		1 316	454
Ca _(CSH) en mol.m ⁻³ de béton	2 269		1 951	1 849
Ca _(AFm) en mol.m ⁻³ de béton	392		337	316
Ca _(AFt) en mol.m ⁻³ de béton	188		162	428

La porosité accessible à l'eau, le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure et la perméabilité à l'eau liquide sont également des paramètres qui seront utilisés pour caractériser le comportement du matériau vis-à-vis des transferts d'eau, de chlorures, du dioxyde de carbone et des carbonates. Ces données sont issues des essais présentés dans le précédent chapitre.

5. Modélisation des mécanismes associés à la corrosion

De manière générale, on cherchera à modéliser les transferts sous la forme d'équation de conservation de type :

$$C \frac{\partial x}{\partial t} = -\text{div}(-\bar{\varphi}_x) + \beta \quad (\text{Équation 3.3})$$

où x représente l'espèce considérée, C désigne le terme capacitif, φ_x est le flux incluant la partie diffusive et la partie convective, β représente un terme de source ou de puits, selon son signe.

La complexité des interactions prises en compte dans ce modèle nécessite de valider les phénomènes de transferts les uns après les autres. La description de la modélisation de chacun des mécanismes associés à la corrosion se conclue donc par une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur des essais simples et réalisés dans des conditions maîtrisées. Cette comparaison permettra également de calibrer toutes les physiques mises en œuvre les unes après les autres.

5.1 Transferts hydriques

5.1.1 Modélisation des transferts d'humidité

La modélisation des transferts hydriques dans le béton est abordée dans le chapitre 1 en décrivant le transport diffusif et convectif de l'eau liquide et le transport purement diffusif de la phase gazeuse considérée comme un mélange de vapeur d'eau et d'air sec (Équation 3.4).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_l \varphi S_r + \frac{p_v M_v}{RT} \varphi (1 - S_r) \right] = -\text{div} \left(\rho_l \frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad} p_l} + \frac{M_v}{RT} D \overrightarrow{\text{grad} p_v} \right) + \beta_{H_2O} \quad (\text{Équation 3.4})$$

Les termes qui apparaissent dans l'équation 3.4 sont décrits dans le chapitre 1. Les termes p_v (Équation 3.5 et 3.6) et p_l (Équation 3.7 et 3.8) peuvent être exprimés en fonction d'une autre variable : l'humidité relative h .

$$p_v = h \cdot p_{vsat} \quad (\text{Équation 3.5})$$

$$p_{vsat} = 101325 \cdot e^{\frac{13,7 - 5120}{T}} \quad (\text{Équation 3.6})$$

$$p_l = p_g + \rho_l \frac{RT}{M_v} \ln h \quad (\text{Équation 3.7})$$

$$\overrightarrow{\text{grad} p_l} = \rho_l \frac{RT}{M_v} \cdot \frac{1}{h} \cdot \overrightarrow{\text{grad} h} \quad (\text{Équation 3.8})$$

Le degré de saturation peut être exprimé en fonction de l'humidité relative à l'aide des isothermes de sorption et de désorption noté S_r dans les équations suivantes. En combinant les équations 3.4 à 3.8, il est possible d'exprimer les transferts hydriques sous la forme de l'équation 3.9 :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\underbrace{\rho_l \varphi S_r + \frac{h p_{vsat} M_v}{RT} \varphi (1 - S_r)}_{\text{Terme capacitif}} \right] = \text{div} \left(\underbrace{\rho_l^2 \frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \cdot \frac{1}{h} \overrightarrow{\text{grad} h} + \frac{M_v}{RT} R_{dg} D_0 \overrightarrow{\text{grad} h}}_{\text{Terme diffusif}} \right) + \beta_{H_2O} \quad (\text{Équation 3.9})$$

$$\left[\rho_l \varphi \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{p_{vsat} M_v}{RT} \varphi \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} = \text{div} \left(\underbrace{\rho_l^2 \frac{k_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \cdot \frac{1}{h} \overrightarrow{grad} h}_{F_l} + \underbrace{\frac{M_v}{RT} R_{dg} D_0 \overrightarrow{grad} h}_{F_v} \right) + \beta_{H_2O}$$

(Équation 3.10)

L'équation 3.9 fait apparaître le terme R_{dg} de résistance à la diffusion des gaz dans le milieu poreux (Équation 1.85). La résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz dépend de la porosité et de la teneur en eau. Les paramètres A et B ont été proposés par Millington [MIL 59], puis recalés par Thiery [THI 07] sur la base de résultats expérimentaux obtenus sur mortiers. Ces paramètres pourraient être différents sur des bétons. Ils seront calibrés sur la base des résultats expérimentaux.

L'équation 3.10 permet de caractériser les transferts hydriques dans le matériau poreux en prenant en compte l'évolution de l'état hydrique du matériau due au phénomène de carbonatation. Le second membre de l'équation 3.10 fait apparaître séparément la contribution du flux diffusif de l'eau liquide, noté F_l , et celle du flux convectif de vapeur d'eau, noté F_v , dans les transferts hydriques.

Cette décomposition permettra d'exprimer le transport des ions chlorure et des carbonates avec le mouvement convectif de l'eau liquide. Il est donc possible de décomposer la part du transport d'eau en une fraction liquide et une fraction gazeuse dans cette équation, ce qui constitue une originalité du modèle permettant d'améliorer la description des transferts convectifs.

Le terme source β_{H_2O} représente la libération de l'eau due à la carbonatation des hydrates (Équation 1.99). En l'absence de données sur la fraction d'eau structurale libérée par la carbonatation des C-S-H, nous considérons uniquement la libération d'eau provoquée par la carbonatation de la portlandite :

$$\beta_{H_2O} = - \frac{\partial [CH]}{\partial t} \frac{M_{H_2O}}{\rho_l}$$

(Équation 3.11)

Le tableau 3.2 résume les paramètres qui régissent les transferts hydriques.

Tableau 3.2 : Paramètres utilisés pour les transferts hydriques (* valeur initiale)

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur numérique
Masse volumique de l'eau	ρ_l	kg.m^{-3}	1 000
Porosité *	\emptyset	-	0,154 *
Pression de vapeur saturante	p_{vsat}	Pa	2 327
Masse molaire de la vapeur d'eau	M	kg.mol^{-1}	0,018
Taux de saturation du béton	Sr	%	cf. figure 3.2
Viscosité dynamique de l'eau	η_l	Pa.s	$1,002.10^{-3}$
Perméabilité à l'eau liquide	k_l	m^2	4.10^{-20}
Perméabilité relative à l'eau liquide	k_{rl}	-	cf. Équation 1.82
Constante des gaz parfaits	R	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	8,31
Température	T	K	293
Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau hors milieu poreux	D_0	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$2,48.10^{-5}$
Résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz	R_d	-	cf. Équation 1.85
Masse molaire H ₂ O	$M_{\text{H}_2\text{O}}$	kg.mol^{-1}	0,018

Le taux de saturation du béton, en équilibre avec l'humidité relative environnante, est donné par les courbes de sorption et de désorption (figures 2.11 à 2.14).

Pour chacune des valeurs d'humidité relative, on prend la moyenne des valeurs de sorption et de désorption et on construit une courbe sorption et une courbe de désorption moyenne (Figure 3.2). La perméabilité relative est alors calculée avec la relation de Van Genuchten (Équation 1.82) dans laquelle le paramètre m joue le rôle de paramètre de calibration.

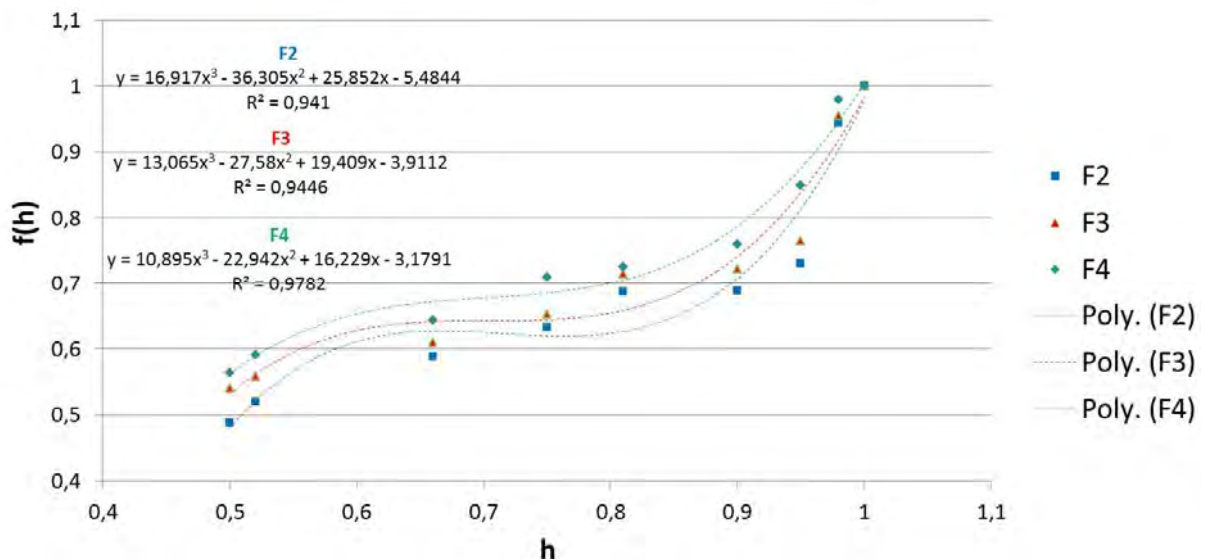
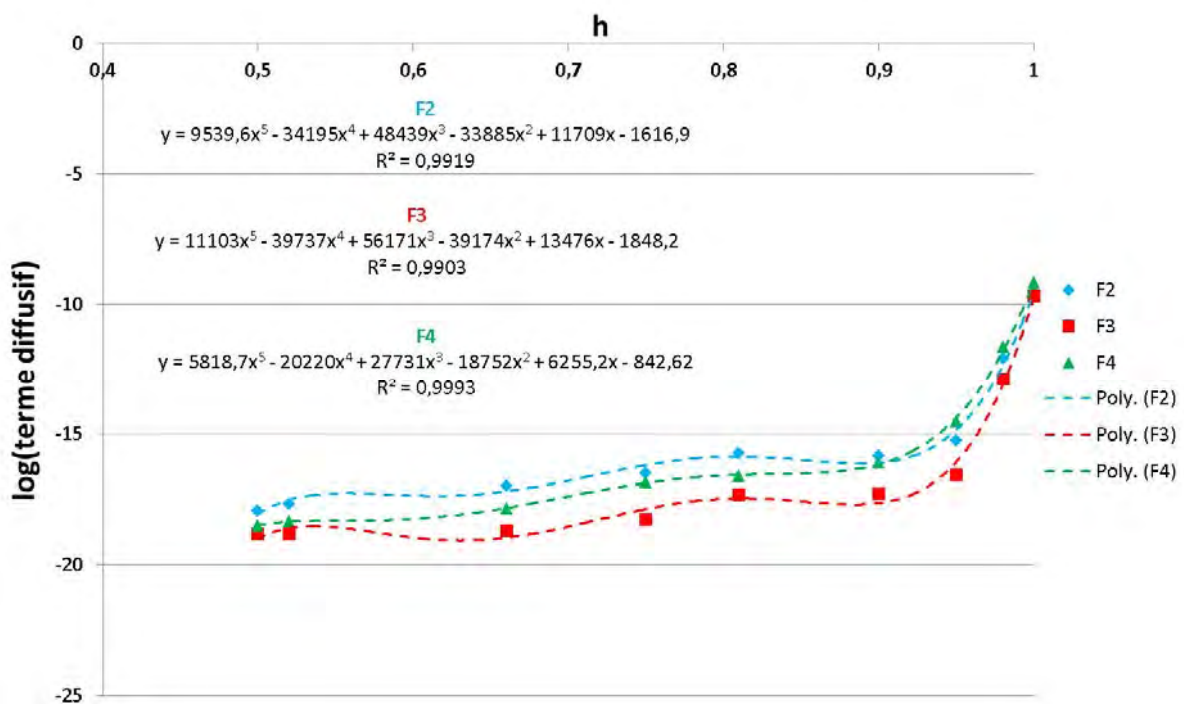
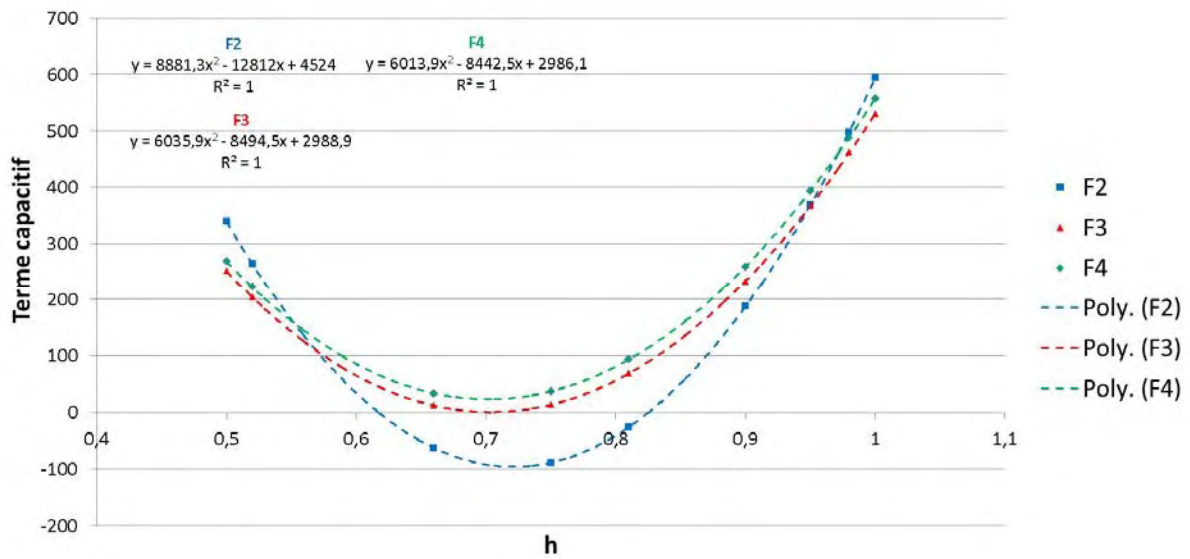


Figure 3.2 : Ajustement des courbes de désorption sur les résultats expérimentaux

La connaissance de ces courbes de désorption nous permet d'en déduire les différents termes de l'équation 3.10 qui sont à leur tour ajustés au moyen de fonctions polynomiales pour accélérer les calculs numériques et assurer la continuité des fonctions nécessaire au bon fonctionnement du logiciel de résolution par éléments finis (figures 3.3 et 3.4).



Les termes diffusifs et capacitifs sont intégrés via les équations polynomiales. La continuité des fonctions permet de faciliter la convergence du solveur éléments finis. La comparaison

des résultats modélisés avec les résultats expérimentaux sera réalisée à partir des données de désorption pour la simulation des phases de séchage.

5.1.2 Calibration du modèle de séchage

Les essais de cinétique de séchage unidirectionnel réalisés sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 110 mm et de hauteur 220 mm ont permis de caler le paramètre m de l'équation 1.82.

La figure 3.5 compare les pertes de masse expérimentales dues au séchage des éprouvettes cylindriques pendant 200 jours (cf. paragraphe 2.6 du chapitre 2) et les résultats modélisés. Les éprouvettes ont préalablement été saturées en eau liquide avant d'être conservées en laboratoire dans des conditions stables d'humidité relative ($55 \pm 5 \%$). La condition aux limites n'est cependant pas appliquée de manière brutale pour éviter qu'elle ne soit incompatible avec la condition initiale et qu'elle ne conduise à des problèmes de convergence lors de la résolution numérique. Le paramètre m joue le rôle de paramètre de calibration et une étude paramétrique des coefficients A et B de l'équation de résistance à la diffusion des gaz conduit respectivement aux valeurs 1,2 et 2,7, proches des valeurs originales proposées par Millington. Les résultats modélisés reproduisent fidèlement la perte de masse enregistrée expérimentalement, particulièrement pendant les 100 premiers jours pour les trois bétons. La modélisation du séchage du béton F2 surestime la perte de masse après 100 jours de séchage. On peut donc considérer que les pertes de masses modélisées sont représentatives du comportement réel du béton en considérant que sur des cycles aléatoires annuels d'humidification/séchage la période de séchage est inférieure à une centaine de jours.

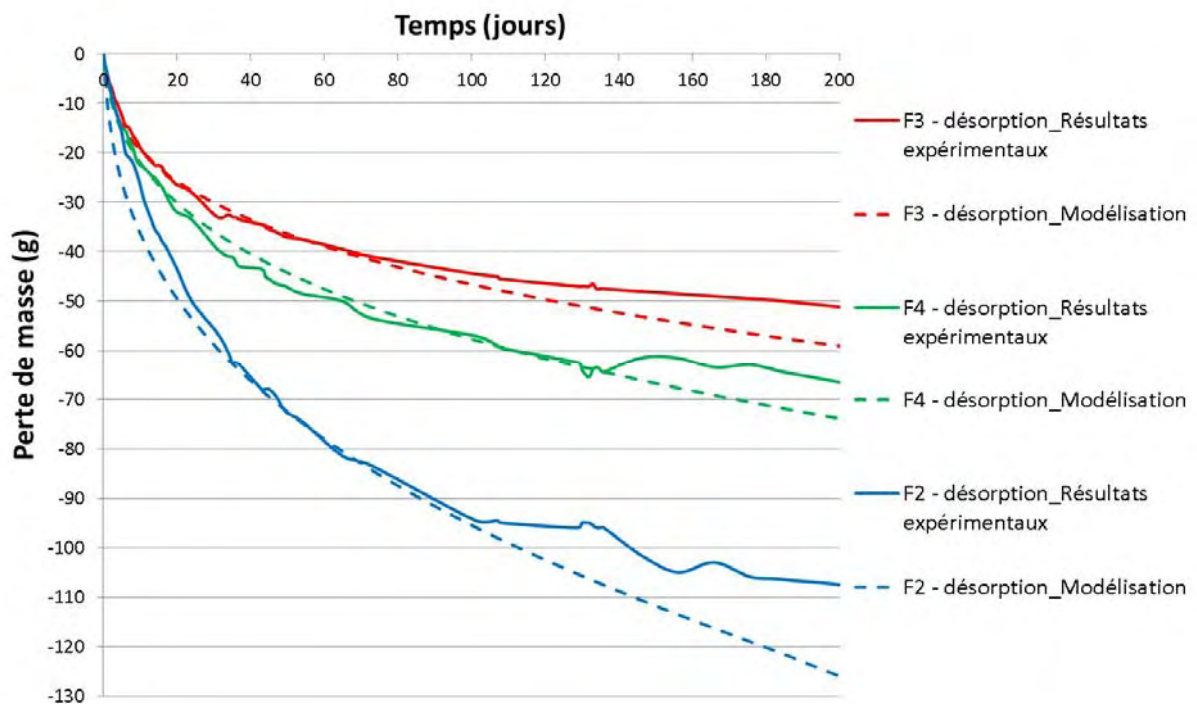


Figure 3.5 : Comparaison entre les pertes de masses mesurées sur les éprouvettes cylindriques et les résultats modélisés pour $m = 0,22$; $0,16$ et $0,16$ respectivement pour F2, F3 et F4

5.1.3 Conclusions sur la modélisation des transferts hydriques

En toute rigueur, la modélisation de la pénétration des espèces agressives dans le réseau poreux en régime hydrique transitoire nécessiterait de prendre en compte les deux pentes de l'isotherme d'adsorption du matériau : la courbe de désorption pendant la phase de séchage et la courbe de sorption pendant la phase d'humidification. Toutefois, cette possibilité n'a pas été implantée dans le code de calcul c'est pourquoi seules les courbes de désorption seront exploitées dans la suite de la modélisation. De plus afin d'éviter les problèmes de convergence du modèle les conditions aux limites sur le matériau d'étude ne seront pas appliquées aussi brutalement qu'en réalité mais avec une cinétique compatible avec la convergence du modèle, en sous-estimant ainsi légèrement l'apport des espèces agressives par convection avec la phase liquide lors des phases d'humidification. Pour chaque béton, nous retiendrons donc les valeurs du paramètre m identifiées sur la figure 3.5 dans la suite des calculs (respectivement 0,22 ; 0,16 et 0,16 pour F2, F3 et F4).

5.2 La carbonatation

5.2.1 Modélisation de la pénétration du dioxyde de carbone en phase gazeuse

La pénétration du dioxyde de carbone en phase gazeuse peut être modélisée en considérant l'équation de conservation de masse du CO_2 :

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial t} = -\text{div}\left(D_{\text{CO}_2} R_{\text{dg}} \overrightarrow{\text{grad}} m_{\text{CO}_2}\right) - \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (\text{Équation 3.12})$$

où D_{CO_2} est le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone gazeux dans l'air ambiant et $\beta_{\text{CO}_3^{2-}}$ représente la formation des ions carbonate.

En considérant l'hypothèse que le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait, l'équation de conservation de masse peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\phi(1-S_r)}{RT} \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial t} = -\text{div}\left(D_{\text{CO}_2} R_{\text{dg}} \overrightarrow{\text{grad}} \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT}\right) - \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (\text{Équation 3.13})$$

L'équation 3.13 permet de caractériser la pénétration du dioxyde de carbone sous forme gazeuse à travers le réseau poreux du matériau. Le dioxyde de carbone se dissout ensuite dans le liquide interstitiel et forme des carbonates. Cette réaction doit être prise en compte dans l'équation 3.13 sous forme d'un terme de « puits de CO_2 », noté $\beta_{\text{CO}_3^{2-}}$ et explicité dans le paragraphe suivant. Les ions carbonates réagissent ensuite avec le calcium contenu dans les hydrates pour former de la calcite CaCO_3 .

5.2.2 Modélisation de la pénétration des ions carbonate

La formation des ions carbonate est gérée par l'équation 3.14.

$$\beta_{CO_3^{2-}} = \frac{\partial CO_3^{2-}}{\partial t} = Kt_5 \left([CO_3^{2-}]_{eq} - [CO_3^{2-}] \right) \quad (\text{Équation 3.14})$$

où Kt_5 est une constante cinétique, $[CO_3^{2-}]_{eq}$ est la quantité maximale de carbonate pouvant être formée en fonction de la pression de dioxyde de carbone et du pH de la solution interstitielle.

Nous pouvons considérer que les ions carbonate ne peuvent pas être présents en quantité importante dans la solution interstitielle après le front de carbonatation, les ions OH^- étant majoritaires dans cet environnement basique. L'arrêt de formation de carbonates est donc contrôlée par la quantité maximale de carbonates que l'on peut former dans une eau à pH neutre : lorsque $[CO_3^{2-}]_{eq} = [CO_3^{2-}]$ la réaction s'arrête.

La réaction du dioxyde de carbone, présent à l'état gazeux dans l'atmosphère, avec les hydrates fait intervenir une succession de réactions chimiques décrit par l'équation 1.96 du chapitre 1. A l'équilibre, la concentration maximale en ions carbonate ($mol.m^{-3}$) qui peut être formée dans une eau de pH neutre peut s'exprimer en fonction de la pression de dioxyde carbone (Équation 3.15).

$$[CO_3^{2-}]_{eq} = \frac{Kt_4}{RT} P_{CO_2} \quad (\text{Équation 3.15})$$

où Kt_4 est une constante thermodynamique qui dépend des constantes d'équilibres des réactions de dissolution du CO_2 dans l'eau, de formation de HCO_3^- et de CO_3^{2-} (Équation 3.16).

$$Kt_4 = K_H K_1 K_2 [OH^-]^2 \quad (\text{Équation 3.16})$$

Le tableau 3.3 résume les paramètres nécessaires pour le calcul de Kt_4 .

Tableau 3.3 : Résumé des paramètres utilisés pour le calcul de Kt_4 [COW 92] cité par [THI 06]

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur numérique
Constante d'équilibre de dissolution du CO_2 dans l'eau	K_H	-	0,94
Constante d'équilibre de la formation de HCO_3^-	K_1	$l.mol^{-1}$	$10^{7,66}$
Constante d'équilibre de la formation de CO_3^{2-}	K_2	$l.mol^{-1}$	$10^{3,66}$
Concentration en ions OH^-	$[OH^-]$	$mol.l^{-1}$	10^{-7}

La pénétration des ions carbonate au sein du réseau poreux peut être modélisée en considérant l'équation de conservation 3.17.

$$\phi S_r \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial t} = -div(\vec{\Phi}_{CO_3^{2-}}) - \beta_{CaCO_3} + \beta_{CO_3^{2-}} \quad (\text{Équation 3.17})$$

où le terme β_{CaCO_3} représente la formation de la calcite, détaillée plus loin dans ce manuscrit, le terme $\phi_{CO_3^{2-}}$ représente la diffusion des ions carbonate et le mouvement convectif des ions carbonate avec le mouvement de la phase liquide (Équation 3.18) et le terme de β_{CaCO_3} représente la formation des ions carbonate (Équation 3.27).

$$\vec{\Phi}_{CO_3^{2-}} = -D_{CO_3^{2-}} \overrightarrow{grad}[CO_3^{2-}] + \vec{\Phi}_l [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.18})$$

où [x] représente la concentration en phase liquide du constituant x.

$$D_{CO_3^{2-}} = D_{CO_3^{2-}(S_r=1)} R_{dl} \quad (\text{Équation 3.19})$$

Le coefficient de diffusion des ions chlorure dans la phase liquide dépend de la fraction de porosité occupée par cette phase et fait intervenir la notion de résistance à la diffusion R_{dl} . Buchwald [BUC 00] estime que le coefficient de diffusion des ions diminue de manière non linéaire avec le degré de saturation. En calibrant l'équation Buchwald (Équation 1.86) avec les résultats obtenus sur mortiers par Franczy [FRA 98], Nguyen [NGU 07] propose $\lambda = 6$ pour les ions chlorure. C'est une valeur que nous retiendrons dans notre modèle de pénétration des ions carbonate et des ions chlorure (Équation 3.20).

$$R_{dl} = S_r^6 \quad (\text{Équation 3.20})$$

Les ions carbonate ne peuvent être transportés que par la phase liquide. Le flux d'eau qui transporte les carbonates correspond à la part du transport d'eau liquide dans le terme diffusif qui décrit les échanges hydriques (Équation 3.10).

$$\vec{\Phi}_l = \phi S_r \vec{v}_e F_l \quad (\text{Équation 3.21})$$

où v_e est la vitesse moyenne de l'eau dans la porosité du matériau et F_l est la fraction qui correspond à l'eau liquide dans le terme diffusif des échanges hydriques.

