

SOMMAIRE

Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. Contexte générale.....	2
2. Problématique	3
3. Objectif.....	3
4. Organisation générale du mémoire.....	3
CHAPITRE 1 :MICROSTRUCTURES DU BETON.....	5
I.1 Introduction.....	6
I.2. Définition de la microstructure.....	6
I.3 Les caractéristiques chimiques générales des ciments(CEM I et CEM V).....	7
I.4. Hydratation.....	11
I.4.1. Hydratation des matériaux à base du ciment CEM I.....	11
I.4.2. Hydratation des matériaux à base du ciment CEM V.....	12
I.5 La porosité et la structure poreuse.....	13
I.5.1 Caractérisation de la porosité.....	14
I.6 La compacité d'un béton G/S et son rôle dans la durabilité.....	16
I.7 Conclusion.....	16
CHAPITRE 2 : DURABILITE ET PROPRIETES DE TRANSFERT DANS LES BETONS.....	17
II.1 Introduction.....	18
II.2 Définition de la durabilité.....	18

II.3 Les indicateurs de la durabilité.....	19
II. 3.1 La carbonatation.....	19
II.3.2 La porosité accessible a l'eau.....	19
II.3.3 La diffusion.....	20
II.3.4 La perméabilité a gaz.....	20
II.4 La corrosion des armatures.....	22
II.4.1 Les étapes de la corrosion.....	23
II.5 Mesure en diffusion naturelle.....	27
II.5.1 Diffusion en régime stationnaire.....	28
II.5.2 Diffusion en régime non stationnaire.....	30
II.6 Mesure sous champ électrique.....	31
II.6.1 Migration en régime stationnaire.....	32
II.6.2 La migration en régime non stationnaire.....	33
II.7 Définition de D_{app} et D_{eff}	34
II.7.1 Méthodes de détermination de D_{eff} en régime stationnaire.....	35
II.7.2 Méthodes de détermination de D_{eff} en régime transitoire.....	36
II.8 Classification des bétons.....	39
II.9 Techniques de réparation.....	40
II.9.1 Projection par voie sèche.....	40
II.9.2 Projection par voie humide.....	41
II.9.3 Projection manuelle du mortier.....	42
II.9.4 Béton coffré.....	42
II.10 Conclusion.....	43
CHAPITRE 3 : MÉTHODES ET EXPÉRIENCES.....	44
III.1 Introduction.....	45
III.2 Les lois du transport au sein du béton.....	45
III.2.1 Description phénoménologique de la pénétration des chlorures.....	46
III.2.2 Récapitulatif.....	49

III.2.3 Transport de la phase gazeuse.....	49
III.2.4 Transport des chlorures dans la phase liquide.....	49
III.3 Modélisation de la pénétration des chlorures.....	55
III.3.1 Modèles fondés sur la loi de FICK.....	56
III.3.2 Modèles érigés sur la loi de NERNST-PLANCK.....	56
III.4 L’impact de certains paramètres sur la diffusion.....	57
III.4.1 Compacité.....	57
III.4.2 Rapport E/C, classe du ciment et durée de cure.....	57
III.4.3 Additions minérales.....	58
III.4.4 La température.....	59
III.4.5 L’endommagement (fissuration).....	60
III.5 MOYENS.....	62
III.5.1 Description du banc d’essai de migration et principe de l’essai.....	62
III.6 Conclusion.....	63
CHAPITRE IV :PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	65
IV.1 Introduction.....	66
IV.2 Les matériaux utilisés.....	66
IV.2.1 Ciment.....	66
IV.2.2 Granulats.....	67
IV.2.3 Pouzzolane.....	67
IV.3 Le béton utilisé.....	68
IV.3.1 Préparation du béton.....	68
IV.3.2 Confection des éprouvettes.....	69
IV.3.3 Cure des bétons.....	69
IV.3.4 Caractéristiques mécaniques.....	69
IV.3.5 Préparation des échantillons.....	69

IV.4 Porosité accessible à l'eau.....	70
IV.4.1 Mode opératoire.....	70
IV.5 Diffusion des ions Cl^-	71
IV.5.1 Préparation des échantillons.....	72
IV.5.2 Procédure	72
IV.5.3 Tension appliquée.....	74
IV.5.4 Titration des solutions.....	74
IV.5.5 Calcul de coefficient de diffusion.....	76
IV.6 Conclusion.....	77
CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	78
V.1 Introduction.....	79
V.3 Résultats et interprétations.....	79
V.2.1 Évaluation de la porosité accessible a l'eau.....	80
V.2.2 Évaluation des résultats de l'essai de migration.....	82
V.3 Conclusion.....	84
CONCLUSION GENERALE.....	85

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Microstructure du clinker.....	7
Figure I.2 : Les grains de laitiers liés par le CSH et l'ettringite.....	9
Figure I.3 : Les grains de cendres volantes au microscope optique.....	10
Figure I.4 :Triangle des compositions principales des ciments.....	11
Figure I.5 : Variation de la taille des pores dans une pâte de ciment avec addition des matériaux pouzzolaniques en fonction du temps.....	13
Figure I.6 : Représentation schématique des différents constituants d'un milieu poreux non-saturé.....	14
Figure I.7 : Le chemin de l'écoulement par rapport à la longueur de l'échantillon.....	15
Figure II.1 : Principe de la cellule de diffusion.....	19
Figure II.2 : Ecoulement laminaire dans un disque de béton.....	20
Figure II