5.2.3 Carbonatation de la portlandite, des monosulfoaluminates de calcium hydraté, de l'ettringite et des sels de Friedel

Le calcium carbonatable présent dans les hydrates de la matrice cimentaire peut réagir avec les carbonates et former de la calcite. Les consommations de la portlandite (Équation 3.22), de l'ettringite (Équation 3.23), des monosulfoaluminates de calcium hydraté (Équation 3.24) et des sels de Friedel notés SF (Équation 3.25), exprimés en mole de calcium solide

équivalent, dépendent linéairement de la quantité de carbonates formés. Les réactions s'arrêtent lorsque les hydrates sont entièrement consommés. Les équations ont pour cette raison été choisies de la forme suivante :

$$\frac{\partial [Ca_{CH}]}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{CH}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.22})$$

$$\frac{\partial [Ca_{AFt}]}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{AFt}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.23})$$

$$\frac{\partial [Ca_{AFm}]}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{AFm}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.24})$$

$$\frac{\partial [Ca_{SF}]}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{SF}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.25})$$

Où $[Ca_x]$ représente les concentrations molaires de calcium de chaque hydrate x définies par mètre cube apparent de matériau (mol.m^{-3} de béton) et $[CO_3^{2-}]$ représente la concentration molaire des ions carbonate exprimée en mol.m^{-3} de solution.

5.2.4 Carbonatation des silicates de calcium hydratés

Les travaux de Hyvert [HYV 10] ont mis en évidence la dépendance de la cinétique de carbonatation vis-à-vis de la pression partielle de CO_2 , elle-même considérée à travers d'une part la dépendance de la vitesse de carbonatation des C-S-H vis-à-vis de la pression partielle de CO_2 et des effets de cette carbonatation additionnelle sur la réduction du coefficient de diffusion du CO_2 . La fraction de carbonatation des C-S-H dépend donc de la pression partielle de CO_2 (Équation 1.105). Cette dépendance est reprise dans ce modèle à travers le coefficient n_1 inférieur à 1

$$\frac{\partial [Ca_{CSH}]}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{CSH}] [CO_3^{2-}]^{n_1} \quad (\text{Équation 3.26})$$

5.2.5 Formation de la calcite

La quantité de carbonates de calcium formée peut être estimée à partir de la somme des réactions décrites ci-dessus.

$$\beta_{CaCO_3} = \frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = Kt_1 \left([CO_3^{2-}] \left([Ca_{AFm}] + [Ca_{AFt}] + [Ca_{SF}] + [Ca_{CH}] \right) + [Ca_{CSH}] [CO_3^{2-}]^{n_1} \right) \quad (\text{Équation 3.27})$$

où Ca_{SF} représente la quantité de sels de Friedel carbonatable, exprimée en mole de calcium solide équivalent. On retrouve dans cette équation un des éléments-clés du couplage entre carbonatation et chlorures : la prise en compte de la carbonatation des sels de Friedel. Nous traiterons ce point plus loin dans ce chapitre.

5.2.6 Variation de la porosité due au phénomène de carbonatation

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la carbonatation sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales du béton. Thiery [THI 06] évalue la diminution de porosité à environ 7 % pour le béton totalement carbonaté (résultats obtenus par porosimétrie au mercure sur béton de type C45). Ces résultats sont également observés par Hyvert [HYV 09]. Thiery met également l'accent sur l'influence prépondérante de la carbonatation des C-S-H concernant la diminution de la porosité accessible à l'eau observée après carbonatation d'un échantillon en béton.

Dans le cadre de nos travaux, l'influence du phénomène de carbonatation sur la porosité est modélisée par l'équation 3.28 qui prend en compte la quantité de calcite formée par carbonatation de la portlandite, de l'ettringite et des monosulfoaluminates de calcium hydratés, la diminution du volume occupée par la portlandite avant carbonatation et la variation du volume molaire des C-S-H due à la carbonatation de cet hydrate.

$$\phi = \phi_{\text{initiale}} - \left(\begin{array}{l} Vm_{CaCO_3} ([CaCO_3] - ([CSH]_{\text{ini}} - [CSH])) \\ - Vm_{CH} ([CH]_{\text{ini}} - [CH]) \\ + \Delta Vm_{CSH} ([CSH]_{\text{ini}} - [CSH]) \end{array} \right) \quad (\text{Équation 3.28})$$

où ϕ_{initiale} représente la porosité initiale du béton, Vm_x représente le volume molaire du composé x, $[X]_{\text{ini}}$ représente la concentration molaire du composé x et ΔVm_{CSH} représente la variation du volume molaire des C-S-H due à la carbonatation de ces hydrates.

Le paramètre ΔVm_{CSH} agit ici comme paramètre de calibration afin de retrouver une chute de porosité de l'ordre de 7 % dans les zones totalement carbonatées. Nous ne disposons pas de données sur l'influence de la qualité du matériau sur la chute de porosité due au phénomène de carbonatation. En ce sens, le paramètre ΔVm_{CSH} sera calibré pour tous les matériaux de manière à retrouver systématiquement une chute de porosité de l'ordre de 7 % dans la zone carbonatée.

Le tableau 3.4 résume les paramètres utiles pour estimer cette variation de porosité.

Tableau 3.4 : Résumé des paramètres utiles pour l'estimation de la variation de porosité due au phénomène de carbonatation. * Source [HOU 89]

Paramètres	Symboles	Unités	Valeurs numériques
Volume molaire de la portlandite *	Vm_{CH}	$m^3 \cdot mol^{-1}$	$33 \cdot 10^{-6}$
Volume molaire de la calcite *	Vm_{CaCO_3}	$m^3 \cdot mol^{-1}$	$35 \cdot 10^{-6}$
Variation du volume molaire des C-S-H due au phénomène de carbonatation	F1	ΔVm_{CSH}	-
	F2	ΔVm_{CSH}	-
	F3	ΔVm_{CSH}	-
	F4	ΔVm_{CSH}	-
			$2,3 \cdot 10^{-5}$

5.2.7 Estimation du pH de la solution interstitielle

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la carbonatation des hydrates de la matrice cimentaire, en particulier de la portlandite, conduit à une chute du pH. Pour rétablir la basicité du milieu, la portlandite se dissout et libère des ions OH⁻. Mais, en raisonnant sur un volume élémentaire représentatif à l'échelle de la microstructure, lorsqu'une toute la portlandite est consommée, elle ne joue plus son rôle tampon sur le pH qui peut passer de 13,5 à des valeurs inférieures à 9.

Le pH de la solution interstitielle peut être estimé à tout moment en considérant la condition d'électro-neutralité de cette solution : la somme des concentrations des espèces chargées négativement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées positivement. Il serait illusoire de prendre en compte la totalité des espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle. Nous considérons les ions majoritaires suivants : Ca²⁺, OH⁻, H₃O⁺, Cl⁻, et CO₃²⁻. En exprimant les concentrations en mol.l⁻¹, la condition d'électro-neutralité s'écrit donc :

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.29})$$

La concentration des ions OH⁻ peut s'exprimer en fonction des ions H₃O⁺ en considérant le produit ionique de l'eau :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \quad (\text{Équation 3.30})$$

La concentration des ions Ca²⁺ peut s'exprimer en fonction celle des ions OH⁻ en considérant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de la portlandite :

$$CaOH \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad \text{avec } K_p = 10^{-5,19} \quad [COW 92] \quad (\text{Équation 3.31})$$

$$K_p = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

En combinant les équations 3.29, 3.30, 3.31, on obtient une équation du troisième degré dont la seule inconnue est la concentration en ions H₃O⁺ :

$$2 \frac{K_p}{K_e} [H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 - ([Cl^-] + 2[CO_3^{2-}])[H_3O^+] - K_e = 0 \quad (\text{Équation 3.32})$$

Le pH peut ensuite être estimé à l'aide de l'équation 3.33.

$$pH = -\log([H_3O^+]) \quad (\text{Équation 3.33})$$

La résolution de l'équation 3.32 du troisième degré peut être approchée à l'aide d'un logiciel de calcul formel. Expérimentalement, un indicateur coloré, la phénolphthaléine, est généralement utilisé pour mettre en évidence le front de carbonatation. Drouet montre dans sa thèse de doctorat une représentation schématique de la corrélation entre le pH, la

zone de virage de la phénolphthaléine et la quantité résiduelle de portlandite mesurée par DRX [DRO 10] (figure 3.6).

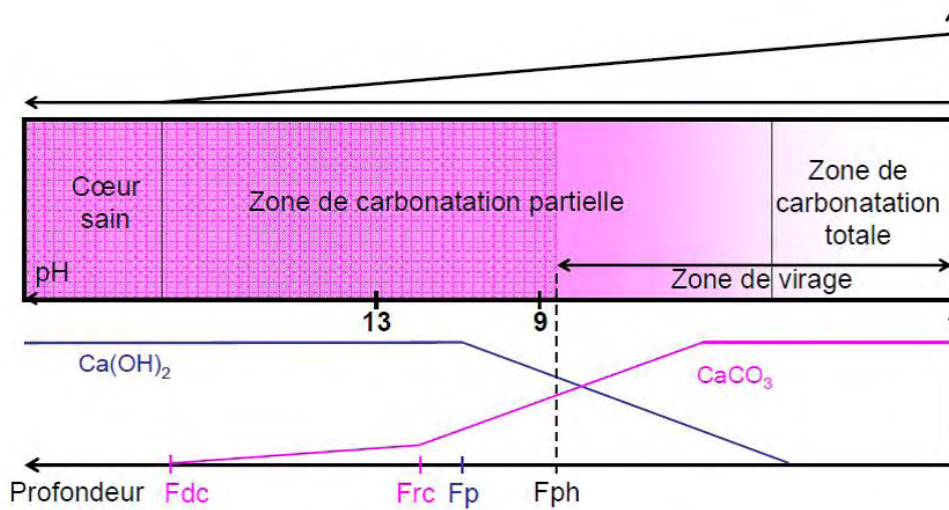


Figure 3.6 : Profil de carbonatation. Corrélation entre la zone de virage révélée par la phénolphthaléine, pH et analyses par DRX de la calcite et portlandite. [DRO 10]

En considérant un volume élémentaire représentatif à l'échelle de la microstructure, le pH diminue lorsque toute la portlandite est consommée. En considérant cette fois le matériau global, compte tenu de l'hétérogénéité du matériau, la pulvérisation de l'indicateur coloré sur une cassure fraîche de béton conduit à homogénéiser le pH de surface et ne permet de révéler qu'un front moyen de profondeur de carbonatation. En partant de cette représentation schématique du pH, les calculs sont effectués avec le logiciel de calcul formel en considérant d'une part le milieu non carbonaté et d'autre part le milieu totalement carbonaté (sans portlandite). En interpolant la fonction obtenue entre ces deux zones, il est possible d'ajuster une courbe représentant le pH moyen en tout point d'une éprouvette en béton en fonction des ions majoritairement présents dans la solution interstitielle :

$$pH = -\frac{1}{\ln(10)} \left(\ln \left(\frac{\frac{1}{2}[Cl^-] + [CO_3^{2-}]}{+ 10^{-7} \sqrt{25 \cdot 10^{12} [Cl^-]^2 + 10^{14} [Cl^-][CO_3^{2-}] + 10^{14} [CO_3^{2-}]^2 + 1}} \right) \cdot \left(1 - \frac{[CH]}{[CH]_{ini}} \right) \right) + \frac{[CH](11,7 + 0,7 \exp(-8[Cl^-]) \cdot \exp(-12[CO_3^{2-}]})}{[CH]_{ini}} \quad (\text{Équation 3.34})$$

Comme pour les transferts hydriques, la comparaison avec les résultats expérimentaux permet de calibrer l'aspect carbonatation seule.

5.2.8 Comparaison avec les résultats expérimentaux et calibration du modèle

Les paramètres Kt_1 , Kt_5 et n_1 permettent de calibrer les résultats modélisés sur les résultats expérimentaux. Pour confronter les résultats modélisés avec les résultats expérimentaux,

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

nous considérons ici que seule la carbonatation joue un rôle tampon sur le pH de la solution interstitielle et que les zones carbonatées, révélées par la phénolphtaléine, correspondent au critère suivant : $\text{pH} \leq 9$. Cette hypothèse sera discutée plus tard dans ce chapitre.

Le modèle est mis en œuvre dans le logiciel Comsol Multiphysics © pour simuler l'essai de carbonatation accéléré ($P_{\text{CO}_2} = 4\,053 \text{ Pa}$, soit 4 % de la pression atmosphérique) en conditions hydriques stables ($\text{HR} = 55 \%$) décrit dans le chapitre 2. Pour optimiser le temps de calcul, nous mettons en œuvre le modèle en 1D sur une longueur de 70 mm pour simuler une éprouvette prismatique 70 x 70 x 110 (mm) comme indiquée sur les figures 2.2 et 2.26. L'état hydrique initial des éprouvettes joue un rôle prépondérant sur la vitesse de pénétration du dioxyde de carbone au sein du réseau poreux. Même si le préconditionnement appliqué aux éprouvettes a été le même pour les quatre formulations, les taux de saturation des éprouvettes ne sont pas homogènes au début des essais. Les taux de saturation estimés avant les essais d'absorption d'eau par capillarité confirment cette hypothèse. La modélisation présentée ci-après tient compte de ces conditions initiales différentes : les taux de saturation des éprouvettes F1, F2, F3 et F4 sont respectivement égaux à 36 %, 36 %, 60 % et 40 %. Les conditions aux limites sur l'humidité relative ambiante durant la période de simulation sont maintenues à une valeur de 55 %. Le tableau 3.5 résume les valeurs des paramètres utilisés.

Tableau 3.5 : Résumé des paramètres utiles pour l'évaluation de la profondeur de carbonatation

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur numérique
Paramètre de calibration pour la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz	A	-	1,2
Paramètre de calibration pour la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz	B	-	3,3
Paramètre de calibration pour les réactions de carbonatation des hydrates	Kt_1	-	1.10^{-5}
Paramètre de calibration pour les réactions de formation des carbonates	Kt_5	-	5.10^{-3}
Coefficient de diffusion des ions carbonate en phase aqueuse à 25 °C	$D_{\text{CO}_3^{2-}}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$9,55.10^{-10}$
Coefficient de calibration utilisé pour gérer la cinétique de carbonatation des C-S-H	n_1	-	1,5

La figure 3.7 permet de confirmer que le modèle est calibré sur les résultats expérimentaux. Les différences entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés peuvent avoir plusieurs origines :

- Expérimentalement, la profondeur de carbonatation est révélée par pulvérisation de phénolphtaléine sur une fracture fraîche de béton. La pulvérisation de cet indicateur coloré conduit à homogénéiser le pH de surface et permet de révéler un front moyen de profondeur de carbonatation.

- La zone de virage de la phénolphtaléine se situe entre un pH de l'ordre de 10 et un pH de l'ordre de 8. Les profondeurs de carbonatation modélisées sont données pour un pH de 9.
- La modélisation du pH est une estimation qui ne tient compte que de l'effet tampon joué par la portlandite. L'action des C-S-H et des bases alcalines n'est pas prise en compte explicitement pour le calcul approximatif du pH, mais pourraient constituer une bonne perspective d'étude.
- Malgré ces différences, les ordres de grandeur de variation du pH en fonction du temps sont acceptables et vont pouvoir être exploités en tant que critère de dépassivation des armatures pour l'équation de corrosion.

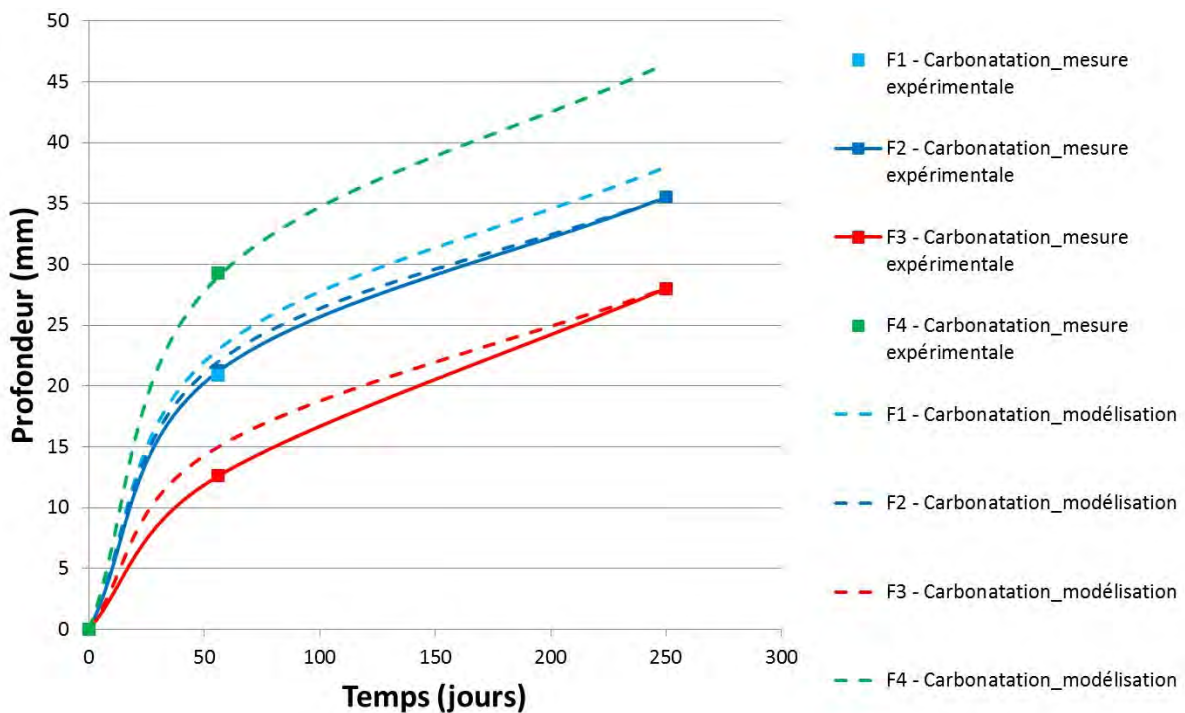


Figure 3.7 : Carbonatation - calibration du modèle sur les résultats expérimentaux

La figure 3.8 met en évidence l'importance du préconditionnement avant l'essai de carbonatation accélérée et de l'état hydrique initial des éprouvettes. En considérant un taux de saturation en eau liquide initial de l'ordre de 60 % pour les bétons F1, F2, et F4, les profondeurs de carbonatation obtenues sont plus faibles que celles réellement mesurées. La prise en compte de l'état hydrique réel des matériaux à l'issue de la phase de préconditionnement joue un rôle primordial sur la vitesse de carbonatation.

L'impact du taux de saturation initial sur les vitesses de carbonatation semble plus important pour le béton F4 réalisé à partir d'un ciment CEM I et de laitier de aux fourneaux. Lorsque l'état hydrique du matériau est en équilibre avec une humidité relative plus faible que 50 à 60 %, les profondeurs de carbonatations semblent bien plus importantes. Ces résultats sont en accord avec ceux de Drouet qui observent que dans le cas des liants contenant du laitier, la carbonatation est plus rapide pour des humidités relatives inférieures à 50 % [DRO 10] alors que les bétons réalisés à partir de ciment Portland se carbonatent plus rapidement sur

une plage d'humidité relative de 50 à 70 %. L'humidité relative favorisant la carbonatation semble donc dépendre de la nature du liant.

En résumé, les conditions d'essais et de préconditionnement des éprouvettes sont des paramètres de première importance lorsqu'on souhaite étudier la carbonatation de manière accélérée. Ils sont particulièrement importants lorsqu'on réalise cet essai de performance dans le cadre d'une approche performantielle de la durabilité. La multitude de modes opératoires développés reflète le manque de consensus de la communauté scientifique sur les conditions opératoires de cet essai accéléré. Néanmoins, le recours à une approche performantielle de la durabilité nécessite l'utilisation d'indicateurs de durabilité ou d'essais de performance discriminants, permettant de positionner les performances de différents bétons les uns par rapport aux autres. Les essais développés ces dernières années, qu'ils soient réalisés après un préconditionnement en étuve ou en laboratoire, ou dans une atmosphère plus ou moins riche en dioxyde de carbone, permettent de classer les performances des bétons. L'utilisation d'un modèle tel que celui développé dans le cadre de ces travaux de thèse permettrait d'apprécier l'influence des conditions opératoires (humidité relative, pression partielle de CO₂ utilisée) et de l'état hydrique initial du matériau sur les résultats obtenus et de vérifier la pertinence du classement des performances de différents bétons au regard de ces paramètres.

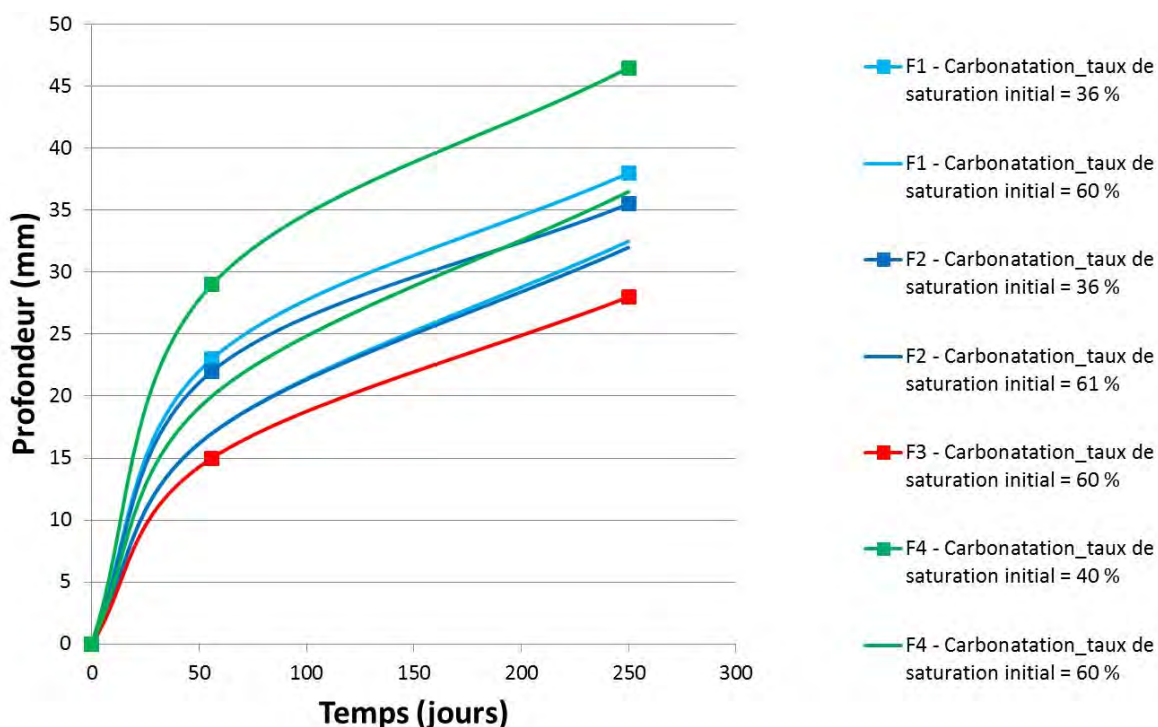


Figure 3.8 : Modélisation de l'influence du préconditionnement des éprouvettes

Enfin l'influence des cycles hydriques sur la carbonatation et la pénétration des ions carbonate a été modélisée (figures 3.9 à 3.11). Le modèle a été appliqué sur une éprouvette en béton soumise à un essai accéléré de carbonatation pendant 400 jours en conditions hydriques cycliques : 3 cycles d'humidification/séchage ont été appliqués.

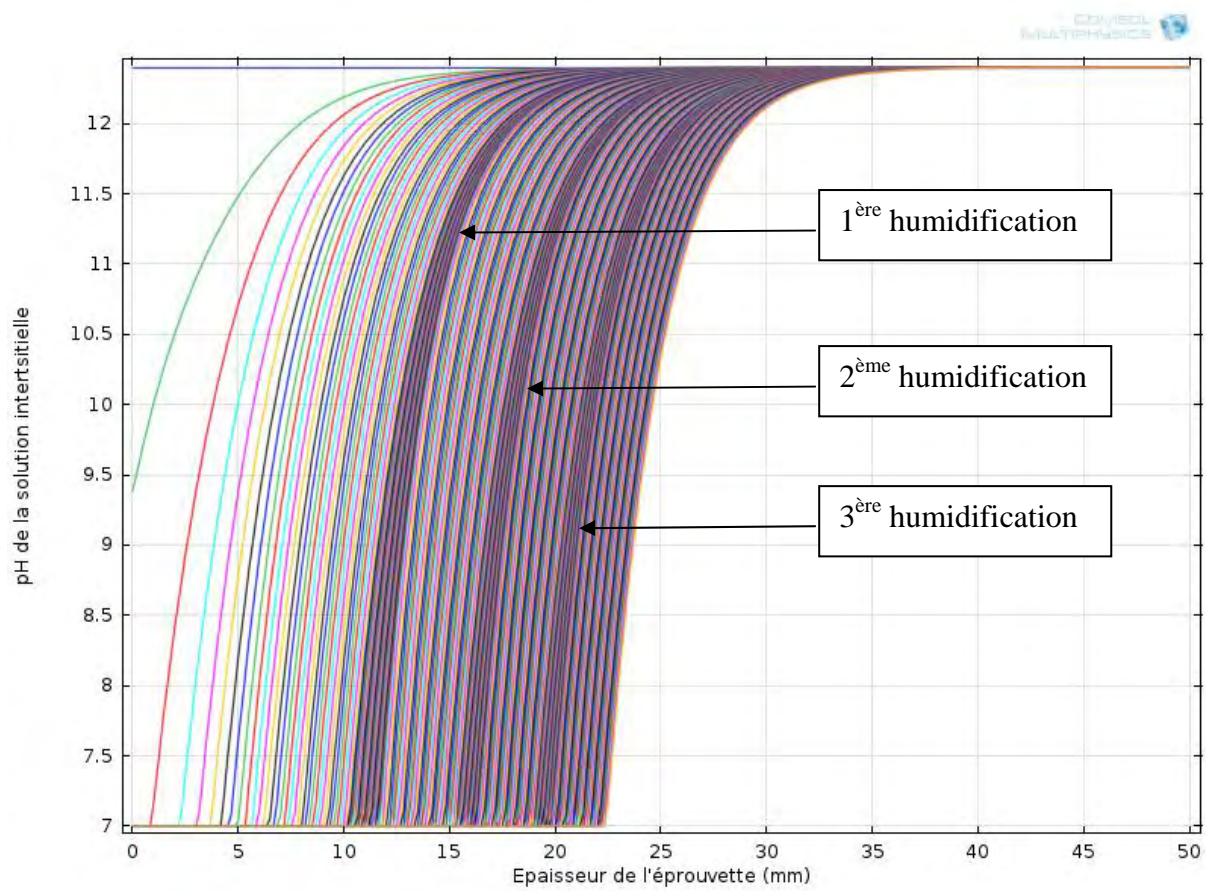


Figure 3.9 : Modélisation de l'influence des cycles hydriques sur le phénomène de carbonatation. Pas de calcul retenu : 1 jour.

Lors des phases d'humidification, le taux de saturation du béton augmente très rapidement. Les vitesses de séchage sont plus longues, ce qui explique que la progression du front de carbonatation est très ralentie dès la première humidification (figure 3.9). Finalement les phases de séchage étant beaucoup plus longues que les périodes à taux de saturation élevé, les cycles hydriques à intervalle régulier tendent à augmenter le taux de saturation moyen en eau liquide du béton au fur des cycles hydriques. La vitesse de carbonatation est donc de plus en faible.

5.3 Pénétration des ions chlorure

5.3.1 Modélisation de la pénétration des ions chlorure

La pénétration des ions chlorure au sein du réseau poreux peut être modélisée en considérant l'équation de conservation 3.35.

$$\phi_{S_r} \frac{\partial [Cl^-]}{\partial t} = -div(\vec{\Phi}_{Cl^-}) - \beta_{CSH} - \beta_{SF} + \beta_{SF}^{Carbonatation} \quad (\text{Équation 3.35})$$

De la même manière que pour les ions carbonate, le terme ϕ_{Cl^-} représente le flux total des ions chlorure incluant le flux diffusif et le mouvement convectif des ions chlorure avec le mouvement de la phase liquide (Équation 3.36). Le coefficient de diffusion des ions chlorure est également pondéré par un facteur prenant en compte la résistance du milieu poreux à la diffusion des ions au sein de la phase liquide lorsque le taux de saturation diminue.

$$\vec{\Phi}_{Cl^-} = -D_{Cl^-} \vec{grad}[Cl^-] + \vec{\Phi}_l [Cl^-] \quad (\text{Équation 3.36})$$

$$D_{Cl^-} = D_{Cl^- (S_r=1)} R_{dl} \quad (\text{Équation 3.37})$$

Les ions chlorure ne peuvent être transportés que par la phase liquide. Le flux d'eau qui transporte les ions chlorure correspond à la part du transport d'eau liquide dans le terme diffusif qui décrit les échanges hydriques (F_l dans l'équation 3.10).

5.3.2 Modélisation de la fixation des ions chlorure

La fixation des ions chlorure est abordée dans le chapitre 1. Nous considérons deux types de fixation des ions chlorure : la fixation physique (les chlorures sont piégés entre les feuillettes de C-S-H) et la fixation chimique (les chlorures réagissent avec les mono-sulfo-aluminates de calcium hydratés pour former un composé appelé sel de Friedel. La fixation chimique des chlorures consomme donc les AFm pour former des sels de Friedel, alors que les C-S-H ne sont pas consommés lorsque les chlorures s'y fixent. La formation de sels de Friedel est modélisée selon l'équation 3.38.

$$\beta_{SF} = \frac{\partial [SF]}{\partial t} = Kt_2 R_{dl} [Ca_{AFm}] ([SF]_{eq} - [SF]) - \beta_{SF}^{Carbonatation} \quad (\text{Équation 3.38})$$

où Kt_2 est une constante cinétique de calibration qui correspond à l'inverse du temps caractéristique de fixation chimique des ions chlorure et $\beta_{SF}^{Carbonatation}$ tient compte de la carbonatation des sels de Friedel qui peut être à l'origine d'un relargage des ions chlorure dans la solution interstitielle (Équation 1.108, 3.25 et 3.39). Ces ions chlorure à nouveau libres dans la solution interstitielle du béton sont susceptibles de participer à la dépasseivation des armatures.

Le terme $[SF]_{eq}$ correspond à la quantité de chlorures que l'on fixerait chimiquement (par formation de sels de Friedel) pour un temps infini et pour la quantité d'AFm encore disponible à chaque pas de temps, c'est à dire non encore carbonatée. Cette manière d'exprimer la fixation des chlorures permet la formation des sels de Friedel tant qu'il reste des hydrates non carbonatés et d'assurer ainsi un premier couplage entre la pénétration des carbonates et des chlorures.

$$\beta_{SF}^{Carbonatation} = \frac{\partial Ca_{SF}}{\partial t} = -Kt_1 [Ca_{SF}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Équation 3.39})$$

La fixation physique des chlorures par les C-S-H peut être modélisée selon l'équation 3.40.

$$\beta_{CSH} = \frac{\partial [Cl^-_{CSH}]}{\partial t} = Kt_3 R_{dl} \left([Cl^-_{CSH}]_{eq} - [Cl^-_{CSH}] \right) \quad (\text{Équation 3.40})$$

où Kt_3 est une constante de calibration qui correspond à l'inverse du temps caractéristique de fixation physique des ions chlorure. Le terme $[Cl^-_{CSH}]_{eq}$ correspond à la quantité de chlorures que l'on fixerait physiquement pour un temps infini et pour la quantité de C-S-H encore disponible à chaque pas de temps, c'est à dire non encore carbonatée. Cette manière d'exprimer la fixation des chlorures ne permet la fixation des chlorures sur les C-S-H que lorsque ceux-ci ne sont pas encore carbonatés. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans ces présents travaux (chapitre 2) et ceux obtenus par Wang [WAN 12].

Les quantités de chlorures théoriquement fixées par formation de sels de Friedel ou par les C-S-H pour un temps infini sont définies par les isothermes de fixation des chlorures donnés par Hiro [HIR 05] dans les figure 1.12 et 1.13.

5.3.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux et calibration du modèle

Les paramètres Kt_2 et Kt_3 permettent de calibrer les résultats modélisés sur les résultats expérimentaux. Nous considérons ici l'essai de diffusion naturelle des ions chlorure réalisé sur les 4 formulations (décrit au paragraphe 4.2.2 du chapitre 2). Les éprouvettes ont été préalablement saturées en eau liquide puis immergées dans une eau dont la concentration en ions chlorure était égale à 30 g.l^{-1} . Pour confronter les résultats expérimentaux et les résultats modélisés, les dosages en chlorures donnés sur la figure 2.57 ont été exprimés en quantité de chlorures libres par mètre cube de solution interstitielle. Le modèle est mis en œuvre dans le logiciel Comsol Multiphysics © pour simuler l'essai de diffusion pure des ions chlorure. Pour optimiser le temps de calcul, nous mettons en œuvre le modèle en 1D sur une longueur de 70 mm pour simuler une éprouvette prismatique 70 x 70 x 110 (mm) comme indiquée sur les figures 2.2 et 2.26. Le tableau 3.6 résume les valeurs des paramètres utilisés et les résultats sont présentés sur la figure 3.10.

L'ajustement du modèle sur les résultats expérimentaux nécessite de considérer des constantes cinétiques différentes pour chaque béton et très inférieures à l'inverse des temps caractéristiques proposés par Wang et Baroghel-Bouny. Les coefficients de diffusion des ions chlorure utilisés pour modéliser leur pénétration ont également été ajustés par rapport à ceux trouvés expérimentalement.

Tableau 3.6 : Calibration des valeurs des constantes cinétiques et des coefficients de diffusion des ions chlorure

		F1	F2	F3	F4
Constante cinétique liée à la formation des sels de Friedel	Kt_2	$8,5.10^{-12}$	$4,25.10^{-12}$	$7,42.10^{-11}$	$7,42.10^{-11}$
Constante cinétique liée à la	Kt_3	$6,66.10^{-8}$	$3,33.10^{-8}$	5.10^{-8}	5.10^{-8}

fixation physique des ions chlorure sur les C-S-H					
Coefficient de diffusion des ions chlorure	D_{Cl^-} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$2 \cdot D_{eff}(Cl^-)$ $2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot D_{eff}(Cl^-)$ $1,8 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot D_{eff}(Cl^-)$ $2,2 \cdot 10^{-12}$	$D_{eff}(Cl^-)$ $1,6 \cdot 10^{-12}$

Les données du tableau 3.6 seront utilisées pour la suite des calculs. La compacité élevée de F3 et la capacité de fixation importante de F4 permettent d'expliquer l'ordre des courbes de profils de chlorures libres en fonction du temps.

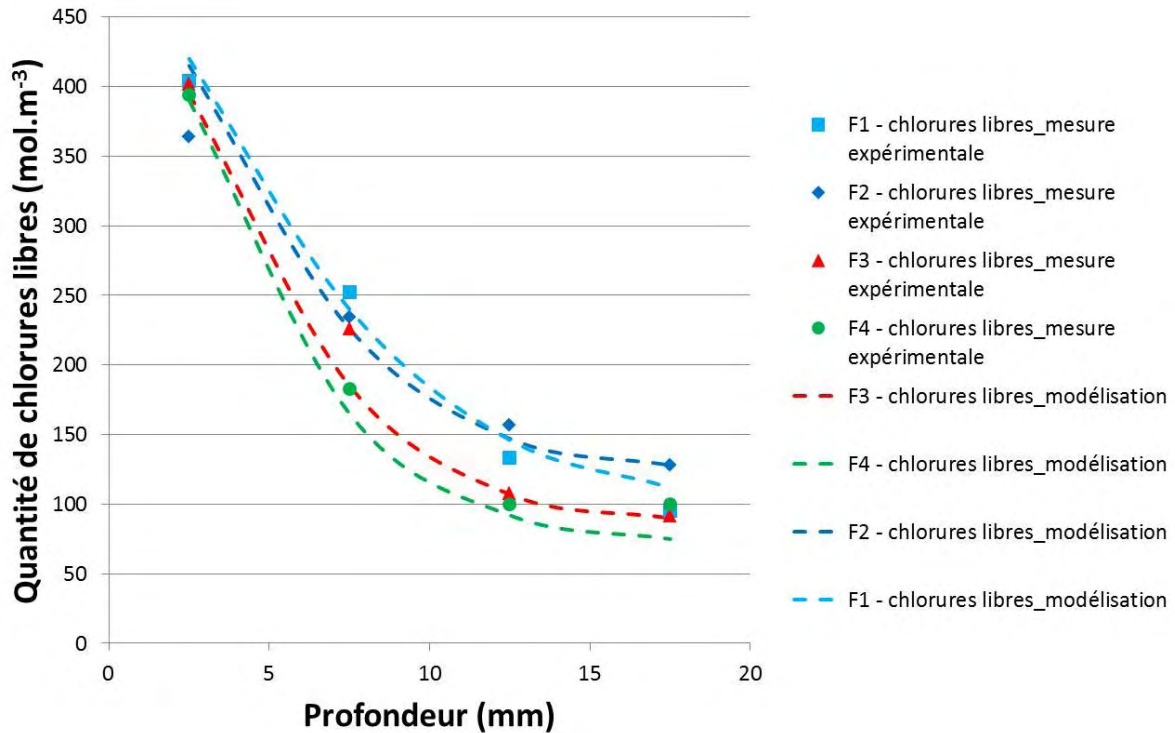


Figure 3.10 : Chlorures - calibration du modèle sur les résultats expérimentaux

6. Modélisation du phénomène de corrosion

De nombreux modèles de durabilité se sont attachés à décrire les mécanismes de pénétration des espèces agressives à l'origine de la dépassivation des armatures. Mais peu de modèles permettent de combiner les phases de dépassivation et de vitesse de corrosion. La présence d'oxygène est indispensable dans le processus de corrosion des armatures (Équation 1.21 et 1.28). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, la corrosion peut être modélisée par l'intermédiaire des deux mécanismes déterminants dans le processus électrochimique : la diffusion de l'oxygène à travers le réseau poreux du béton et la cinétique de réduction de l'oxygène à l'interface acier/béton [HUE 07, CHI 08]. En considérant que les réactions de corrosion ont lieu dans l'eau, et que la vitesse d'oxydation du fer est très grande devant la réaction cathodique, la vitesse de corrosion est supposée ici pilotée par la réaction de vitesse de réduction de l'oxygène (Équation 1.41 et 1.42). Cette vitesse de corrosion est toutefois contrainte par une condition de dépassivation qui intègre

une condition sur la concentration critique en ions chlorure au voisinage de l'armature, une condition sur le pH et la présence d'humidité en quantité suffisante. L'avantage de ce modèle de corrosion réside dans la prise en compte des phénomènes hydriques cycliques et donc du couplage entre la pénétration des agents agressifs, de l'oxygène et du taux de saturation du béton.

6.1 Conditions de dépassivation

La dépassivation des aciers peut être initiée lorsque le front de pénétration des chlorures a traversé le béton d'enrobage et atteint l'armature en quantité suffisante pour détruire la couche passive. La corrosion devient alors possible lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, appelé concentration critique et noté C_{crit} . Dans le chapitre 1 nous avons mis en évidence différents critères :

- Un rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ seuil.
- Une concentration seuil en ions chlorure totaux par rapport à la masse de ciment.
- Une concentration seuil en ions chlorure libres.

C'est ce dernier critère que nous allons retenir dans le cadre de ces travaux car il permet de considérer une valeur seuil indépendante de la nature du ciment et de ne pas prendre en compte le pH qui fera l'objet d'une deuxième condition de dépassivation. De plus, les chlorures libres sont ceux qui participent réellement au phénomène de corrosion. En revanche, un critère en chlorures totaux par rapport à la masse de ciment ne permet pas d'appréhender correctement les nouveaux bétons réalisés avec des additions de type pouzzolaniques.

Angst [ANG 09] recense dans la littérature les valeurs critiques identifiées dans de nombreuses études (tableau 1.7). Il paraît difficile de ne retenir qu'une seule et unique concentration critique car cette valeur dépend de nombreux paramètres liés aux conditions environnementales et à la qualité du matériau. Néanmoins les valeurs minimales identifiées par les différents auteurs varient de 45 mol.m^{-3} à 440 mol.m^{-3} de solution interstitielle, en fonction des conditions d'essai et de la qualité des matériaux étudiés. Ce sont ces valeurs que nous retiendrons comme critères de concentration critique au voisinage de l'armature. L'étendue des concentrations citées dans la littérature incite à appréhender la valeur seuil en utilisant une approche probabiliste. Nous considérons une probabilité non nulle de dépassivation à partir d'une concentration en chlorures libres au voisinage de l'armature de l'ordre de 45 mol.m^{-3} . En revanche, nous considérons une probabilité de dépassivation de 100 % lorsque les chlorures atteignent une concentration de 440 mol.m^{-3} au niveau de l'armature. Cette probabilité de dépassivation peut s'exprimer via l'équation 3.41.

$$H^{Cl^-} (\%) = 100. \exp\left(-\frac{(-[Cl^-] + [Cl^-]_{crit})^{n_2}}{[Cl^-]_{crit}}\right) \quad (\text{Équation 3.41})$$

où $[Cl^-]_{crit}$ égale 440 mol.m^{-3} et n_2 est un coefficient de calage égal à 1,3. La probabilité de dépassivation en fonction de la concentration en ions chlorure est représentée sur la figure 3.11.

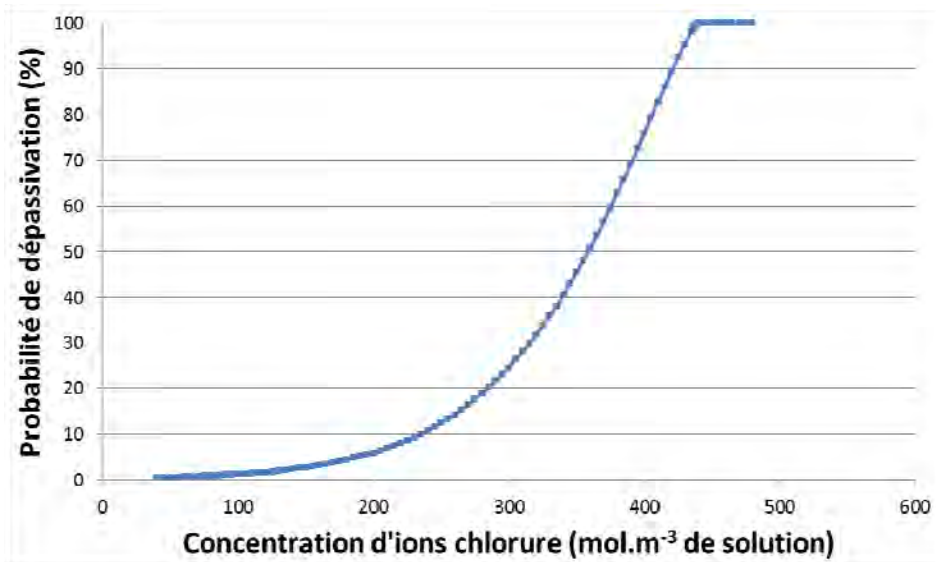


Figure 3.11 : Evolution de la probabilité de dépassivation en fonction de la concentration en ions chlorure au voisinage des armatures

Un autre critère repose sur la chute du pH de la solution interstitielle. Nous considérons dans la suite des applications une probabilité non nulle de dépassivation pour des valeurs de pH situées entre 11 et 9, valeur seuil souvent considérée comme état limite. La probabilité de dépassivation proposée suite à une chute de pH s'exprime via l'équation 3.42.

$$H^{pH}(\%) = 100 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{(-pH + pH_{\text{éq}})^{n_3}}{pH_{\text{éq}}} \right) \right) \quad (\text{Équation 3.42})$$

où $pH_{\text{éq}}$ égale à 11,4 et n_3 est un coefficient de calage égale à 5. La probabilité de dépassivation en fonction de la valeur du pH de la solution interstitielle au voisinage de l'armature est représentée sur la figure 3.12.

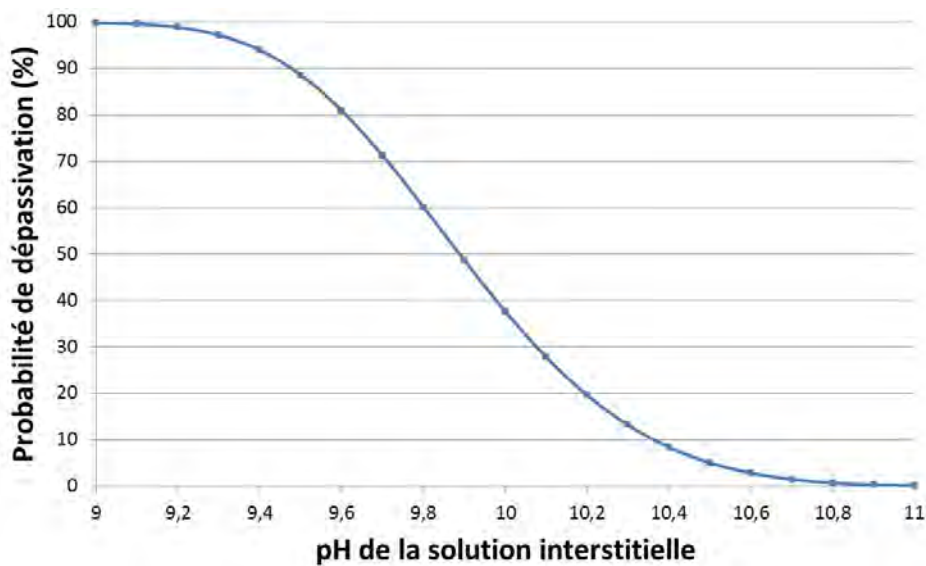


Figure 3.12 : Evolution de la probabilité de dépassivation en fonction du pH

La dépassement des armatures est conditionnée par l'un de ces deux critères et peut être exprimée selon l'équation 3.43.

$$H = \frac{\max(H^{pH}, H^{Cl^-})}{100} \quad (\text{Équation 3.43})$$

6.2 Pénétration de l'oxygène

Le transport du dioxygène au sein du matériau poreux peut se faire sous forme liquide et gazeuse selon une équation classique de diffusion (loi de Fick). Seulement nous considérerons ici la vitesse de diffusion sous forme liquide négligeable devant celle de l'oxygène sous forme gazeuse. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liant peut être approchée par la loi de Papadakis [PAP 91-2] cité par L'Hostis [LHO 10] :

$$D_{O_2/L} = K_{O_2} (1 - S_r)^{n_{O_2}} \quad (\text{Équation 3.44})$$

où K_{O_2} et n_{O_2} sont des coefficients qui dépendent du rapport E/C du béton. Les figures 3.13 et 3.14 illustrent l'évolution de ces coefficients en fonction de la compacité du béton selon les données reprises par L'Hostis.

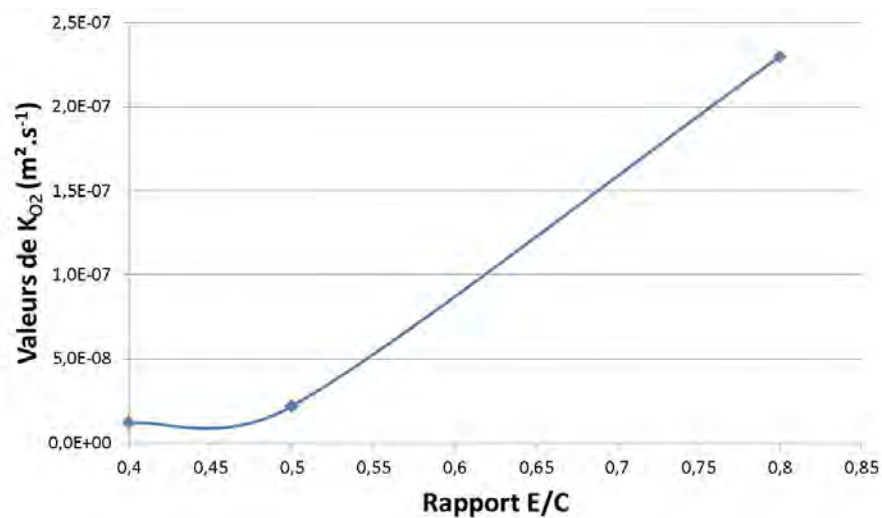


Figure 3.13 : Valeurs de K_{O_2} selon les données reprises par [LHO 10]

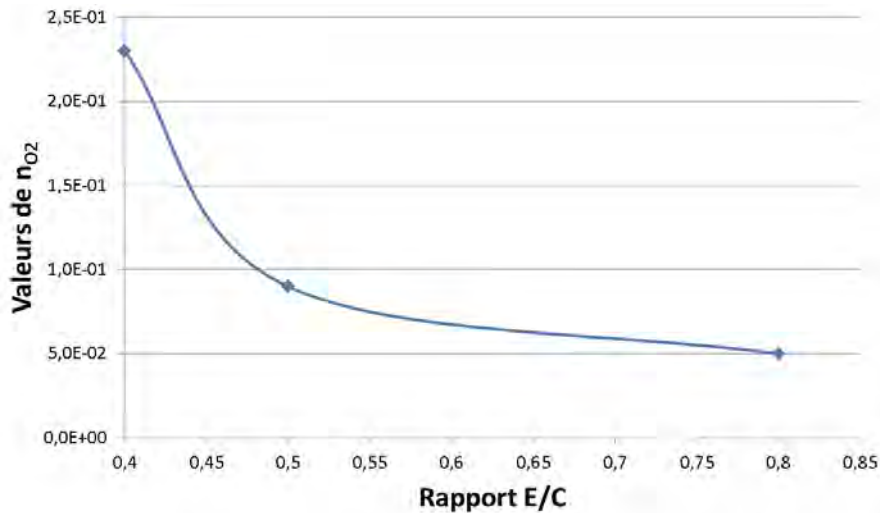


Figure 3.14 : Valeurs de K_{O_2} selon les données reprises par [LHO 10]

Les valeurs des coefficients K_{O_2} et n_{O_2} utilisées dans la suite de la modélisation sont données dans le tableau 3.7

Tableau 3.7 : Valeurs de K_{O_2} et n_{O_2} utilisées dans notre modèle

Constantes	F1	F2	F3	F4
K_{O_2} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$
n_{O_2}	0,065	0,065	0,13	0,065

Nous considérons donc dans le cadre de ces travaux le transport d'oxygène sous forme gazeuse selon l'équation 3.45.

$$\phi(1 - s_r) \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -div(D_{O_2/L} \overrightarrow{grad}[O_2]) - \frac{\partial W_{O_2}}{\partial x} \quad (\text{Équation 3.45})$$

En considérant que les réactions de corrosion ont lieu dans l'eau, et que la vitesse d'oxydation du fer est très grande devant la réaction cathodique, la vitesse de corrosion est pilotée par la réaction de vitesse de réduction de l'oxygène (Équation 1.42). La consommation de l'oxygène est décrite ici comme une condition à la limite, à l'interface béton/armature sous la forme d'un flux convectif (Équation 3.46). Cette équation est mise en œuvre sous la forme d'une condition à la limite de type Neuman, c'est-à-dire sous forme d'un flux imposé à l'interface acier-béton comme indiqué sur la figure 3.15. En première approximation, la réduction est supposée uniforme sur toute la surface de l'armature.

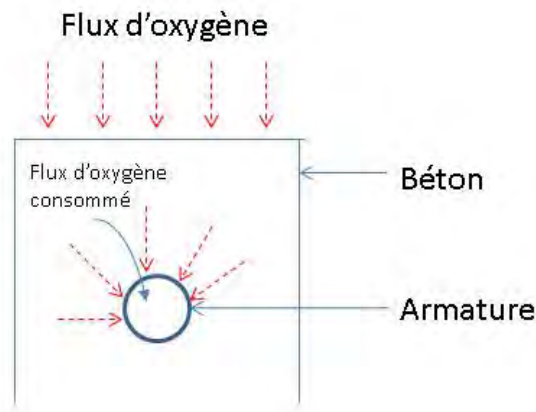


Figure 3.15 : Schéma de la consommation d'oxygène à l'interface acier-béton

$$\overrightarrow{\Phi}_{O_2} = H.Kt_7.\phi.S_r.S.\frac{\partial[O_2]}{\partial x} \quad (\text{Équation 3.46})$$

où S représente la surface de l'armature (m²).

Le flux d'oxygène consommé au voisinage de l'armature permet ensuite d'estimer la vitesse de corrosion selon les équations 1.41 et 1.42.

Notons que la fonction 3.44 est non linéaire, sa combinaison avec les autres non linéarités du modèle conduit parfois à des difficultés de convergence du modèle. Pour contourner ces problèmes de convergence, l'expression du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liant a été légèrement adaptée pour simuler un état hydrique saturé lorsque l'humidité relative dépasse 90 %. En réalité, à cette valeur, le matériau n'est pas dans un état hydrique totalement saturé, mais quasiment saturé. Cette approximation, relativement proche de la réalité, permet la résolution numérique en évitant les problèmes de convergence liés à des variations transitoire du taux de saturation entre 90 % et 100 % d'humidité relative lors des sous itérations du modèle. Ainsi, lorsque l'humidité relative est supérieure ou égale à 90 %, la diffusion de l'oxygène dans le matériau n'est plus possible. Cette approximation pourra faire l'objet de perspectives d'amélioration.

6.3 Mise en évidence du couplage carbonatation chlorures

Le couplage entre le phénomène de carbonatation et la pénétration des ions chlorure constitue une des spécificités de ce modèle de corrosion. Pour le mettre en évidence, appliquons le modèle développé à deux bétons armés soumis à un environnement riche en chlorures. L'épaisseur d'enrobage considéré est égale à 18 mm. La figure 3.17 illustre la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire dans le cas d'un béton sain (noté B1), et la figure 3.18 met en évidence la perte de capacité de fixation dans le cas d'un béton préalablement soumis à un environnement riche en dioxyde de carbone pendant 250 jours (noté B2, 4 % de pression partielle de CO₂). Le béton B1 subit donc une phase de préconditionnement en conditions de laboratoire et le béton B2 subit un essai de carbonatation accéléré pendant 250 jours. Les phases de préconditionnement des bétons B1 et B2 sont notées « Phase A » et « Phase B » dans la suite du paragraphe.

Les ions chlorure sont apportés par immersion de l'éprouvette dans une solution contenant 35 g.l⁻¹ de chlorure de sodium pendant 30 jours (Phase C). Les bétons B1 et B2 sont ensuite remis à l'air libre pour subir un séchage naturel (Phase D). L'humidité relative imposée à la surface de l'échantillon est représentée sur la figure 3.16.

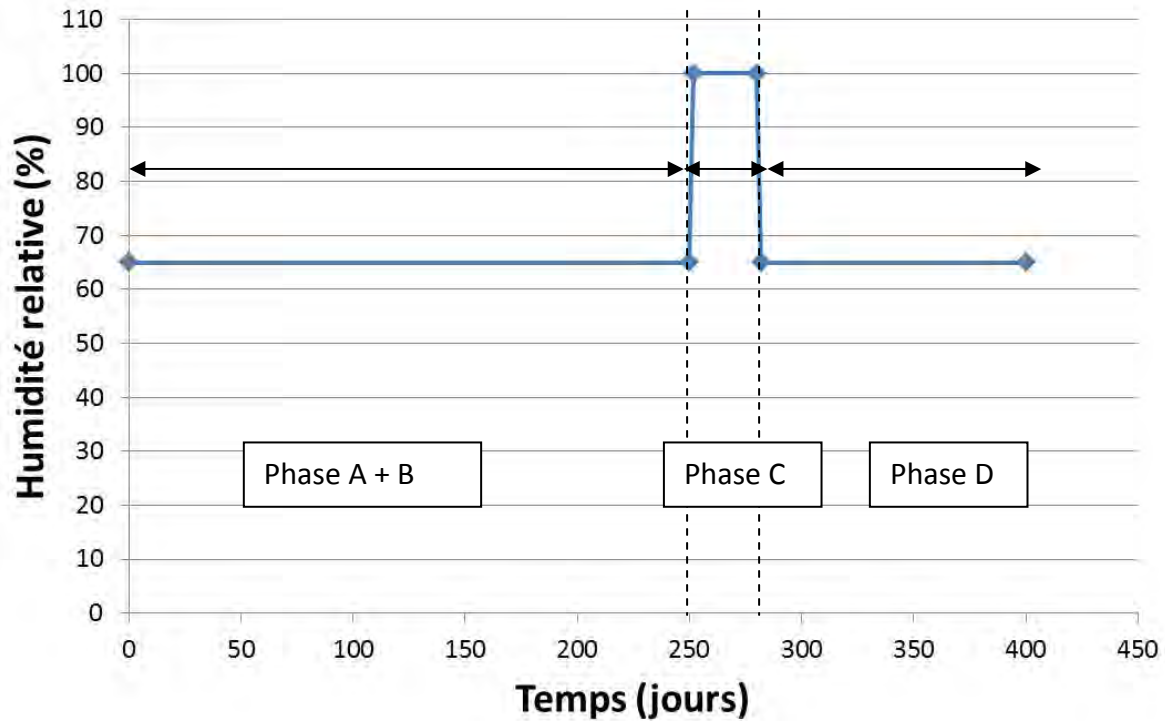


Figure 3.16 : Illustration des conditions d'humidité relative imposées

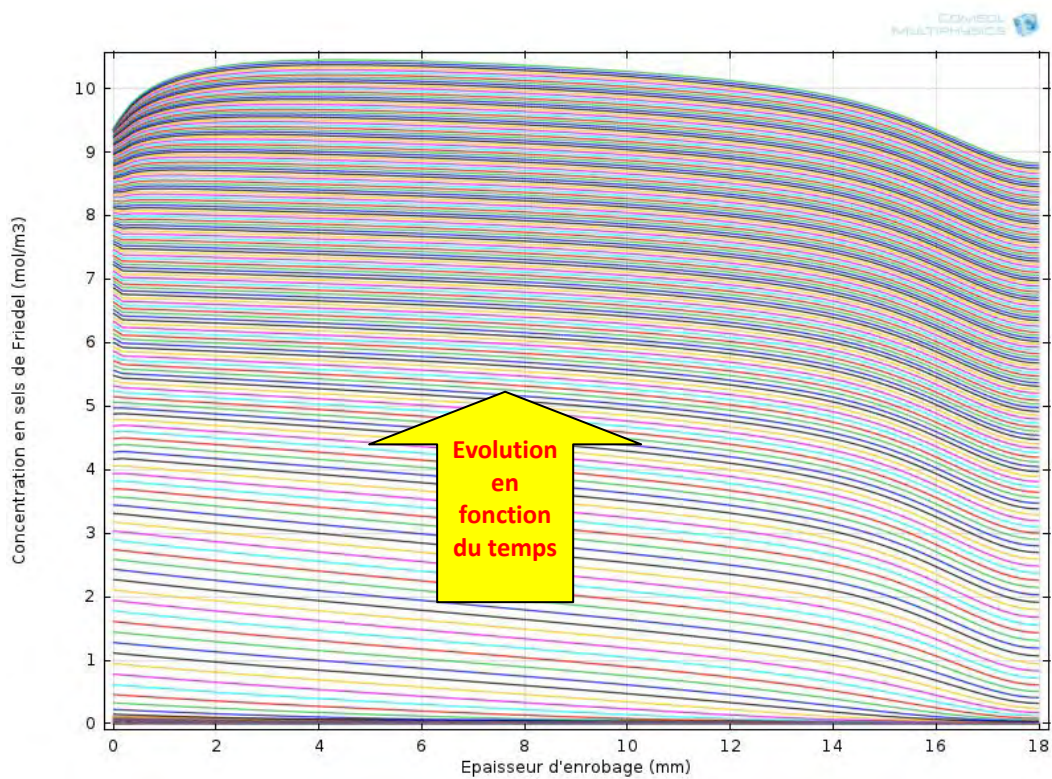


Figure 3.17 : Fixation des ions chlorure dans un béton non carbonaté après 30 jours au contact d'un environnement riche en chlorures

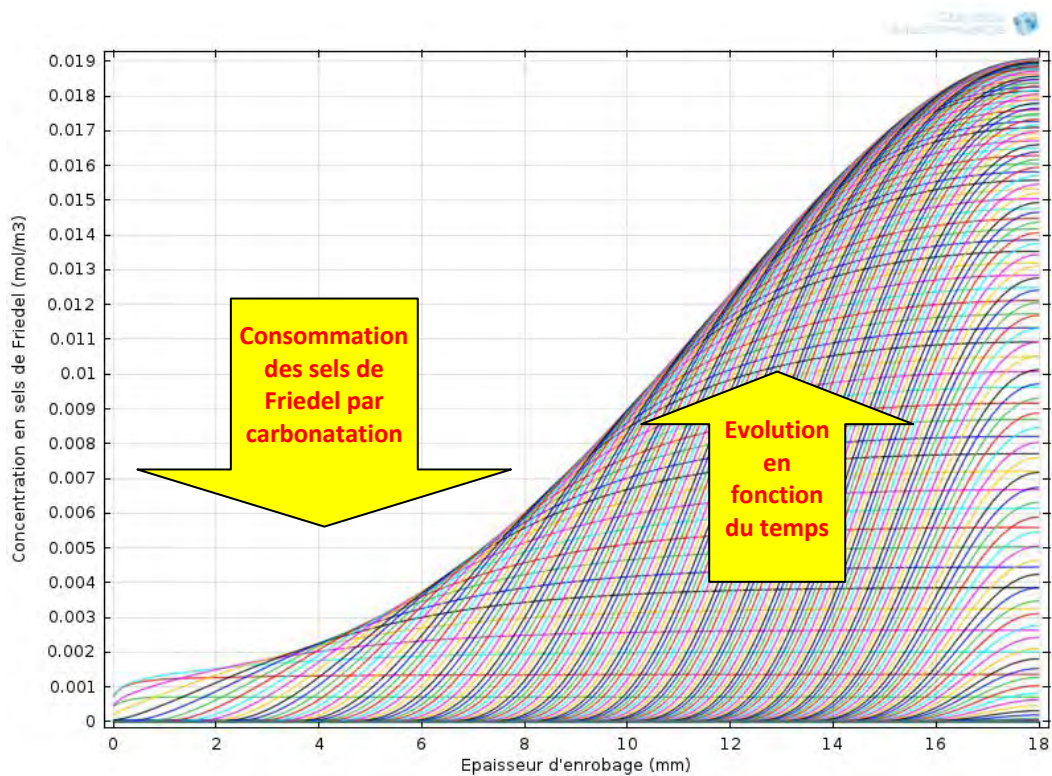


Figure 3.18 : Fixation des ions chlorure dans un béton préalablement carbonaté après 30 jours au contact d'un environnement riche en chlorures

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

Les résultats modélisés sur la figure 3.18 confirment la perte de capacité de fixation des ions chlorure sur la matrice cimentaire lorsque les hydrates sont carbonatés. La figure 3.18 met également en évidence la compétition entre la formation des sels de Friedel et leur consommation par carbonatation.

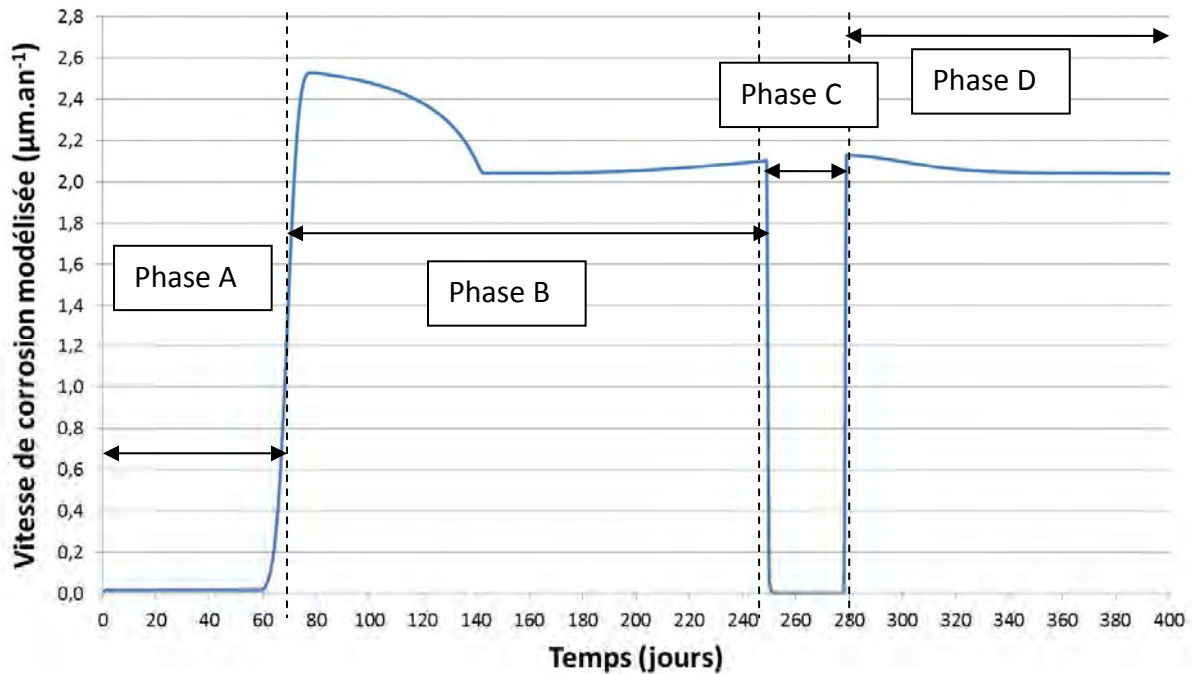


Figure 3.19 : vitesse de corrosion modélisée pendant l'essai

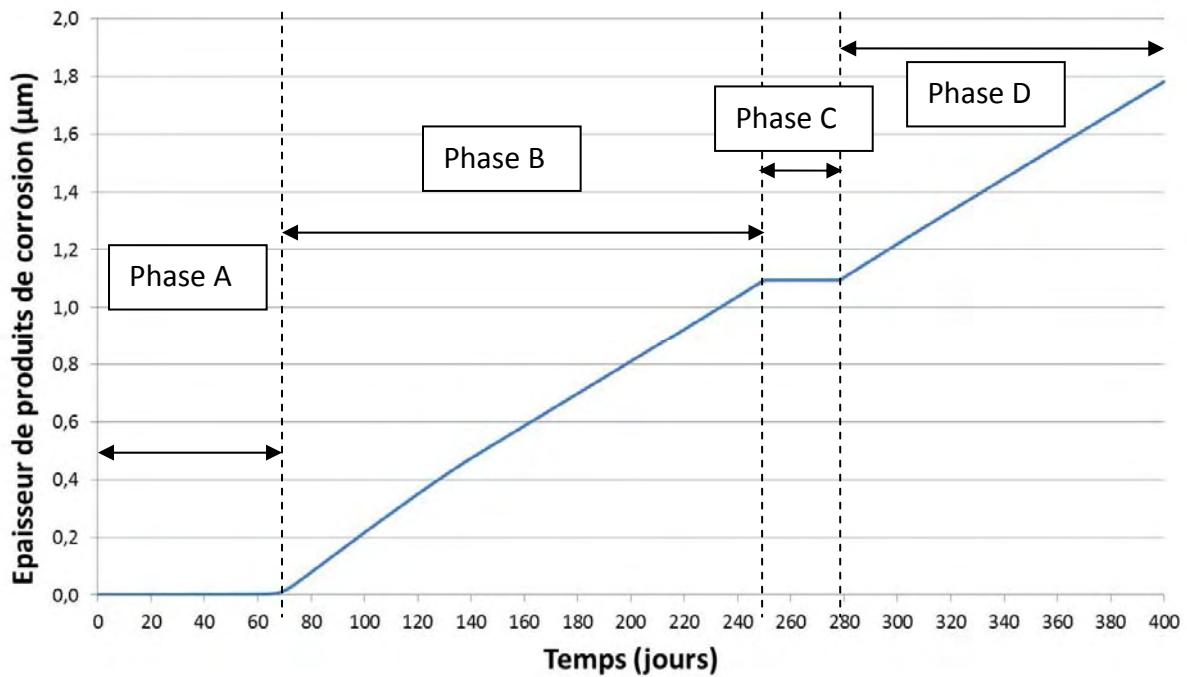


Figure 3.20 : Modélisation de la formation de produits de corrosion au cours de l'essai

Les vitesses de corrosion et la formation de produits de corrosion à la surface de l'armature ont également été modélisées (Figures 3.19 et 3.20) sur le béton carbonaté puis chloruré. Les résultats illustrent l'importance de prendre en compte l'ensemble des phénomènes lorsqu'on s'intéresse à la corrosion des armatures. Les figures 3.19 et 3.20 indiquent distinctement 4 phases lors de la formation des produits de corrosion notées A, B, C et D. La phase A correspond à la pénétration des espèces agressives au sein de la matrice cimentaire. La dépassivation des armatures se produit au début de la phase B pendant laquelle se forment les produits de corrosion. Le béton d'enrobage se carbonate totalement pendant la phase B pourtant les vitesses de corrosion observées sont faibles et deviennent nulles lorsqu'on apporte des chlorures par immersion dans une solution (Phase C). L'apport d'eau par immersion de l'éprouvette conduit rapidement à un taux de saturation en eau liquide très élevé. L'oxygène n'est plus disponible à la surface de l'armature et la réaction de corrosion n'est momentanément plus possible. Le phénomène de corrosion ne reprend que lorsque le béton d'enrobage est suffisamment sec pour laisser pénétrer le dioxygène jusqu'à l'armature (Phase D).

6.4 Corrosion des armatures – Proposition d'un nouveau critère d'état limite

Nous disposons maintenant de tous les éléments qui nous permettent de modéliser les conditions de dépassivation des aciers, mais également la pénétration de l'oxygène jusqu'à l'armature, sa réduction sur les surfaces cathodiques et la vitesse de corrosion. Ainsi, ce n'est pas parce que les conditions de dépassivation sont présentes au voisinage d'une armature que celle-ci va avoir une vitesse de corrosion importante ; il faut également que le flux d'oxygène et la surface dépassivée soient significativement importantes. Considérer la seule condition de 1^{ère} dépassivation reviendrait à ignorer les autres facteurs limitant de la corrosion, ce qui peut conduire à sur-dimensionner inutilement les enrobages. Une analyse objective du risque de corrosion se doit par conséquent d'intégrer non pas seulement en termes de dépassivation, mais un critère basé sur l'intégrité mécanique de la structure. Ce critère passe par la détermination d'une quantité de produit de corrosion formée à la surface de l'armature. Définir un état limite basé sur un tel critère quantitatif permettrait non seulement de dimensionner au plus juste les enrobages d'une nouvelle structure en béton en prenant en compte l'ensemble des phénomènes mais également d'estimer la durée de vie résiduelle sur des structures anciennes ayant subi par exemple une opération de réhabilitation (utilisation d'inhibiteurs de corrosion, restauration du béton endommagé, repassivation des armatures par utilisation d'un mortier de réparation, réhabilitation de type électrochimique). Dans ce dernier cas, la vitesse de corrosion devient négligeable à la suite des réparations mais peut augmenter à nouveau en fonction des conditions d'agressivité de l'ouvrage. Définir une quantité seuil de produits de corrosion formés permet de prendre en compte l'ensemble des phénomènes qui pourrait conduire à un démarrage ponctuel de la corrosion des armatures.

Ce critère quantitatif permet également de proposer différentes valeurs seuils qui pourraient dépendre de l'état limite que l'on considère. On pourrait distinguer trois états limites fondés sur des critères que l'on pourrait classer par ordre de « gravité ». Les travaux de Duprat et Vu [DUP 13] ont conduit à définir une quantité seuil de produits de corrosion

formés égale à 12 mg.cm^{-2} d'acier à partir de laquelle on peut considérer un démarrage de la corrosion. Ce critère pourrait intervenir dans un premier niveau car à partir d'une telle quantité de produits de corrosion, il existe une probabilité non nulle pour que ces produits de corrosion migrent en surface du béton et affecte l'esthétique de la structure. De la même manière on pourrait distinguer les trois états limites suivants :

- critère purement d'aspect : épaisseur corrodée correspondant à la formation d'une quantité seuil de produits de corrosion (par exemple un quantité de l'ordre de 12 mg.cm^{-2} indiquée par Duprat *et al* [DUP 13]) ;
- critère de fonctionnement : X % de perte de section d'armature.
- critère d'intégrité de la structure : Y % pourcent de perte de section d'armature ($Y > X$).

Les valeurs numériques de ces seuils pourront faire l'objet d'une étude approfondie. Il s'agit d'une thématique de perspective immédiate à ces travaux de thèse.

7. Applications du modèle de durabilité dans des conditions réelles

Le modèle de corrosion a été développé pour être appliqué dans des conditions environnementales réelles. Appliquons ce modèle prédictif à une structure en béton en situation réelle. Considérons un béton de type C50/60 réalisé à base de ciment CEM I et d'additions calcaires. Le rapport $E_{\text{eff}}/L_{\text{eq}}$ est égal à 0,45. Cette structure en béton, située dans un environnement à proximité de la mer Méditerranée (concentration en ions chlorure égale à 550 mol.m^{-3}), est soumise aux embruns marins et au phénomène de carbonatation naturelle. Elle a été dimensionnée pour une durée de vie de 50 ans selon les règles de calculs fournis par l'Eurocode 2. En tenant des comptes des possibilités d'ajustement offertes par le tableau 4.3NF de l'Eurocode 2, on aboutit à la classe structurale S2 en considérant une classe d'environnement de type XS3. L'enrobage nominal est de 50 mm en supposant une marge de calcul pour les tolérances d'exécution ΔC_{dev} de 5 mm. La température est supposé constante et égale à 25 °C.

Des données recueillies dans une station météo ont permis d'estimer les variations moyennes d'humidité relative annuelles, mensuelles et journalières calculées sur les 30 dernières années. Chacune de ces variations peut être exprimée par une fonction sinusoïdale (Équation 3.47). L'évolution d'humidité relative autour d'une valeur moyenne annuelle peut donc être exprimer comme étant la somme de ces fonctions sinusoïdales décrivant ces fluctuations annuelles, mensuelles et journalières (Équation 3.48)

$$\Delta HR_x(t) = B_x \sin(\omega_x t + p_x) \quad (\text{Équation 3.47})$$

où B_x est l'amplitude de la variation d'humidité relative, ω_x est la fréquence et p_x la phase.

$$HR_{\text{ext}} = HR_{a_m} + \Delta HR_a(t) + \Delta HR_m(t) + \Delta HR_{3jrs}(t) \quad (\text{Équation 3.48})$$

où $HR_{a,m}$ est la moyenne annuelle de l'humidité relative, ΔHR_a est la variation annuelle de l'humidité relative autour de la valeur moyenne, ΔHR_m est la variation mensuelle et ΔHR_{3jrs} est la variation quotidienne moyennée sur 3 jours.

Dans cette application, nous considérons la variation journalière nulle ($\Delta HR_{3jrs} = 0$). Les valeurs utilisées sont résumées dans le tableau 3.8. L'humidité relative moyenne est égale à 78 %. La figure 3.21 illustre les conditions aux limites appliqués dans au béton étudié en terme d'humidité relative.

Tableau 3.8 : valeurs numériques des paramètres utilisés pour l'humidité relative

	B	ω	ρ
ΔHR_a	10	2.10^{-7}	1,57
ΔHR_m	3	$7,97.10^{-7}$	1,5
ΔHR_{3jrs}	16	$2,42.10^{-5}$	0

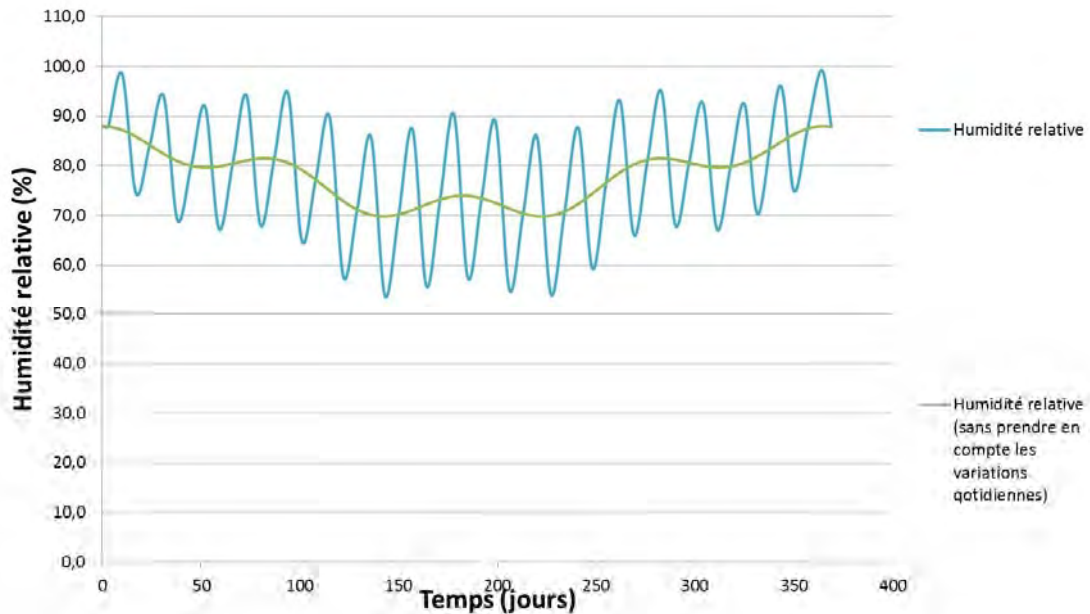


Figure 3.21 : Evolution moyenne de l'humidité relative sur une année.

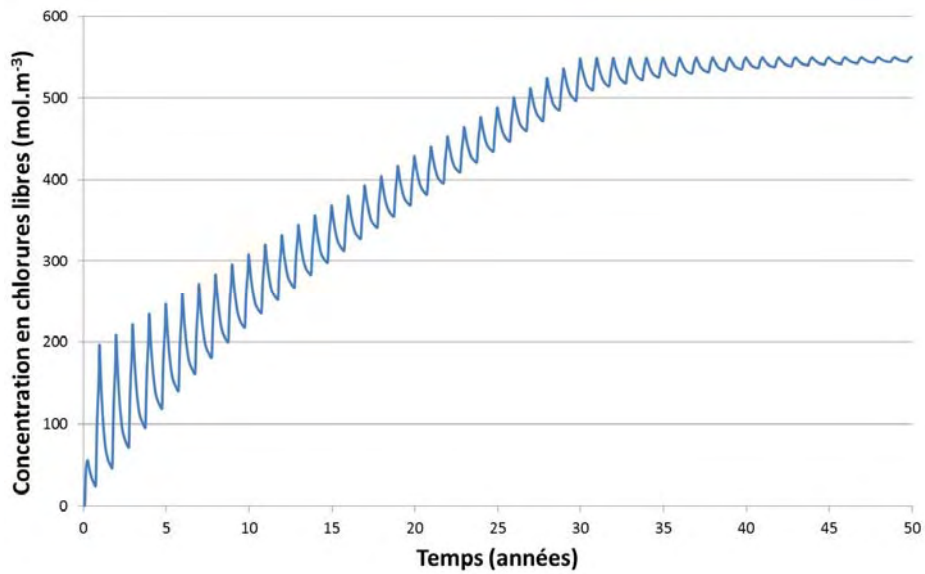


Figure 3.22 : Evolution de la concentration en ions chlorure au voisinage de l'armature (Epaisseur d'enrobage de 50 mm)

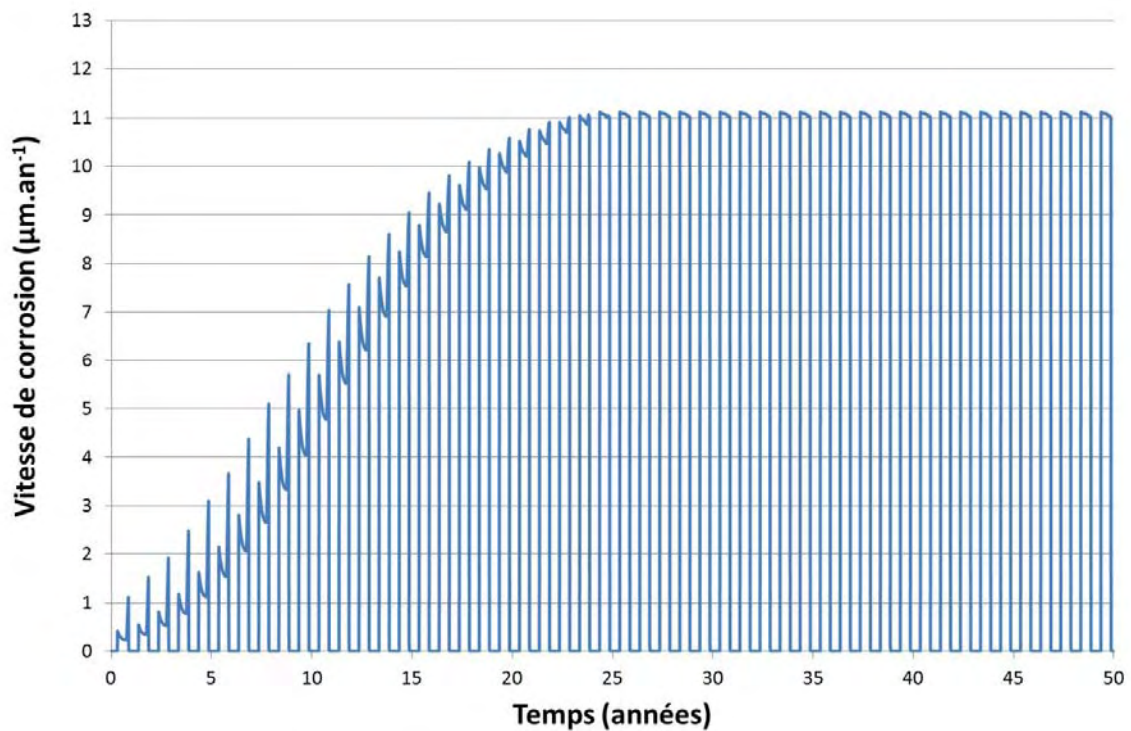


Figure 3.23 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'armature (Epaisseur d'enrobage de 50 mm)

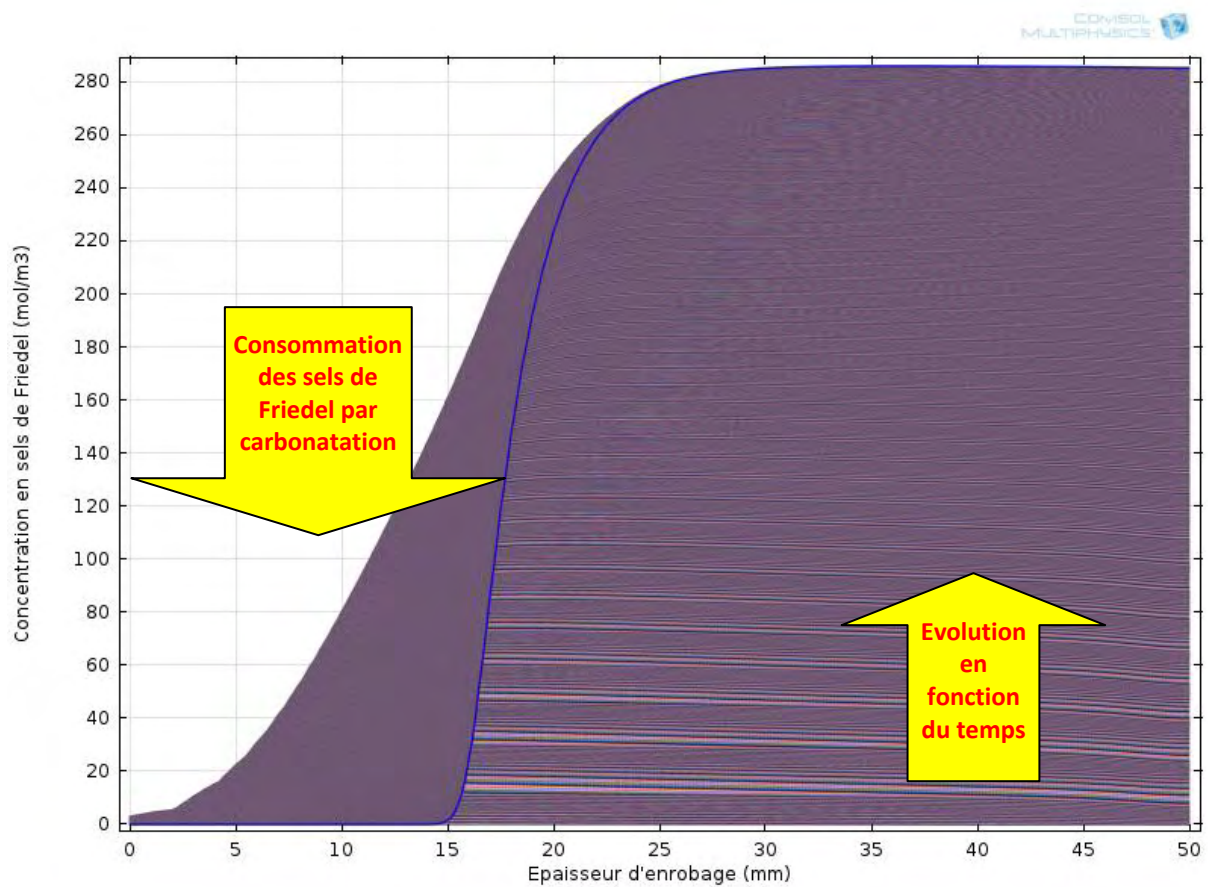


Figure 3.24 : Evolution de la concentration en sels de Friedel

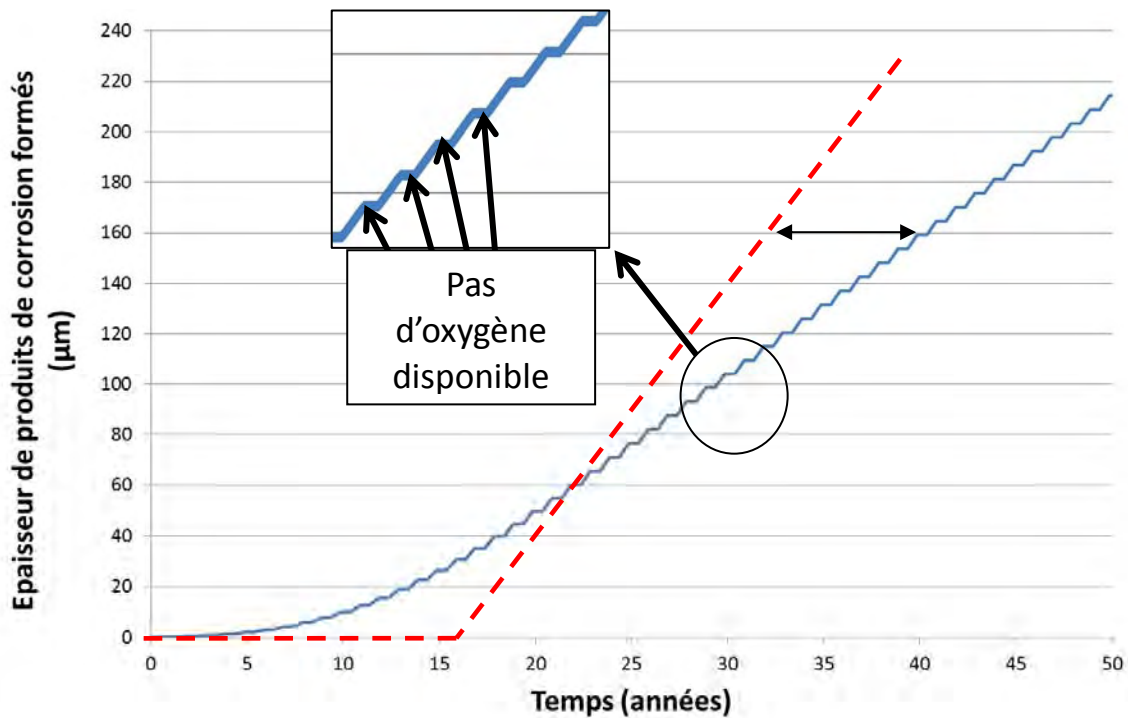


Figure 3.25 : Evolution de la formation de produits de corrosion

Dans cette application, le critère dépassivation concernant la concentration limite au voisinage de l'armature est le critère prédominant. Les résultats modélisés sur la figure 3.22 indiquent une augmentation de la quantité de chlorures au voisinage de l'armature. Nous avons introduit une probabilité de corrosion croissante entre une concentration critique en ions chlorure de 40 mol.m^{-3} et 440 mol.m^{-3} de solution. Lorsque la concentration en ions chlorure atteint 440 mol.m^{-3} de solution, on constate que les vitesses de corrosion atteignent une valeur constante lorsque l'oxygène est disponible pour les réactions de réduction.

La figure 3.25 illustre la formation des produits de corrosion, conditionnée non seulement par la dépassivation des armatures mais également par la présence conjointe d'eau et d'oxygène en quantité suffisante au voisinage de l'armature. Dans les humidités relatives considérées, nous considérons que la présence d'humidité n'est pas un facteur limitant. À l'inverse, lorsque l'humidité relative est très élevée (supérieure à 90 % dans notre modèle pour simuler un état de « quasi-saturation »), l'oxygène ne peut plus pénétrer dans le matériau sous forme gazeuse. L'oxygène consommé au voisinage de l'armature n'est plus remplacé immédiatement car sa diffusion au sein du matériau est fortement ralentie. Ces phases de manque d'oxygène sont matérialisées par les paliers de la courbe de croissance des produits de corrosion.

La figure 3.25 illustre également l'intérêt d'intégrer à la fois les phases de dépassivation et de corrosion lorsqu'on souhaite évaluer la durée de vie d'une structure en béton. En considérant le phénomène de dépassivation de manière déterministe (une valeur seuil unique de concentration en ions chlorure) et une vitesse de corrosion évaluée sans prise en compte de la disponibilité de l'oxygène et d'humidité, l'analyse de la figure 3.25 pourrait conduire à sous-estimer l'influence des conditions environnementales sur la durée de vie des structures (courbe rouge sur la figure 3.25).

8. Perspectives d'applications probabilistes

Le modèle développé dans le cadre de ces travaux peut être couplé à un algorithme de calcul d'indice de fiabilité et ainsi être utilisé dans un contexte probabiliste. L'approche probabiliste est aujourd'hui indispensable pour être en mesure d'appréhender les notions de durabilité et de durée de vie des structures en béton armé en prenant en compte la dispersion des paramètres importants [DEB 07, HYV 09]. Le recours à une démarche probabiliste conduit à un dimensionnement des enrobages optimisés en fonctions des paramètres du matériau, de la maîtrise des conditions de mise en œuvre et des conditions environnementales, tout en restant sécuritaire vis-à-vis des utilisateurs finaux. La vérification de la durabilité d'une structure en béton passe donc par le calcul d'un indice de fiabilité qui doit être plus élevé qu'une valeur seuil définie préalablement. Cette valeur seuil dépend de critères techniques, sociaux, économiques, écologiques et culturels.

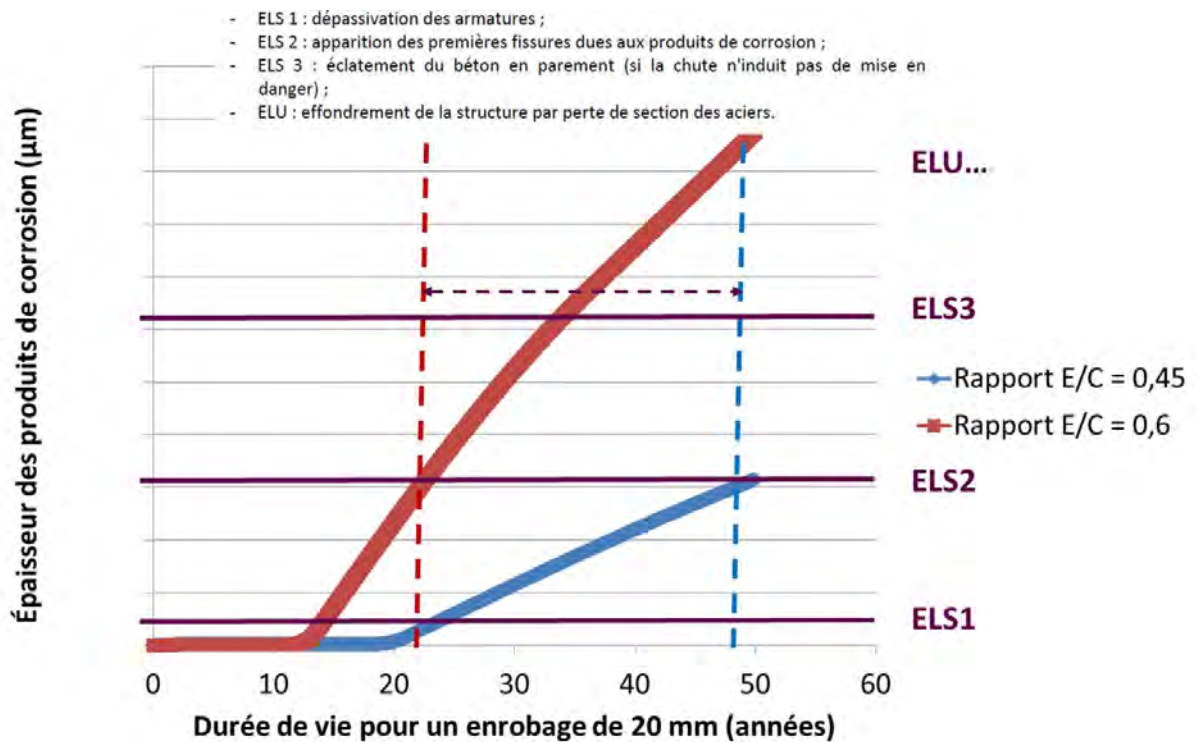


Figure 3.26 : Illustration des différents états-limites possibles, classés selon l'importance des conséquences engendrées

La particularité de ces travaux de thèse et du modèle développé réside dans la prise en compte de tous les principaux phénomènes associés à la durabilité des structures en béton soumises à un environnement agressif vis-à-vis des armatures, des phénomènes de transport des espèces agressives à la propagation de la corrosion. Nous avons pu définir trois états limite différents, classés selon les conséquences engendrées par l'atteinte de ces états limite. On pourrait distinguer les dommages susceptibles de nuire :

- à l'aspect (apparition des premières fissures dues aux produits de corrosion) ;
- à la durabilité (fissuration excessive, éclatement du béton en parement si la chute n'induit pas de mise en danger) ;

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

- à la fonction de la structure (problème d'intégrité de la structure, effondrement par perte de section d'acier).

La figure 3.26 illustre parfaitement les applications possibles avec le modèle développé et permet d'apprécier les gains de durabilité obtenus en optimisant le dimensionnement des enrobages et/ou le matériau.

À chaque état limite, il pourrait être pertinent d'associer un indice de fiabilité différent, le critère de fonctionnement correspondant à l'ELS tel que défini dans l'Eurocode 2 et le critère d'intégrité correspondant à l'ELU.

En première application, ce modèle pourrait servir à dimensionner les enrobages d'une structure nouvelle, mais également permettre aux maîtres d'ouvrage d'anticiper les opérations de réhabilitation et de maintenance des structures anciennes en évaluant à tout moment la durée de vie résiduelle de la structure en béton armé et en positionnant l'état de la structure ou les risques de dégradation vis-à-vis de ces états limites.

L'application probabiliste est programmée, son exploitation en contexte hydrique variable requiert de longs temps de calcul. Cette application fait l'objet des perspectives à court terme de nos travaux.

9. Conclusions

Ce chapitre décrit toutes les étapes qui nous ont conduit à proposer un modèle de corrosion permettant de considérer le couplage de tous les phénomènes importants liés à la durabilité des bétons, de la pénétration des espèces agressives à l'amorçage réelle du phénomène de corrosion des armatures conditionnée par :

- la dépassivation des armatures ;
- la présence d'humidité suffisamment élevée au voisinage de l'armature ;
- la présence d'une quantité d'oxygène suffisamment importante au voisinage de l'armature.

Ces trois conditions réunies, la corrosion peut s'amorcer à une vitesse non négligeable et conduire à la formation de produits de corrosion à la surface de l'acier. En l'absence de l'un de ces critères, la corrosion s'arrête momentanément. Cette manière de considérer le phénomène de corrosion nous a conduits à proposer un nouvel état limite de durabilité basé sur un critère quantitatif qui repose sur une quantité seuil de produits de corrosion formés. Ce critère est plus complet qu'un simple critère de dépassivation dans la mesure où il considère l'ensemble des conditions contrôlant la production des produits de corrosion.

Pour construire le modèle utilisé dans ce critère, Une attention particulière a été portée sur les critères de dépassivation. Deux critères ont été considérés : la chute du pH de la solution interstitielle et une concentration critique en ions chlorure au droit de l'armature. Une probabilité de dépassivation a été considérée en fonction de la quantité de chlorures libres au voisinage de l'acier et du pH de la solution interstitielle. Les spécificités du modèle ont été mises en avant :

- le couplage entre la carbonatation et la pénétration des ions chlorure (diminution de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire) ;

- l'influence de la carbonatation sur les propriétés microstructurales et la teneur en eau ;
- la prise en compte du transport convectif des ions carbonate et des ions chlorure.

Une première application du modèle en conditions réelles sur une structure en béton armé a été présentée. L'exemple montre que bien que les conditions de dépassivation soient atteintes, la production de corrosion reste cyclique en raison de conditions hydriques non optimales. Cet exemple illustre bien l'intérêt de disposer d'un tel modèle.

Les textes réglementaires se basent encore aujourd'hui sur des exigences prescriptives pour le dimensionnement des enrobages. Il est vraisemblable qu'à moyens termes, ces règles de dimensionnement s'appuieront davantage sur des modèles prédictifs intégrant tous les phénomènes liés à la durabilité des structures et à la corrosion des armatures. Ce modèle pourrait constituer une voie pour l'évolution des futures règles de calcul des épaisseurs d'enrobage proposées dans les Eurocodes.

Conclusions générales et perspectives

La maîtrise et l'optimisation de la durabilité des produits en béton et des ouvrages constituent un enjeu particulièrement important pour l'ensemble de la profession. La conception actuelle de la durabilité des ouvrages repose sur des exigences normatives, principalement de type prescriptive, qui reprennent les règles de l'art pour la formulation du béton et le dimensionnement des enrobages en fonction des différentes classes d'exposition. Ces règles de dimensionnement fournissent donc des prescriptions techniques qui, bien que conservatives, ne prennent pas en compte de manière suffisamment rigoureuse tous les phénomènes intervenant dans le processus de corrosion des armatures. Il y a pourtant un intérêt majeur à considérer les performances d'un couple « matériau/process » à travers un modèle de durabilité prenant en compte l'ensemble des phénomènes liés à la corrosion. L'amélioration de la durabilité dès la conception des structures en béton repose également sur la définition d'un état limite précis intégrant toutes les étapes de dégradation, de la pénétration des espèces agressives dans le béton d'enrobage, à la dépassivation puis à l'amorçage réel de la corrosion et à son développement.

C'est dans ce contexte que se sont positionnés ces travaux de thèse. L'objectif des travaux développés était d'une part de contribuer à améliorer la compréhension phénoménologique de l'ensemble des mécanismes de dégradation liés à la corrosion des armatures et d'autre part d'élaborer un modèle permettant de considérer le couplage de tous les phénomènes importants liés à la durabilité des bétons, de la pénétration des espèces agressives à l'amorçage réel du phénomène de corrosion des armatures.

Le premier chapitre a permis de faire un état de l'art sur la phénoménologie des mécanismes, l'utilisation de modèles prédictifs et le recours à une approche probabiliste pour la durabilité des structures en béton armé dans le domaine de la corrosion. La littérature fournit de nombreux travaux sur d'une part, l'étude de la propagation des agents agressifs dans le béton d'enrobage, que ce soit en milieu saturé ou en milieu insaturé, et d'autre part sur la corrosion des armatures. Mais cette synthèse a également mis en avant le manque de données sur le couplage entre la carbonatation et l'action des ions chlorure et le lien entre l'amorçage du processus de corrosion et la propagation de la corrosion dans différentes conditions hydriques. Les textes normatifs et les recommandations supposent que la corrosion s'initie dès lors que les critères de dépassivation sont atteints. De fait, les modèles de durabilité reposent essentiellement sur la phase de pénétration des espèces agressives et sur les conditions de dépassivation des armatures et ne font généralement pas apparaître l'initiation du processus de corrosion. Pourtant les modèles pourraient s'appuyer sur un état limite qui permette d'intégrer à la fois la phase de propagation des espèces agressives et la phase de corrosion pour optimiser encore davantage le potentiel des couples « béton/process » vis-à-vis de la durabilité des structures en béton armé.

Le programme expérimental a permis de quantifier l'influence de la cure, du traitement thermique, de la compacité et de la nature du liant sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Le comportement des bétons au regard des différentes conditions environnementales favorisant la dépassivation des armatures a également été étudié. Pour traiter les effets de couplage, un montage expérimental spécifique a été mis au point permettant d'intégrer simultanément ou non :

- la carbonatation accélérée ;
- la diffusion des ions chlorures ;
- une alternance de cycles humidification/séchage de la surface en béton ;
- un suivi continu de la masse des éprouvettes testées ;
- un suivi électrochimique continu du comportement des armatures pour détecter la dépassivation des aciers.

Les résultats expérimentaux permettent de confirmer certains travaux cités dans la littérature, notamment ceux concernant les effets synergiques du couplage entre la carbonatation et les chlorures à travers la réduction de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire carbonatée. Les résultats montrent également l'importance de prendre en compte l'évolution du taux de saturation du matériau en fonction des conditions environnementales. Les résultats électrochimiques ont mis en évidence des chutes de potentiel d'armature précoces reflétant des modifications chimiques à l'interface acier/béton, notamment lors d'apports d'eau cycliques. Ces modifications électrochimiques de la surface de l'acier ont été assimilées à des dépassivation ponctuelles de l'armature dont les conséquences ne sont pas significatives vis-à-vis de la durabilité. L'exploitation des essais électrochimiques a ainsi permis de mettre en évidence le fait que les essais accélérés comme la carbonatation ou la migration des chlorures qui permettent de caractériser le matériau vis-à-vis de la pénétration des agents agressifs, ne sont pas suffisants lorsqu'on souhaite étudier la durabilité dans son ensemble. Il est en effet nécessaire de prendre en compte une variation de la teneur en eau dans le béton d'enrobage et la disponibilité de l'oxygène au voisinage de l'armature. Ces essais devraient donc intégrer non seulement la phase de pénétration des espèces agressives mais également les variations de teneur en eau dues aux conditions environnementales et les réactions au voisinage des armatures pour appréhender au plus juste les possibilités de corrosion. Les essais mis au point dans le cadre de ces travaux de thèse intègrent ces aspects et pourraient aussi devenir des essais de performance utiles pour l'approche performantielle des bétons : ils permettent de prendre en compte non seulement le potentiel réel d'une formulation de béton vis-à-vis des risques liés à la corrosion des armatures mais également les conditions environnementales de la structure telle que définit dans les textes normatifs. De tels essais pourraient être utilisables dans le cadre d'une approche de type performantielle de la durabilité, qu'elle soit basée sur le respect de valeurs seuils à ne pas dépasser ou sur une comparaison de performance entre un béton à qualifier et un béton de référence.

Enfin le chapitre 3 a posé les bases nécessaires à l'élaboration d'un modèle de corrosion intégrant le couplage des principaux phénomènes importants liés à la durabilité des bétons, de la pénétration des espèces agressives à l'amorçage réelle du phénomène de corrosion des armatures conditionnée par :

- la dépassivation des armatures ;
- la présence d'humidité suffisamment élevée au voisinage de l'armature ;
- la présence d'une quantité d'oxygène suffisamment importante au voisinage de l'armature.

Les phénomènes de dépassivation ponctuelle des armatures observés pendant les essais électrochimiques (chapitre 2) nous ont conduits à reconsidérer l'état limite traditionnellement utilisé pour qualifier le comportement d'un béton armé vis-à-vis de la

corrosion. Les textes normatifs et les recommandations supposent que la corrosion s'initie lorsque les critères de dépassivation sont atteints. Pourtant, il y aurait tout intérêt à différencier encore davantage la dépassivation de l'amorçage réel de la corrosion. L'amorçage de la corrosion à une vitesse non négligeable est ainsi conditionné par l'un des deux critères de dépassivation et par la présence d'une quantité d'oxygène et d'eau suffisante au voisinage de l'armature. Un critère quantitatif basé sur une quantité seuil de produits de corrosion a été proposé comme état limite de corrosion. Ce critère permet de prendre en compte les phénomènes de dépassivation ponctuelles qui pourraient conduire à une initiation de la corrosion à court terme et à des vitesses négligeables.

Une attention particulière a été portée sur les critères de dépassivation. Deux critères ont été considérés : la chute du pH de la solution interstitielle et une concentration critique en ions chlorure au droit de l'armature. Une probabilité de dépassivation a été considérée en fonction de la quantité de chlorures libres au voisinage de l'acier et du pH de la solution interstitielle. Les spécificités du modèle ont été mises en avant :

- le couplage entre la carbonatation et la pénétration des ions chlorure (diminution de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire) ;
- l'influence de la carbonatation sur les propriétés microstructurales et la teneur en eau ;
- la prise en compte du transport convectif des ions carbonate et des ions chlorure.

Le modèle numérique a ensuite pu être couplé à un algorithme de calcul d'indice de fiabilité. Celui-ci permettra d'appréhender la durée de vie des structures en béton dans un contexte probabiliste.

Ces travaux de thèse ont permis d'aboutir à un modèle intégrant de nombreux phénomènes liés à la corrosion des armatures. Une perspective immédiate à ce travail consisterait à intégrer d'autres paramètres environnementaux qui pourraient influencer l'ensemble de ces mécanismes. Certaines propriétés dépendent en effet de la température que nous avons supposée constante tout au long de ces travaux.

Une meilleure prise en compte des spécificités des liants composés d'additions pouzzolaniques pourrait être envisagée en distinguant les C-S-H pouzzolaniques des C-S-H traditionnelles. Cet aspect permettrait de considérer le réel potentiel de ce type de béton, notamment les bétons contenant des laitiers de haut fourneau dont les C-S-H formés pourraient contribuer à la fixation des ions chlorure.

En première application, le modèle a pu être utilisé pour des calculs de durée de vie des ouvrages en béton armé. Il pourrait également être utilisé pour optimiser le dimensionnement des enrobages permettre de quantifier les gains de durabilité de produits exposés à un risque de corrosion des armatures en augmentant la compacité du béton, en variant le processus de fabrication ou en optimisant les caractéristiques du liant.

Enfin, une autre perspective à ces travaux consisterait à intégrer à ce modèle de corrosion les conséquences mécaniques de la corrosion des armatures sur l'intégrité d'une structure ou d'un produit. Pour cela, le critère d'état limite basé sur une épaisseur d'acier corrodée pourrait conduire à proposer plusieurs valeurs seuils en fonction de critères basés sur la « gravité des conséquences ».

On pourrait distinguer les dommages susceptibles de nuire :

- à l'aspect (apparition des premières fissures dues aux produits de corrosion) ;
- à la durabilité (fissuration excessive, éclatement du béton en parement si la chute n'induit pas de mise en danger) ;
- à la fonction de la structure (problème d'intégrité de la structure, effondrement par perte de section d'acier).

Le premier critère pourrait être atteint après la formation d'une quantité seuil de produits corrodés. Les deux critères suivants pourraient être atteints en considérant un pourcentage limite de perte de section d'armature. Ce travail pourrait faire l'objet d'une étude approfondie.

Une perspective associée consisterait à considérer l'influence de la fissuration induite par les produits de corrosion sur des propriétés de transfert dans la zone d'enrobage, cela principalement dans l'optique d'atteindre les ELU de perte d'intégrité de la structure. La prise en compte de la migration des produits de corrosion vers la matrice cimentaire pourrait également être associée à ces perspectives dans la mesure où elle modifie les pressions de gonflement et donc le risque de fissuration de l'enrobage.

Références bibliographiques

[ADE 92] ADENOT F, « Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment » Thèse de Doctorat, Université d'Orléans. France. 1992.

[ALO 00] ALONSO C, ANDRADE C, CASTELLOTE M et CASTRO P « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar », *Cement & Concrete Research*, 30, 1047-1055. 2000.

[AND 86] ANDRADE C, PAGE CL, « Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effects », *British Corrosion Journal* 21, 49-53. 1986.

[AND 06] ANDRADE C « Multilevel (four) methodology for durability design ». International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability, Madrid, 19-21 mars 2006.

[AND 93] ANDRADE C, « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements », *Cement and Concrete Research*, 23, pp 724-742. 1993.

[ANG 09] ANGST U, ELSENER B, LARSEN CK, VENNESLAND Y, « Critical chloride content in reinforced concrete - A review », *Cement and Concrete Research*, 39, 1122-1138. 2009.

[ANT 10] AUDISIO S, BÉRANGER G, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels », Presse polytechniques et universitaires romandes. 2010.

[APP 10] Projet ANR APPLLET, « Approche predictive performantielle et probabiliste de la durabilité », Recommandations finales du GTF. 2010.

[ARU 83] ARUP H « The mechanisms of protection of steel by concrete », In Crane, A.P., editor, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, pages 151-157. Society of chemical industry, Ellis Horwood Limited. 1983.

[ARY 90] ARYA C, BUENFELD NR, NEWMAN JB, « Factors influencing chloride-binding in concrete », *Cement and Concrete Research* 20, 291-300. 1990.

[AVI 01] AVILA-MENDOZA J, FLORES JM, CASTILLO, « Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete », *Corrosion*, 50, 879-885. 1994.

[BAL 92] BALAYSSAC JP « Relation entre performances mécaniques, microstructure et durabilité des bétons », Thèse de doctorat à l'INSA de Toulouse. 1992.

[BAR 09] BAROGHEL-BOUNY V, NGUYEN TQ, DANGLA P, « Predicting the service-life of concrete structures - Limitations of simplified models », *Cement & Concrete Composites* 31 522-534. 2009.

[BAR 79] BARRET P, « Thermodynamique chimique : sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique 3CaO , SiO_2 et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment », C.R. Acad. Sc., volume 288 (Série C), 461-464. 1979.

[BAR 86] BARRET P, BERTRANDIE D, « Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and C_2A », Journal de chimie physique, volume 83, n° 11/12, 765-775. 1986.

[BAR 04] BARY B, SELLIER A, « Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete », Cement and Concrete Research, vol. 34, pp 1859-1872. 2004

[BAR 11] Baroghel-Bouny V, Thiery M et Wang X, « Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials », Cement and Concrete Research, 41, pp 828-841. 2011.

[BAR 99] BAROGHEL-BOUNY V, MAINGUY M, LASSABATERE T, COUSSY O, « Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials », Cement and Concrete Research, 29(8), 1225–1238. 1999.

[BEA 90] BEAUDOIN JJ, RAMACHANDRAN VS, FELDMAN RF « Interaction of chloride and C-S-H », Cement and Concrete Research, Vol. 20, N°6, 875-883. 1990.

[BEN 98] BENTZ DP, GARBOCZI EJ, LAGERGREN ES « Multi-scale microstructural modelling of concrete diffusivity : identification of significant variables », Cem. Concr. Aggre., 20, 129-139. 1998.

[BEN 09] BEN FRAJ A, « Transfert dans les bétons non saturés : Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique », thèse de doctorat de l'université de Nantes. 2009.

[BIE 87] BIER TA, KROPP J, HILSDORF HK, « Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste », Durability of Construction Materials, J.-C. Maso ed., London-New York, Chapman and Hall, 927-934. 1987.

[BON 00] BONAVENTI V, DONZA H, RAHHAL V, IRASSAR E, « Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement », Cement and Concrete Research, 30, 703-708. 2000.

[BOU 12] BOUTEILLER V, CREMONA C, BAROGHEL-BOUNY V, MALOULA A, « Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time », Cement and concrete research, 42, pp 1456-1467. 2012.

[BUC 00] BUCHWALD A, « Determination of the ion diffusion coefficient in moisture and salt loaded masonry materials by impedance spectroscopy », in 3rd Int. Symposium, Vienna, pp. 475-482. 2000.

[BUE 95] BUENFELD NR, SHURAFDA-DAOUDI MT, McLOUGHLIN IM, « Chloride transport due to wick action in concrete », Proc. RILEM Int. Workshop "Chloride Penetration Into Concrete", Saint-Rémy-Les-Chevreuses, France. 1995.

[BUE 97] BUENFELD NR, GLASS GK, « Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete », Proc. RILEM Int. Workshop "Chloride Penetration Into Concrete", Paris, 429. 1997.

[CAS 00] CASTEL A, « Couplages mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé », thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, Spécialité Génie Civil. 2000.

[CEB 89] (Comité Euro-International du Béton). Durable Concrete Structure, Bulletin 182, Lausanne. 1989

[CER 07] PERLOT C, CAPRA B, ROUGEAU P, « Mieux maîtriser la durabilité des bétons par l'approche performantielle », Les Editions du CERIB. 2007

[CER 09] CERIB, FIB - « Les classes d'exposition. Aide à la prescription - Recommandations professionnelles ». Décembre 2009.

[CHA 00] CHAUSSADENT T, BAROGHEL-BOUNY V, HORNAIN H, RAFAI N, AMMOUCHE A, « Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process », International Conference on Durability of Concrete, Malhotra V, Ed., Barcelona, Spain, A.C.I., 523-537. 2000.

[CHA 97] CHAUSSADENT T, « État des lieux et réflexion sur la carbonatation du béton armé », Rapport du Laboratoire Central des ponts et Chaussées (Paris), Thème de recherche OA9, 64 pages. 1997.

[CHI 08] CHITTY WJ, DILLMAN P, L'HOSTIS V, MILLARD A « Use of ferrous archaeological artefacts as analogous systems and feedback tools for rebar embedded in concrete – an analytical corrosion modelling », Corrosion Science, Vol. 50, pp 3047-3055. 2008.

[CLI 02] CLIMENT MA, DE VERA G, LOPEZ JF, VIQUEIRA E, ANDRADE C, « A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete », Part I, The instantaneous plane source diffusion case, Cement and Concrete Research, 32, 1113-1123. 2002.

[COL 70] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R, « The kinetics of chloride ions penetration in concrete », Il Cemento, volume 67, 157-164. 1970.

[COR 03] CORNELL RM, SCHERTMANN U, « The Iron Oxides », WILEY-VCH, Germany. 2003.

[COU 01] COUSSY O, BAROGHEL-BOUNY V, DANGLA P, MAINGUY M, « Evaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte en masse durant le séchage », *Revue française de Génie Civil*, Numéro Spécial « transferts 2000 », vol. 5, n°1-2. 2001.

[COW 92] COWIE J, GLASSER P, « The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide », *Advances in Cement Research*, 4 (15), pp. 119-134. 1992.

[DAM 11] DAMIDOT D, LOTHENBACH B, HERFORT D, GLASSER FP, « Thermodynamics and cement science », *Cement and Concrete Research*, 41, 679-695. 2011.

[DARTS] « Durable And Reliable Tunnel Structures », Research project, Fifth Framework.

[DEL 12] DELNAVAZ A, AKBAR RAMEZANIANPOUR A, « The assessment of carbonation effect on chloride diffusion in concrete based on artificial neural network model », *Magazine of concrete research*, Vol. 64, Issue 10, 877-884. 2012.

[DEB 08] DEBY F, « Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin », thèse de doctorat de l'université de Toulouse. 2008.

[DEB 09] DEBY F, CARCASSES M, SELLIER A « Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment », *Cement and Concrete Research*, 39(5), 466–471. 2009.

[DEH 81] DEGHANIAN C, LOCKE CE, « Effect of chloride ion type on corrosion of steel in concrete », in 8th International Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Germany. 1981.

[DEL 96] DELAGRAVE A, « Mécanismes de pénétration des ions chlore et de dégradation des systèmes cimentaires normaux et à haute performance », PhD thesis, Université Laval, Québec. 1996.

[DHE 96] DHEILLY RM, TUDO J, « Etude du système CaO – H₂O – CO₂ pour un stockage optimal de la chaux », *ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, n°820, 161-164. 1996.

[DIA 81] DIAMOND S, « Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement – fly ashes pastes », *Cement & Concrete Research*, 11, 3, 383-394. 1981.

[DRO 10] DROUET E, « Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires – prise en compte des transferts hydriques », Thèse de doctorat de l'école normale supérieure de Cachan. 2010.

[DUN 89] DUNSTER AM, « An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation », *Advances in Cement Research*, 2(7), 99-106. 1989.

[DUP 07] DUPRAT F, « Reliability of RC beams under chloride-ingress », *Construction and Building Materials*, 21, 1605-1616. 2007.

[DUP 13] DUPRAT F, VU NT, « A probabilistic threshold for the onset of carbonation-induced corrosion », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 17:6, 478-495. 2013.

[DUR 00] DuraCrete : General Guidelines for Durability Design and Redesign. Research Project No. BE95-1347 : « Probabilistic Performance Based Durability Design of Concrete Structures », Document R 15 : 109. 2000.

[DUR 09] La durabilité des bétons - Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement. 2009.

[DUV 92] DUVAL 1992

[EUR] Eurocodes - Normes NF EN 1990 à NF EN 1999.

[EWE 93] EWERTSON C, PETERSSON PE, « The influence of curing conditions on the permeability and durability of concrete. Results from a field exposure test », Cement and Concrete Research, Vol. 23, n°3, 683-692. 1993.

[FIB 06] « Model code for service life design », fib Bulletin N°34. 2006.

[FIB 07] fib Bulletin 59, « Condition control and assessment of reinforced concrete structures – State-of-art report », Task group 5.8. May 2011.

[FRA 98] FRANCY O, « Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau », thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier. 1998.

[GLA 97] GLASS GK, BUENFELD NR, « The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete », Corrosion Science, 39, 1001-1013. 1997.

[GLA 00] GLASS GK, REDDY B, BUENFELD NR, « The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete », Corrosion Science, 42, 2013-2021. 2000.

[GUL 06] GULIKERS J, « Considerations on the reliability of service life predictions using a probabilistic approach », Journal de physique IV, 136, 233-241. 2006.

[GUL 07] GULIKERS J, « Probabilistic service life modelling of concrete structures: improvement or unrealistic? », CONSEC'07, Proceedings of the 5th International Conference on Concrete Under Severe Conditions, Environment and loading, Tours, France, 891-901. 2007.

[GRA 07] GranDuBé, AFGC – RGCU - Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées. Grandeurs associées à la durabilité du béton. 2007.

[GRAN 07] AFGC – RGCU, « Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire », GranDuBé, Grandeurs associées à la durabilité des bétons, Presse des Ponts et Chaussées. 2007.

[HAJ 05] Hájek P, « Integrated Environmental Design and Optimization of Concrete Floor Structures for Buildings », Proc. of Sustainable Building, Tokyo. 2005.

[HAN 85] HANSSON CM, FROLUND T, MARKUSSEN JB, « The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts », *Cement and Concrete Research* 15, 65-73. 1985.

[HAU 67] HAUSMAN DA, « Steel corrosion in concrete: how does it occur? », *Materials protection*, 6, 19-23. 1967.

[HIR 05] HIRAO H, YAMADA K, TAKAHASHI H, ZIBARA H, « Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates », *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 3, pp 77-84. 2005

[HOU 89] HOUST FY, WITTMANN FH, « Retrait de carbonatation », *IABSE Symposium*, 255-260. 1989.

[HUE 07] HUET B, L'HOSTIS V, SANTARINI G, FERON D, IDRISSE H, « Steel corrosion in concrete : determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree », *Corrosion Science*, Vol. 49, pp 1918-1932. 2007.

[HYV 09] HYVERT N, « Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton », thèse de doctorat de l'université de Toulouse en collaboration avec le CERIB. 2009.

[HYV 10] Hyvert N, Sellier A, Duprat F, Rougeau P, Francisco P, « Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation », *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, Issue 11, November 2010, p.1582-1589, 2010.

[ISH 05] ISHIDA T, KAWAI K, SATO R, « Effects of Carbon Dioxide Concentration in Gas Phase of Pores on the Decomposition Rate of Friedel's Salt Due to Carbonation », *Proc. of 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications (ConMat'05)*, Vancouver, Canada, 2005.

[IZQ 04] IZQUIERDO D, ALONSO C, ANDRADE C, CASTELLOTE M, « Potentiostatic chloride threshold values for rebar depassivation: experimental and statistical study », *Electrochimica Acta*, 49, pp 2731-2739. 2004.

[JAR 95] JARRAH NR, BAGHABRA AA, MASLEHUDDIN M, ASHIRU OA, AL-MANA AI, « Electrochemical behaviour of steel in plain or blended cement concretes in sulphate and/or chloride environments », *Construction and Building Materials*, 9, pp 97-103. 1995.

[JON 96] JONES A, « Principles and prevention of corrosion », Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ 07458. 1996.

[JUS 98] JUSTNES H, « A review of chloride binding in cementitious systems », *Nordic Concrete Research*, Publication N°21. 1/98, Nordic Concrete Federation, Norsk Betongforening, Oslo, 48-63. 1998.

[KHA 02] KHAN MI, LYNSDALE CJ, « Strength, permeability, and carbonation of high performance concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 1, January 2002, p.1123-131, 2002.

[KHA 04] KHATRI RP, SIRIVIVATNANON V, HEELEY P, « Critical polarization resistance in service life determination », Cement and Concrete Research, 34, 829-837. 2004.

[KIS 96] KISSEL J, POURBAIX A « Les effets combinés de l'alcalinité et de la teneur en chlorures des bétons sur la corrosion de l'acier », CEBELCOR. 1996.

[KLE 98] KLEMM W A, « Ettringite and oxyanion-Substituted Ettringites - Their characterization and applications in the fixation of heavy metals: A Synthesis of the literature ». Research and development bulletin. Portland Cement Association. 1998

[KOL 12] KOLANI B, « Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers », thèse de doctorat, Université de Toulouse. 2012.

[LAR 02] LARSEN CK, « Chloride binding in concrete », Dr. Ing. Thesis, Report N0 1998:101, Norwegian University of Science and Technology, NTNU. 1998.

[LAY 03] LAY S, ZELLER S, SCHIESSL P, « Time dependent chloride migration coefficient of concrete as input to a probabilistic service life model », Proceedings of int. workshop on management of durability in the building process, Milano, published as CD-ROM by workshop organizers.

[LHO 07] L'HOSTIS V, « Benchmark des poutres de la Rance », Revue européenne de Génie Civil, Vol. 11, n°1-2. 2007

[LHO 10] L'HOSTIS V, MILLARD A, « Influence d'une fissure pré-existante sur le développement de la corrosion : Modélisation et approche expérimentale », Projet ANR APPLLET, livrable L2-4/1. 2010.

[LIN 01] LINDVALL A, NILSSON L-O « Studies on the effect of secondary materials on chloride ingress », Proceedings of Workshop on Durability of Exposed Concrete Containing Secondary Cementitious Materials. November 21-23.2001. Hirtshals, Denmark, The Nordic Concrete Federation, 159-178.

[LIU 96] LIU Y, « Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures », Thèse de doctorat, université Estatal de Virginie pour l'obtention du grade de docteur en Génie Civil, Blacksburg, Virginia. 1996.

[LIU 98] LIU T, WEYERS RW « Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures », Cement and Concrete research, Vol.28, Issue 3, 365-379. 1998.

[LON 73] LONGUET P, BURGLEN L, ZELWER A, « La phase liquide du ciment hydraté », Rév. Mater. Constr., 676, 35-41. 1973.

[LOO 94] LOO YM, CHIN MS, TAM CT, ONG KCG « A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete », Magazine of Concrete, Vol. 46, n°168, 191-200. 1994.

[LOO 02] LOOSVELDT H, LAFHAJ Z, SKOCZYLAS F, « Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar », Cement and concrete research, 32, p 1357-1363. 2002.

[MAC 87] MACIAS A, ANDRADE C, « Accuracy of different electrochemical laboratory techniques for evaluating corrosion rates of galvanized reinforcement », Proceedings of the 4th International Conference on Durability of Building materials and Components Singapore, 516-522. 1987.

[MAC 93] MACPHEE DE, CAO HT, « Theoretical description of impact of blast furnace slag (BFS) on steel passivation in concrete », Mag. Concr. Res., 45, pp 63-69. 1993.

[MAR 00] MARCHAND J, « Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environment », Materials and Structures, 34, 195-200. 2000.

[MAR 02] MARCHAND J, SAMSON E, MALTAIS Y, LEE RJ, SAHU S, « Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - field validation », Materials and Structures, 36, pp 623-631. 2002.

[MAR 09] MARCHAND J, SAMSON E, « Predicting the service-life of concrete structures - Limitations of simplified models », Cement & Concrete Composites 31 515-521. 2009.

[MEN 88] MENSI R, ACKER P, ATTOLOU A, « Séchage du béton: analyse et modélisation », Materials and Structure, vol.21, pp 3-12. 1988.

[MC 10] Model Code 2010, fib. 2010.

[MOH 99] MOHAMMED T.U, OTSUKI N, HISADA M, « Corrosion of steel bars with respect to orientation in concrete », ACI Materials Journal, 96, 2, 154-159. 1999.

[MON 02] MONTEMOR MF, CUNHA MP, FERREIRA MG, SIMOES AM « Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides », Cement & Concrete Composites, 24, 45-53. 2002.

[MOU 03] MOURET M, BASCOUL A, ESCADEILLAS G, « Strength impairment of concrete mixed in hot weather: relation to porosity of bulk fresh concrete paste and maturity », Magazine of Concrete Research, 55, n° 3, pages 215-223. 2003.

[MEM 08] BRESSON J, BINET A, « Fabrication des produits en béton - Cure du béton », Mémento Production, Fiche 312, CERIB. 2008.

[MIL 59] MILLINGTON R, « Gas diffusion in porous media », Science, vol. 130, 1959, pp 100-102. 1959.

- [MIR 00]** MIRAGLIOTTA R, « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués – prise en compte de l’effet de paroi », Thèse de doctorat, université de La Rochelle. 2000.
- [MOR 04]** MORRIS W, VICO W, VASQUEZ M, « Chloride induced corrosion steel evaluated by concrete resistivity measurements », *Electrochimica Acta* 49, 4447-4453. 2004.
- [NAS 10]** NASSER A, « La corrosion des aciers dans le béton à l’état passif et par carbonatation : Prise en compte des courants galvaniques et des défauts d’interface acier – béton », thèse de doctorat, Université de Toulouse. 2010.
- [NGU 07]** NGUYEN TQ, « Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires », thèse de doctorat de l’école nationale des ponts et chaussées. 2007.
- [NFEN13369]** NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton ». 2001.
- [NFEN197-1]** NF EN 197-1 « *Ciment* - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants ». 2001.
- [NFEN206-1]** NF EN 206-1/CN (2012) « *Béton* - Partie 1 : Spécifications, performances, production et conformité ». 2012.
- [NIL 96]** NILSSON LO, POULSEN E, SORENSEN HE, SANDBERG P, KLINGHOER O, « Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art », The Danish Road Directorate, Copenhagen. 1996.
- [NIS 86]** NISHER P « The quality of the concrete texture », *Betonwerk und Fertigteil-Techn.*, 52, 6, 363-368. 1986.
- [PAG 75]** PAGE CL, « Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures », *Nature*, 258, 514-515. 1975.
- [PAG 81]** PAGE CL, SHORT NR, EL TARRAS A, « Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 11, 395-406. 1981.
- [PAG 83]** PAGE CL, VENNESLAND O, « Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste », *Materials and Structures*, Vol 16, N° 91, 19-25. 1983.
- [PAG 91]** PAGE CL, LAMBERT P, VASSIE PRW, « Investigations of reinforcement corrosion 1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete », « Investigations of reinforcement corrosion 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete », *Materials and Structures*, 24, 243-252 & 351-358. 1991.

[PAP 91] PAPADAKIS VG, VAYENAS CG, FARDIS MN, « Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation », ACI Materials Journal, vol.88, n°4, pp 363-373. 1991.

[PAP 91-2] PAPADAKIS VG, VAYENAS CG, FARDIS MN, « Durability of building materials and components, chapter Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete », pages 27-38. 1991.

[PAT 88] PATEL RG, KILLOH DC, PARROTT LJ, GUTTERIDGE WA, « Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste », Matér. Constr. RILEM, 21, 123, 192-197. 1988.

[PED 96] PEDEFERRI P, « Cathodic protection and cathodic prevention », Construction and Building Materials, Volume 10, pp 391-402. 1996.

[PER 09] PEREIRA EV, FIGUEIRA RB, SALTA MM, FONSECA ITE, « A galvanic sensor for monitoring the corrosion condition of the concrete reinforcing steel: relationship between the galvanic and the corrosion currents », SENSORS, 9(11), 8391-8398. 2009.

[PET 95] PETTERSSON K, « Chloride threshold value and the corrosion rate in reinforced concrete », Proc. of the Nordic Seminar, Lund, 257-266. 1995.

[POU 04] POUPARD O, AÏT-MOKHTAR A, DUMARGUE P, « Corrosion by chloride in reinforced concrete : determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy », Cement and Concrete Research, 34, 991-1000. 2004.

[POW 47] POWERS TC « A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete », Proc. Highw. Res. Bd., Vol 27, 187-188. 1947.

[PRI 51] PRICE WH « Factors Influencing Concrete Strength », Journal of the ACI, vol. 47, n° 6, pages 417-432. 1951.

[RAH 01] RAHARINAIVO A, GRIMALDI G, MIERZEJEWSKI C, « Caractérisation des aciers dans le béton par des méthodes électrochimiques », Congrès COFREND. 2001.

[RAH 05] RAHARINAIVO A, « Les méthodes électrochimiques appliqués au diagnostic et à la réhabilitation du béton armé concerné par la corrosion », Ouvrages d'art OA 51, LCPC. 2005.

[RAM 84] RAMACHANDRAN VS, SEELEY RC, POLOMARK GM, « Free and combined chloride in hydrating cement and cement compounds », Materials and Structures, vol. 19, 285-289. 1984.

[RAN 89] RANC R, CARIOU B, « Quality and durability of concretes made with fillerized cements, the French experience ». BRE Seminar on limestone-filled cements, London. 1989.

[RAN 10] RANAIVOMANANA H, « Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation », thèse de doctorat, Université de Toulouse. 2010.

[RAN 11] RANAIVOMANANA H, VERDIER J, SELIER A, BOURBON X, « Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption–desorption process for cement based materials », *Cement and Concrete Research*, 41(8), 817–827. 2011.

[RED 02] REDDY B, GLASS GK, LIM PJ, BUENFELD NR, « On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete », *Cement & Concrete Composites*, 24, 1-5. 2002.

[RIL 94] RILEM, « Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion », *Materials and Structures*, 27, 415-436. 1994.

[RIL 03] RILEM, TC 154-EMC « Half-cell measurements; Potential mapping on reinforced concrete structures », *Materials and Structures*, 36, 461-471. 2003.

[RIL 03-2] RILEM, TC 154-EMC « Techniques électrochimiques pour mesurer la corrosion dans le béton », *Recommandations*.

[RIL 04] RILEM, TC 154-EMC « Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method », *Materials and Structures*, 37, 623-643. 2004.

[SAD 87] SADOUKI H, « L'effet de paroi : son influence sur les propriétés du béton superficiel », *Chronique des Matériaux de Construction*, 11-15. 1987.

[SAL 91] SALOMON M, GALIAS J-L, « Durabilité des voiles minces en béton armé. Cas des réfrigérants atmosphériques », *Annales de ITBTP*, n° 496. 1991.

[SAL 94] SALTA MM, « Corrosion and corrosion protection of steel in concrete ». In: Swamy RN, editor. *Sheffield, UK*, 793. 1994.

[SAL 2-3] SALTAMM, PEREIRA EV, « Factors influencing the corrosion in reinforced concrete. State of the art », MEDACHS, Interreg IIB Atlantic Space – Project N° 197, Report n°2 – 3 *Concrete in Marine environment*.

[SAN 95] SANDBERG P, « Critical evaluation of factors affecting chloride initiated reinforcement corrosion in concrete ». Report TVBM-3068, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund. 1995.

[SAE 93] SAETTA A, SCHREFLER BA, VITALIANI R, « Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures », vol. 34, 2004, pp 761-772. 1993.

[SEL 06] SELIER A, « Modélisation numérique pour la durabilité des ouvrages de génie civil », *Habilitation à diriger les recherches*, Université de Toulouse. 2006.

- [SCH 05] SCHIESSL P, LAY S, « Corrosion in reinforced concrete structures », Corrosion in reinforced concrete structures edited by Hans Böhni, chapter 4 " Influence of concrete composition". 2005.
- [SCH 97] SCHNEIDER J « Introduction to safety and Reliability of Structures », Structural Engineering Documents 5, Ed. Labse. 1997.
- [SHE 09] SHEKARCHI M, RAFIEE A, LAYSSI H, « Long-term chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climates », Cement & Concrete Composites, 31, 769-775. 2009.
- [STE 57] STERN M, GEARY AL, « Electrochemical Polarization : I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves », J. of the Electrochemical Society, vol. 104, n°1, 56-63. 1957.
- [TAI 01] TAIT S, « Increase your confidence in corrosion test data », Materials performance. 2001.
- [TANG 94] TANG L, NILSSON LO, « A numerical method for prediction of chloride penetration into concrete structures », In NATO/RILEM Workshop on the Modeling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability, Saint-Remy-les-Chevreuse, France. 1994.
- [TAY 97] TAYLOR HFW, « Cement chemistry », Academic press, 475 p. 1997.
- [THE 86] THEISSING EM, MEBIUS-VAN DE LARR T, DE WIND G, « The combining of the sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF », in Proc. 8th Int. Symposium on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 823-828, 1986.
- [THI 06] THIERY M « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux Cimentaires », Thèse de doctorat, LCPC. 2006.
- [THI 07] THIERY M, BAROGHEL BOUNY V, BOURNETON N, VILLAIN G, STEFANI C, « Modélisation du séchage des bétons, analyse des différents modes de transfert hydrique », Revue européenne de génie civil, volume 11, 5, 541-577.
- [TOR 91] TORRENT RJ, JORNET A, « The Quality of the 'Covercrete' of Low, Medium and High-Strength Concretes », Proceeding of the Second International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-126, Montreal, V.M. Malhotra Editor, pp. 1147-1161. 1991.
- [TUU 82] TUUTTI K, « Corrosion of steel in concrete », Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm. 1982.
- [TUU 93] TUUTI K, « Effect of cement type and different additions on service life», in : Proc. Int. Conf. "Concrete 2000". Dundee, Scotland, UK, E & FN Spon, Chapman & Hall, London, 1285-1295. 1993.

[VEN 68] VENUAT, ALEXANDRE

[VIA 00] VIALIS-TERRISSE H, « Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins - analogie avec les argiles », PhD thesis, UFR des sciences et Techniques, Bourgogne. 2000.

[VID 03] VIDAL T, « Requalification des structures dégradées par corrosion des armatures », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. 2003.

[VIL 01] VILLAIN G, BAROGHEL-BOUNY V, KOUNKOU C, HUA C, « Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation », Revue française de génie civil, volume 2-3, 251-268. 2001.

[VOL 97] VOLKWEIN A, « Penetration of chlorides into concrete. Phenomena and consequences. Points of view based on 20 years research and site experience with deicing salts », Proceedings of the International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, RILEM. 1997.

[VU 11] VU NT, « Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste », thèse de doctorat, Université de Toulouse. 2011.

[WAN 12] WANG X, « Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés », thèse de doctorat préparée à l'université de Paris-Est. 2012.

[YOO 07] YOON I-S, COPUROGLU O, PARK K-B, « Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete », Atmospheric environment, 41, 7274-7285. 2007.

[YUE 01] YUE L, SHUGUANG H, « The microstructure of the interfacial transition zone between steel and cement paste », Cement and Concrete Research, 31, 385-388. 2001.

[ZHA 08] ZHANG R, « Phase d'initiation et de propagation de la corrosion dans les structures en béton armé et leurs conséquences sur la durée de vie », thèse de doctorat de l'université de Toulouse. 2008.

[ZHO 01] ZHOU Q, GLASSER F P, « Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C », Cement and Concrete Research, 31 (9), pp. 1333-1339. 2001.

[WAL 99] WALLER V, « Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression », thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 1999.

ANNEXE A

Les 27 produits de la famille des ciments courants [NF EN 197-1 : 2001-02]

Principaux types	Notation des 27 produits (type de ciment courant)		Composition (% massique) ^{a)}										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	Ciment portland au schiste calciné	CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	Ciment portland au calcaire	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5	
	CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50			-	-	-	-	0-5	

K : Clinker ; S : laitier de haut fourneau ; D : Fumée de silice ; P : pouzzolane naturelle ; Q : pouzzolane naturelle calcinée ; V : cendres volantes siliceuses ; w : cendres volantes calciques ; T : schiste calcinée ; L : calcaire ; LL : calcaire.

^{a)} Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires ;

^{b)} La proportion de fumée de silice est limitée à 10 % ;

^{c)} Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment.

ANNEXE B
-
Mise en place des armatures



Figure B.A



Figure B.B



Figure B.C



Figure B.D



Figure B.E



Figure B.F

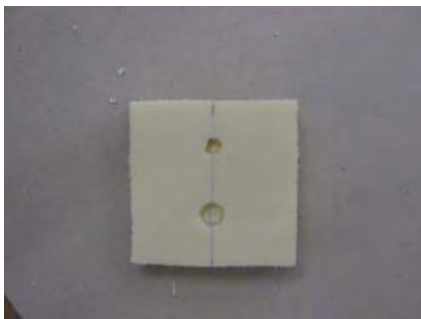


Figure B.G



Figure B.H

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques



Figure B.I



Figure B.J



Figure B.K



Figure B.L

B.A : matériels nécessaires pour l'instrumentation des armatures.

B.B : Les électrodes et contre-électrodes sont percées et la connexion entre les fils électriques et les électrodes sont réalisées à l'aide rivet-pop.

B.C : les extrémités des électrodes sont recouvertes d'une peinture imperméable permettant de ne considérer que la surface libre des électrodes.

B.D : une gaine thermo-rétractable est recouvre également les extrémités des électrodes.

B.E : une résine rempli la gaine thermo-rétractable et protège les connexions entre les fils et les électrodes.

B.F : une gaine thermo-rétractable recouvre les extrémités des électrodes de référence. Celles-ci sont ensuite fixées à l'armature par un collier de serrage. La gaine thermo-rétractable empêche toute connexion directe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

B.G et **B.H** : des supports en mousse de polyuréthane sont réalisés permettant de fixer les électrodes à la distance souhaitée. L'épaisseur d'enrobage retenue est de 16 mm.

B.I : les supports sont placés dans des moules métalliques de dimensions 70 x 70 x 110 (mm).

B.J : mise en place des électrodes dans les moules métalliques avant remplissage du béton.

B.K : des rubans adhésifs sont disposés pour empêcher le déplacement des supports lors de la mise en place du béton par vibration.

B.L : préparation des moules métalliques juste avant le avant remplissage du béton.

Tableau NA.F.3 — Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton d'ingénierie en fonction de la classe d'exposition

	X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3	XF1	XF2	XF3 ^{a)} b)	XF4 ^{a) b)}	XA1	XA2	XA3	
Rapport Efficaciant éq. maximal ^{c)}	-	0,65	0,65	0,55	0,55	0,55	0,55	0,50	0,55	0,55	0,50	0,55	0,55	0,55	0,45	0,55	0,50	0,45	
Classe de résistance minimale	-	C20/25	C20/25	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37	C35/45	C30/37	C30/37	C35/45	C30/37	C25/30	C30/37	C30/37	C30/37	C35/45	C40/50	
Teneur min en liant éq. (kg/m ³) ^{d)}	150	260	260	280	280 ^{m)}	330	330	350	280	330	350	280	300	315	340	330	350	360	
Teneur minimale en air (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 ^{e)} 1)	4 ^{e)}	4 ^{e)}	-	-	-	
Essai(s) de performances ^{k)}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XP P 18-425 et XP P 18-420	XP P 18-425 (ou XP P 18-424)	XP P 18-425 (ou XP P 18-424) et XP P 18-420	-	-	-	
Laitier moulu classe A	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,40	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,15	0,50	0,50	0,50	
Laitier moulu classe A	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,30	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,30	0,30	0,00	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	
Nature du ciment	-	-	-	-	-	-	PM ^{f)}	PM ^{f)}	-	-	g)	-	-	-	-	g)	h) m)	h) l) n)	h)

a) Pour les classes XF3 et XF4, les granulats doivent être non gélifs au sens de NF P 18-545.
 b) Pour les classes XF3 et XF4, l'attention du prescripteur du béton est attirée sur le fait que dans le cas d'ouvrages importants, sensibles ou particulièrement exposés, il est souhaitable d'avoir recours à des essais complémentaires (pour l'environnement XF3 : XP P 18-424 ou XP P 18-425, ASTM C457-98... et de plus, pour l'environnement XF4, XP P 18-420) afin de s'assurer de l'adéquation du béton aux performances attendues.
 c) Exigence applicable à la charge telle que définie en 3.1.20.
 d) Ces valeurs sont définies pour D_{max} = 20 mm. La quantité de liant équivalent à ajouter (+) ou à déduire (-) en pourcentage de la valeur indiquée, en fonction de la dimension nominale supérieure du plus gros granulats, exprimée en millimètre est D ≤ 12,5 : + 10 % ; D = 14 : + 7,5 % ; D = 16 : + 5 % ; D = 22,4 : - 2,5 % ; D ≥ 31,5 : - 10 %.
 e) Le respect de cette valeur nécessite l'utilisation d'un agent entraîneur d'air. Il est possible de déroger à la teneur minimale en air pour les bétons à haute performance en appliquant les Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel.
 f) La composition de l'addition (teneur en sulfates, en sulfates, etc.) doit être telle que le liant respecte les exigences de NF P 15-317.
 g) En cas d'utilisation de sels de déverglaçage, utiliser un ciment conforme à NF P 15-317 (PM) ou à NF P 15-319 (ES). S'il est prévu de n'utiliser que des sels de déverglaçage conformes aux classes A ou B de NF P 68-150, ou conformes à NF P 68-181, pendant toute la vie de l'ouvrage, il est possible de déroger à cette exigence.
 h) Pour le choix du ciment et des additions, se référer à FD P 18-011.
 i) Il est possible de déroger à la teneur minimale en air occlus pour les bétons conformes aux spécifications de la classe d'exposition XD3, dans les conditions définies en NA 4.1.
 j) Ce rapport est défini en NA.5.2.5.2.1.
 k) Pour la résistance au gel avec ou sans sels de déverglaçage (classes XF2, XF3 et XF4), l'utilisation des essais de performance (XP P 18-424 ou XP P 18-425, XP P 18-420 le cas échéant) et le respect des seuils associés à ces essais peuvent se substituer aux obligations concernant la teneur minimale en air (pour les classes XF2, XF3 et XF4).
 l) Lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates, si la teneur en sulfates est comprise entre 600 et 1500 mg/l, utiliser un ciment conforme à NF P 15-317 (PM) et si la teneur en sulfates excède 1500 mg/l, utiliser un ciment conforme à NF P 15-319 (ES).
 m) En cas d'utilisation d'un CEM III/A en classe d'agressivité résultant de la présence d'acide, utiliser un CEM III/A conforme à NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES).
 n) En cas d'utilisation d'un CEM III/A en classe d'agressivité résultant de la présence d'acide, utiliser un CEM III/A conforme à NF P 15-319 (ES).
 o) Dans le cas des ciments CEM III/A-L ou CEM III/A-LL contenant une teneur en calcaire supérieure à 15%, la valeur est ramenée à 0,30.
NOTE: Pour le choix de la classe d'exposition, voir 4.1 et NA.4.1.

Tableau NA.F.4 — Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton d'ingénierie pour produits en béton préfabriqués en usine en fonction de la classe d'exposition

	X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3	XF1 ^{e)}	XF2 ^{e)}	XF3 ^{e)}	XF4 ^{e)}	XA1	XA2	XA3
Rapport Efficaciant éq. maximal ^{b)}	-	0,60	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50	0,45	0,50	0,50	0,45	0,50	0,50	0,50	0,40	0,50	0,45	0,40
Classe de résistance minimale	C20/25 C30/37	C25/30 C30/37	C25/30 ^{c)} C30/37	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50	C35/45	C35/45	C40/50	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50	C40/50
Absorption d'eau maximale (%) ^{d)}	-	7	7	6	6	6	6	5,5	6	6	5,5	6	6	6	4 ^{h)}	6	5,5	5
Teneur minimale en air (%) ^{j)}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 ^{h)}	4 ^{h)}	-	-	-
Essai(s) de performances ⁱ⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XP P 18-425 XP P 18-420	XP P 18-425 et XP P 18-420	XP P 18-425 (ou XP P 18-424)	XP P 18-425 (ou XP P 18-424) et XP P 18-420	-	-	-
Laitier moulu classe A	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,40	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,15	0,50	0,50	0,50
Laitier moulu classe A	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,30	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,30	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,00	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾	0,35 ⁿ⁾
Nature du ciment	-	-	-	-	-	-	PM ^{f)}	PM ^{f)}	-	-	-	-	-	-	-	h) m)	h) n)	h)

a) La composition de l'addition (teneur en sulfates, en sulfates, etc.) doit être telle que le liant respecte les exigences de NF P 15-317.
 b) Exigence applicable à la charge telle que définie en 3.1.20.
 c) Pour les bétons précontraints.
 d) Absorption d'eau mesurée selon le mode opératoire défini dans l'annexe G de NF EN 13369. Pour les fréquences de contrôle des absorptions d'eau, se référer à NF EN 13369.
 e) Pour les classes XF3 et XF4, les granulats doivent être non gélifs au sens de NF P 18-545. Pour les classes XF3 et XF4, l'attention du prescripteur du béton est attirée sur le fait que dans le cas d'ouvrages importants, sensibles ou particulièrement exposés, il est souhaitable d'avoir recours à des essais complémentaires (pour l'environnement XF3 : XP P 18-424 ou XP P 18-425, ASTM C457-98... et de plus, pour l'environnement XF4, XP P 18-420) afin de s'assurer de l'adéquation du béton aux performances attendues.
 f) Pour le choix du ciment et des additions, se référer à FD P 18-011.
 g) Pour les classes XF2, XF3 et XF4, l'exigence sur l'absorption d'eau maximale est retenue uniquement lorsque le béton doit respecter les seuils associés aux essais de performance (XP P 18-424, XP P 18-425, XP P 18-420) et qu'il est réalisé sans agent entraîneur d'air. Lorsque le béton est réalisé avec un agent entraîneur d'air, il n'y a pas d'exigence sur l'absorption d'eau maximale, compte tenu du fait qu'une teneur en air élevée peut conduire à une absorption d'eau plus importante.
 h) Le respect de cette valeur nécessite l'utilisation d'un agent entraîneur d'air. Il est possible de déroger à la teneur minimale en air en utilisant les essais de performance (XP P 18-424 ou XP P 18-425 ou XP P 18-420) et les seuils correspondant (allongement relatif, fréquence de résonance, perte de matière) définis dans les Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel.
 i) Pour la résistance au gel avec ou sans sels de déverglaçage (classes XF1, XF2, XF3 et XF4), l'utilisation des essais de performance (XP P 18-424 ou XP P 18-425, XP P 18-420 le cas échéant) et le respect des seuils associés à ces essais peuvent se substituer aux obligations concernant la teneur minimale en air (pour les classes XF2, XF3 et XF4) ou aux obligations concernant l'absorption d'eau maximale (pour la classe XF1).
 j) Il est possible de déroger à la teneur minimale en air occlus pour les bétons conformes aux spécifications de la classe d'exposition XD3, dans les conditions définies en NA 4.1.
 k) Ce rapport est défini en NA.5.2.5.2.1.
 l) Lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates, si la teneur en sulfates est comprise entre 600 et 1500 mg/l, utiliser un ciment conforme à NF P 15-317 (PM) et si la teneur en sulfates excède 1500 mg/l, utiliser un ciment conforme à NF P 15-319 (ES).
 m) En cas d'utilisation d'un CEM III/A en classe d'agressivité résultant de la présence d'acide, utiliser un CEM III/A conforme à NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES).
 n) En cas d'utilisation d'un CEM III/A en classe d'agressivité résultant de la présence d'acide, utiliser un CEM III/A conforme à NF P 15-319 (ES).
 o) Dans le cas des ciments CEM III/A-L ou CEM III/A-LL contenant une teneur en calcaire supérieure à 15%, la valeur est ramenée à 0,30.
NOTE: Pour le choix de la classe d'exposition, voir 4.1 et NA.4.1.

ANNEXE D

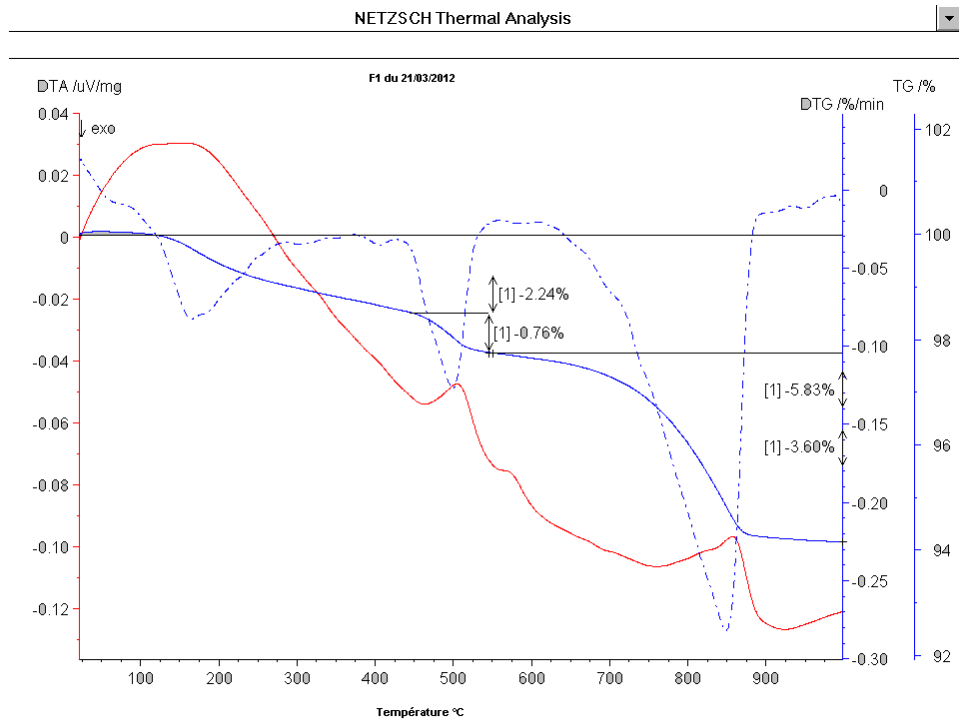


Figure D.A: Résultats des essais ATD/ATG sur F1 réalisés à 410 jours

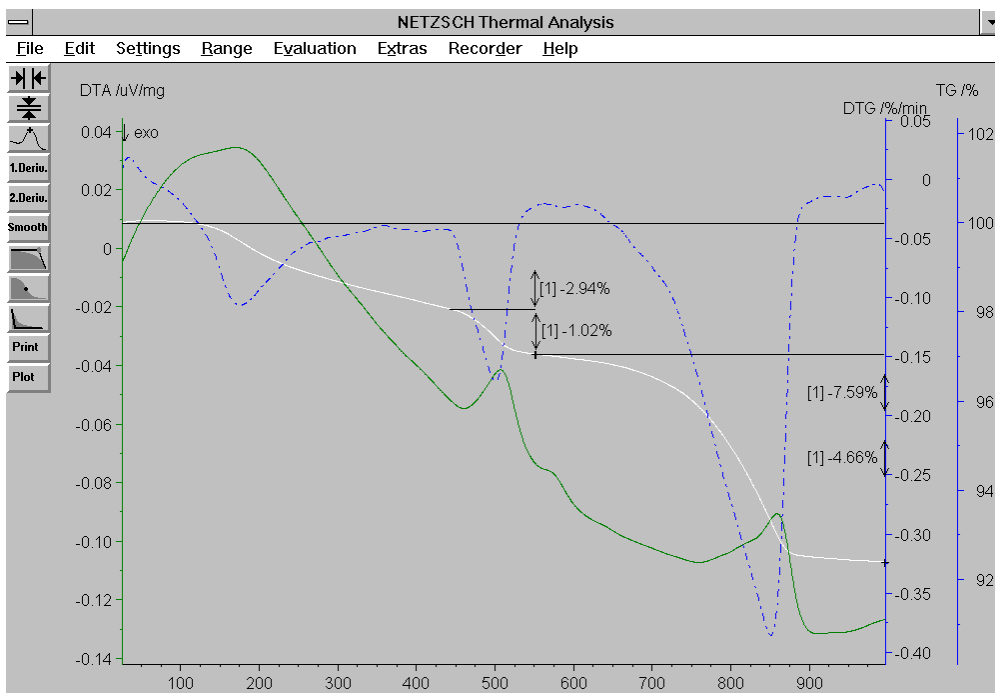


Figure D.B: Résultats des essais ATD/ATG sur F2 réalisés à 410 jours

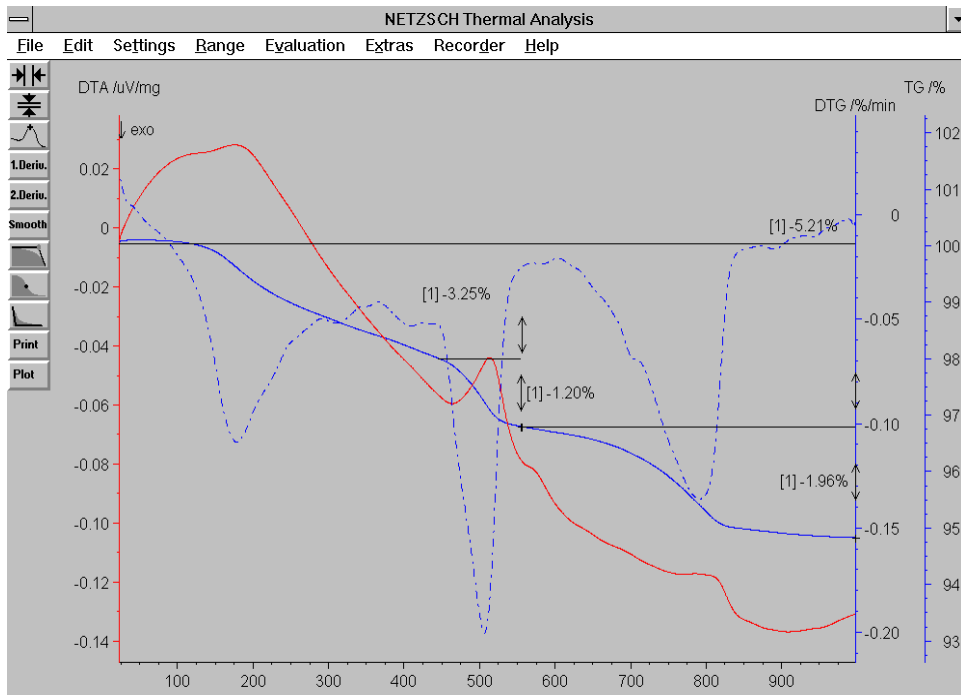


Figure D.C : Résultats des essais ATD/ATG sur F3 réalisés à 410 jours

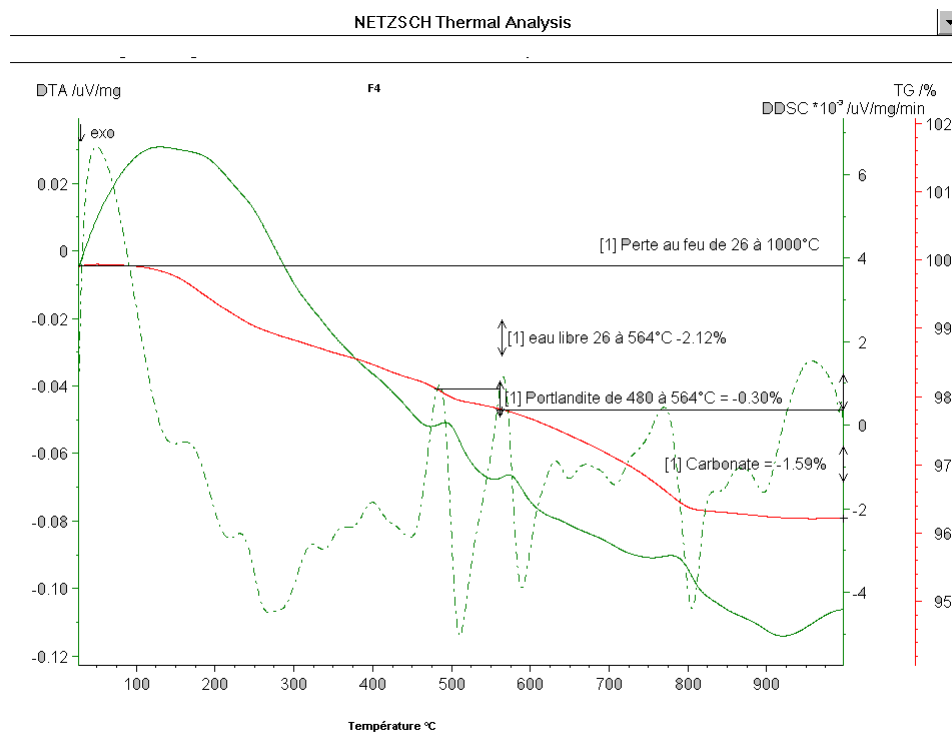


Figure D.D : Résultats des essais ATD/ATG sur F4 réalisés à 410 jours

ANNEXE E

-

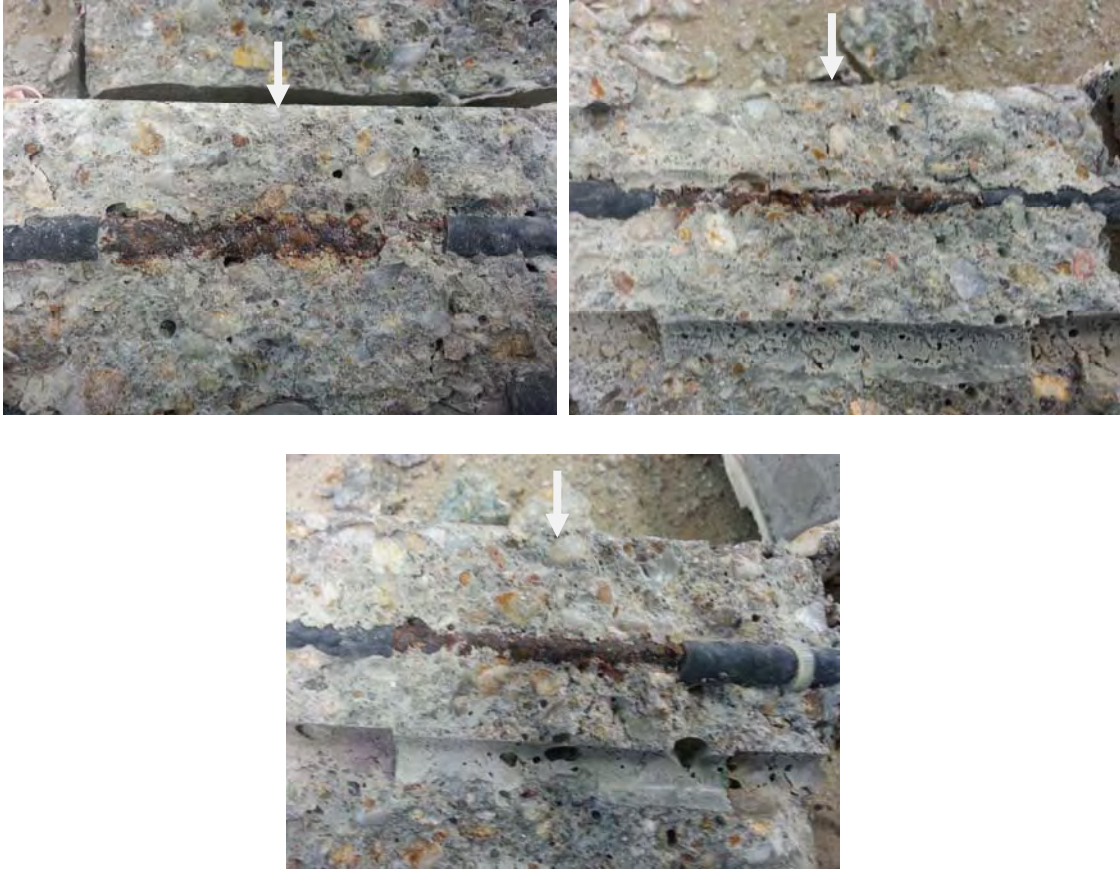
État des armatures après essai de carbonatation accélérée en conditions hydriques variables

Figure E.A : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques (F1-21, F1-22 et F1-23)

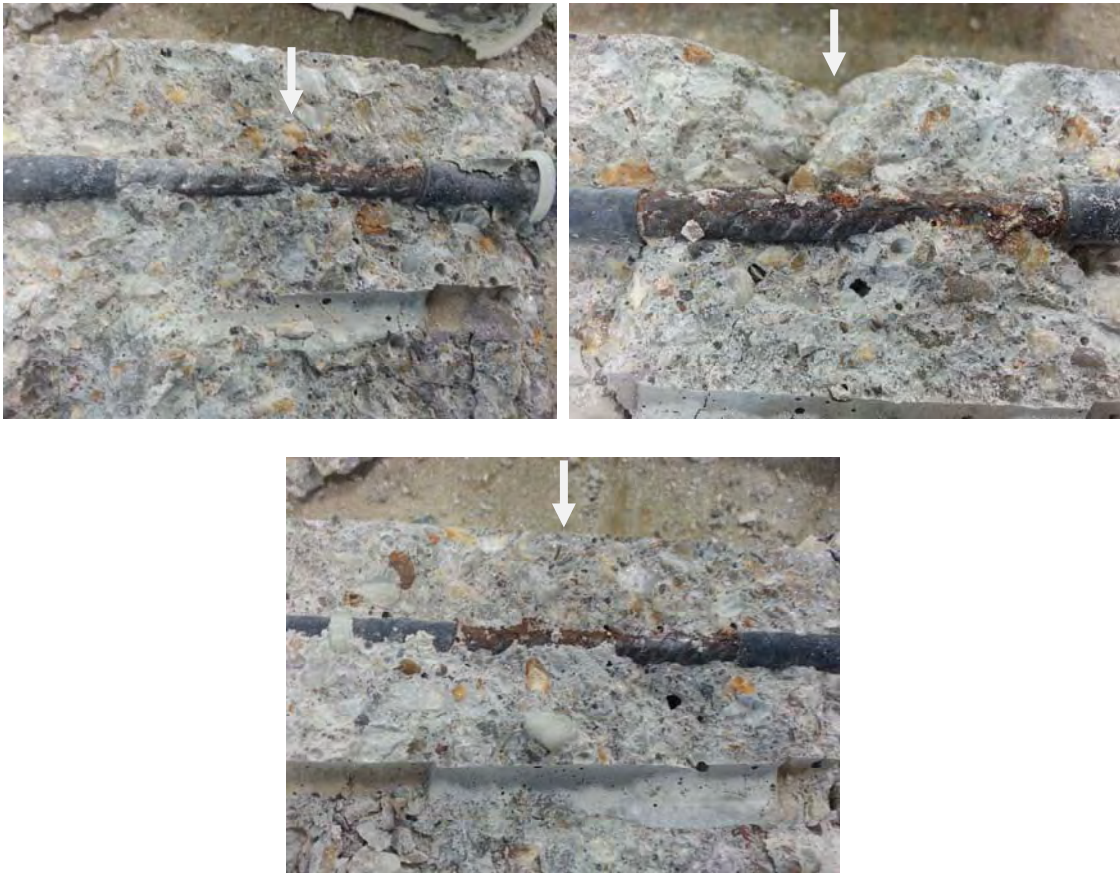


Figure E.B : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques (F2-21, F2-22 et F2-23)

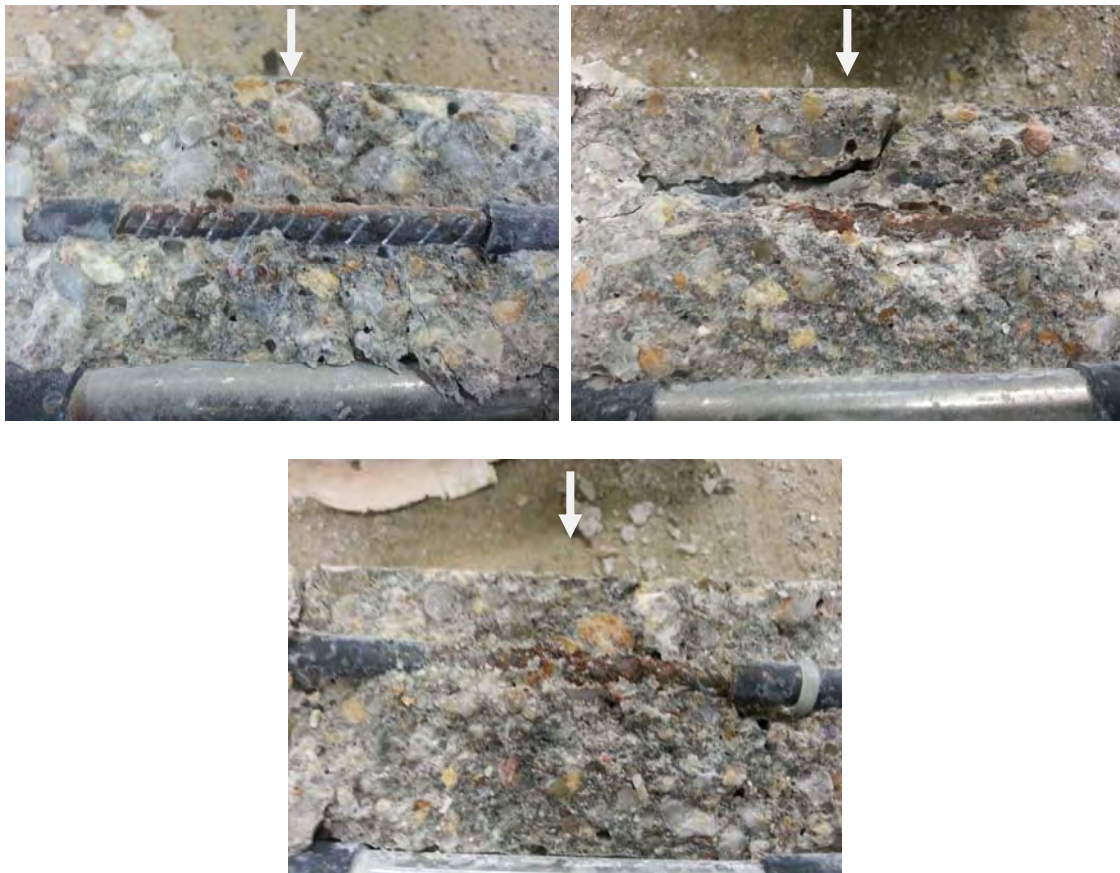


Figure E.C : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques (F3-21, F3-22 et F3-23)



Figure E.D : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée en conditions hydriques cycliques (F4-23 et F4-24)

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

ANNEXE F

-

État des armatures après essai de diffusion des ions chlorure par immersion

Figure F.A : État de surface des armatures après les essais de diffusion des ions chlorure par immersion (F1-1, F1-2 et F1-3)

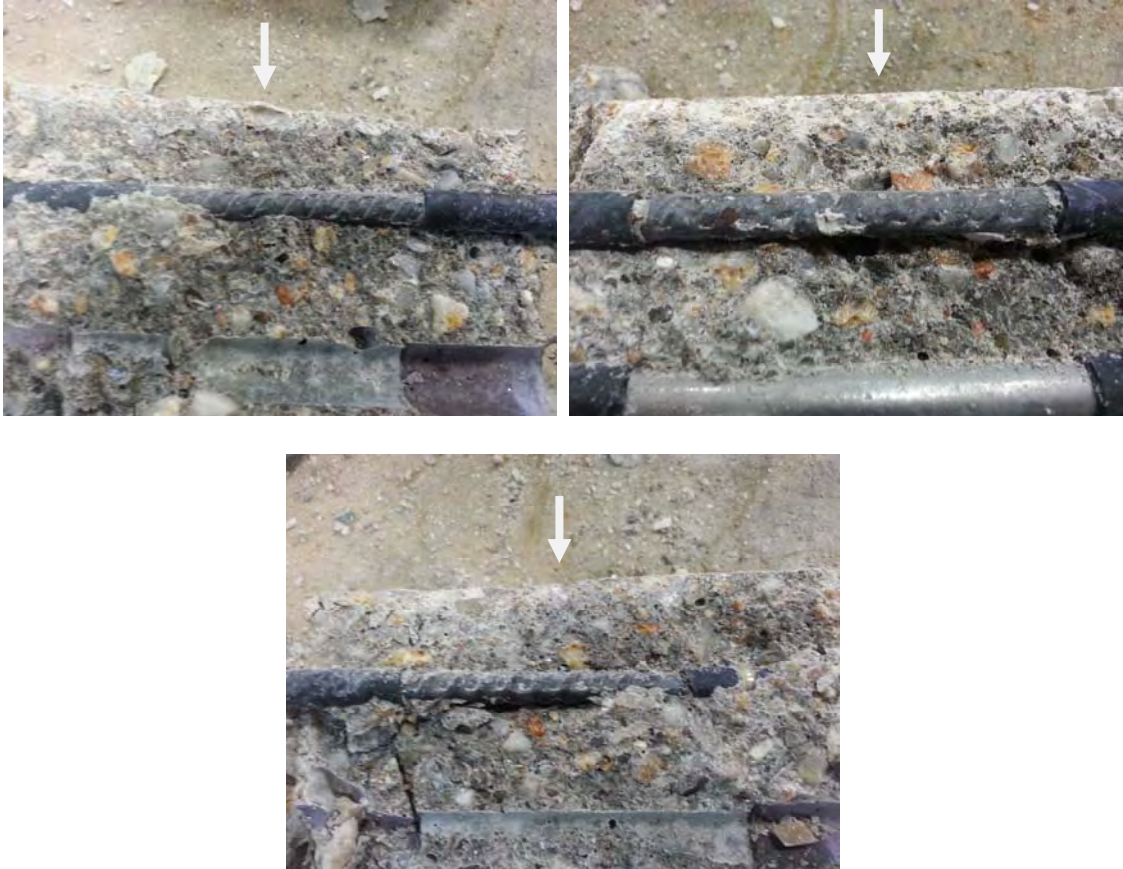


Figure F.B: État de surface des armatures après les essais de diffusion des ions chlorure par immersion (F2-1, F2-2 et F2-3)

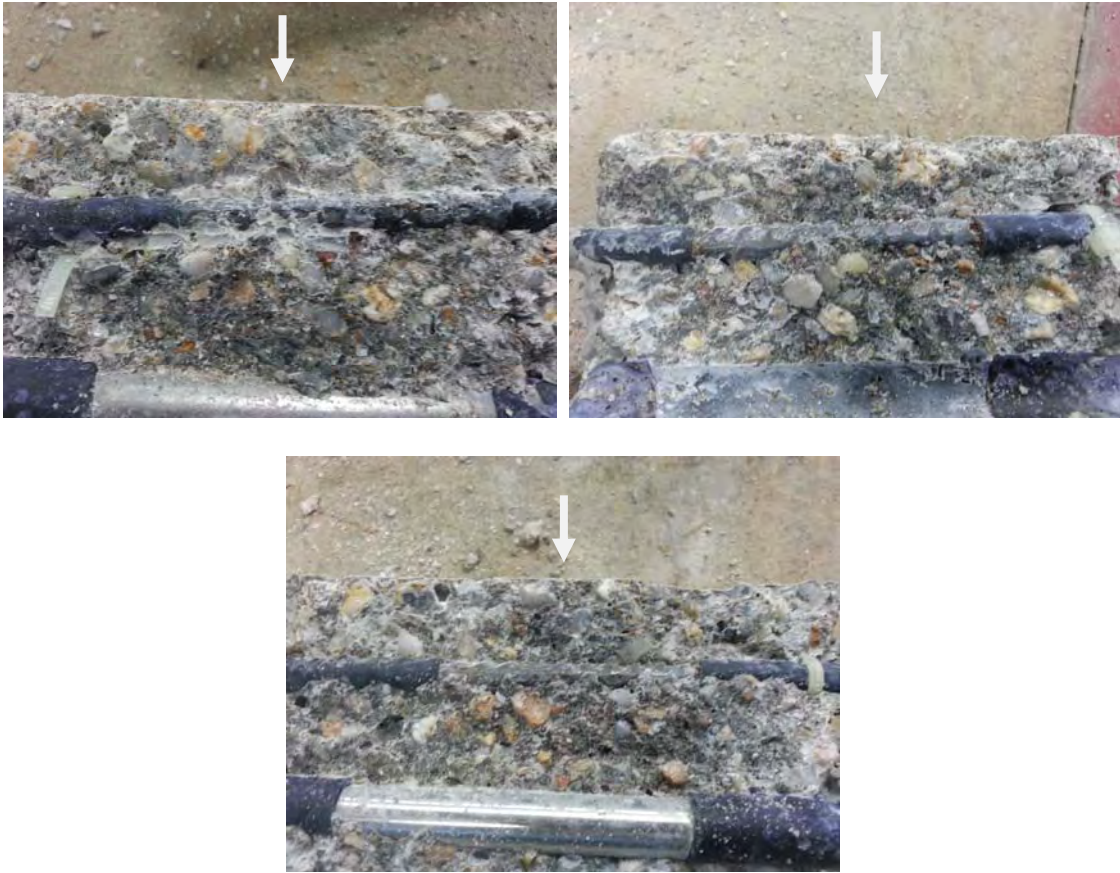


Figure F.C : État de surface des armatures après les essais de diffusion des ions chlorure par immersion (F3-1, F3-2 et F3-3)

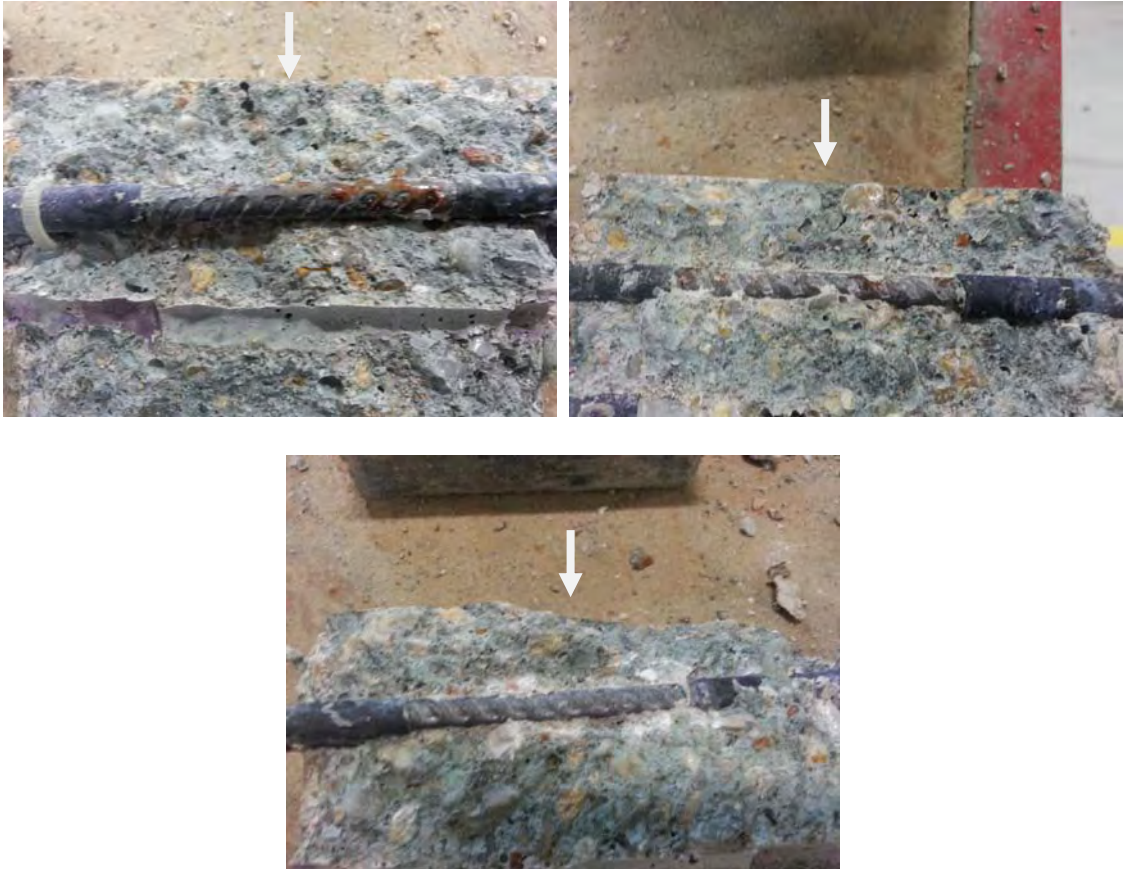


Figure F.D : État de surface des armatures après les essais de diffusion des ions chlorure par immersion (F4-1, F4-2 et F4-3)

ANNEXE G

-

État des armatures après essai d'aspersion des ions chlorure

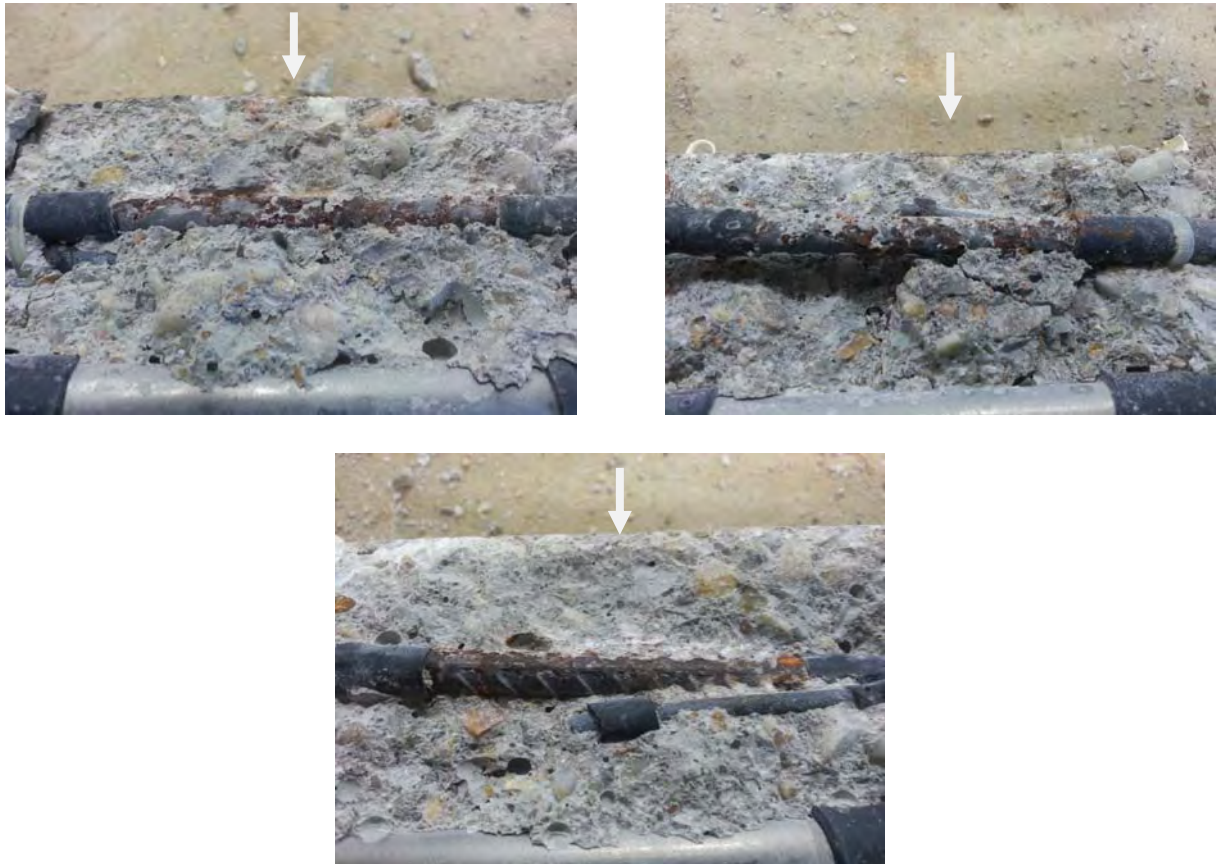


Figure G.A : État de surface des armatures après les essais d'aspersion d'ions chlorure (F1-11, F1-12 et F1-13)



Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques



Figure G.B : État de surface des armatures après les essais d'aspersion d'ions chlorure (F2-11, F2-12 et F2-13)

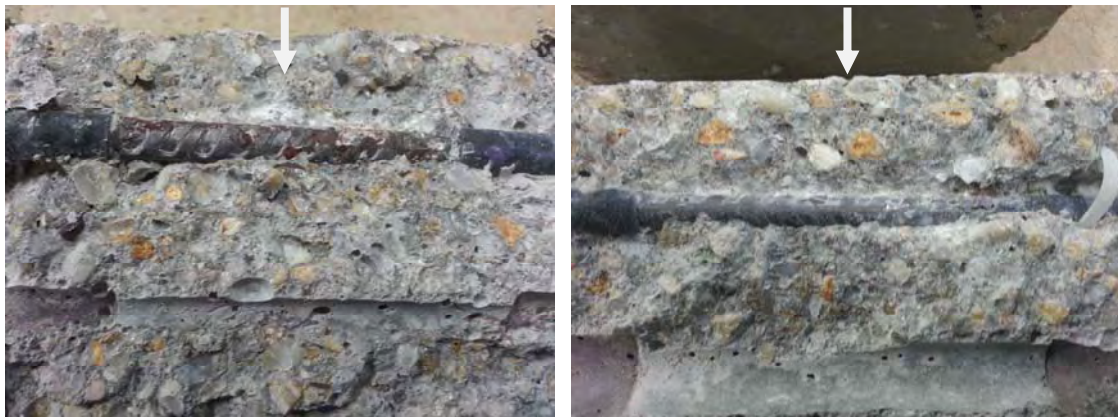


Figure G.C : État de surface des armatures après les essais d'aspersion d'ions chlorure (F3-11, F3-12 et F3-13)

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

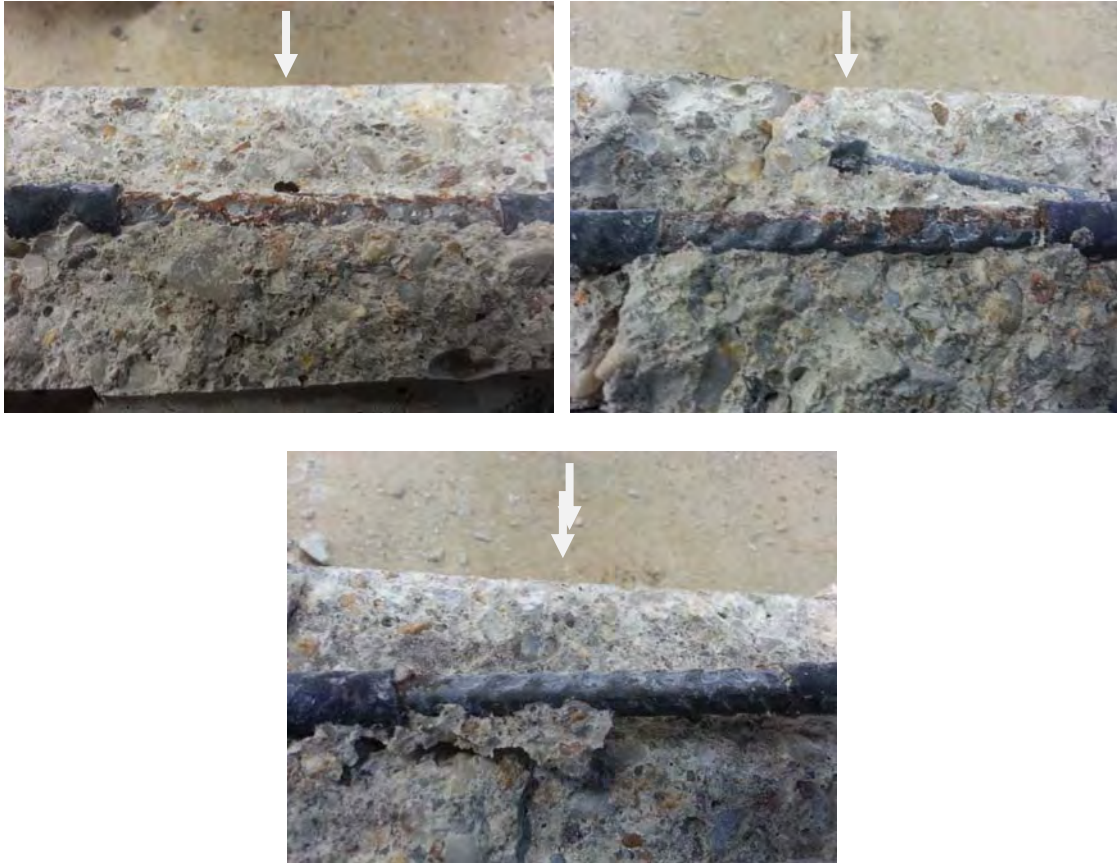


Figure G.D : État de surface des armatures après les essais d'aspersion d'ions chlorure (F4-11, F4-12 et F4-13)

ANNEXE H

-

État des armatures après les essais de carbonatation accélérée couplés à la diffusion des ions chlorure par aspersion

Figure H.A : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée couplés à la diffusion des ions chlorure par aspersion (F1-17, F1-18)



Figure H.B : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée couplés à la diffusion des ions chlorure par aspersion (F2-16, F2-17, F2-18)

Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques

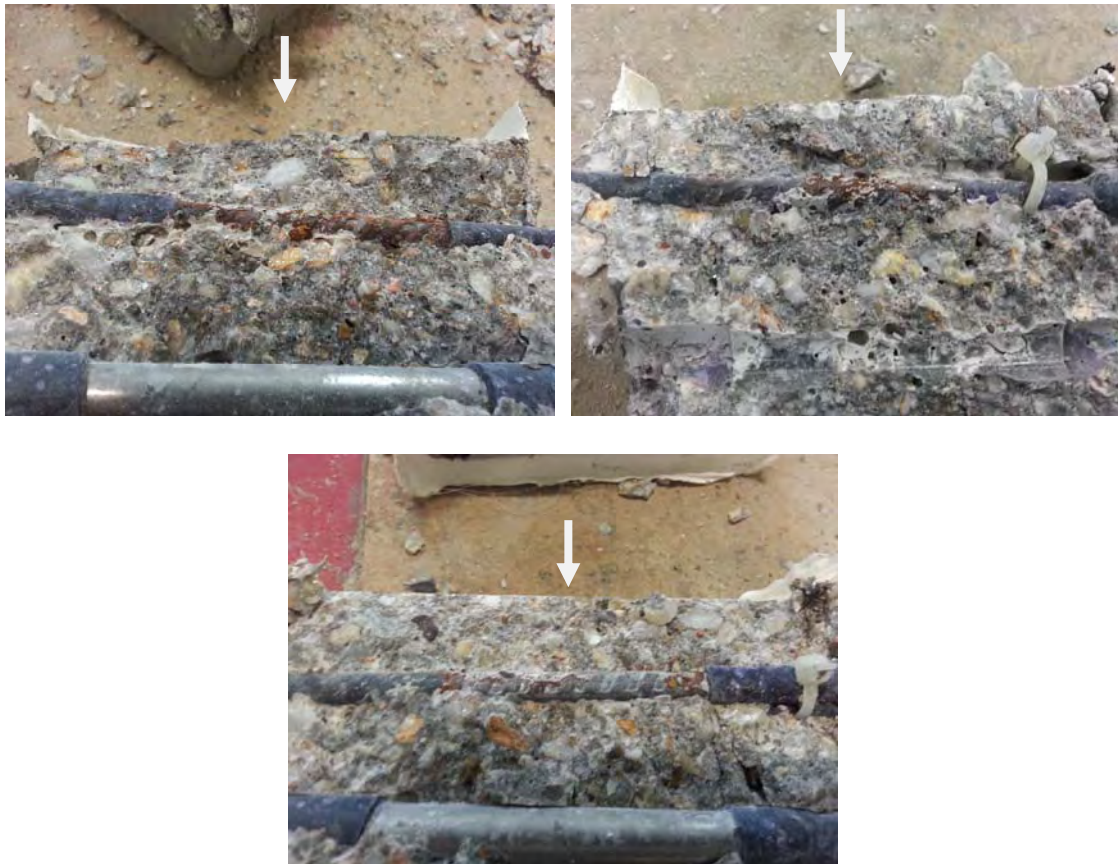


Figure H.C : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée couplés à la diffusion des ions chlorure par aspersion (F3-16, F3-17, F3-18)



Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques



Figure H.D : État de surface des armatures après les essais de carbonatation accélérée couplés à la diffusion des ions chlorure par aspersion (F4-16, F4-17, F4-18)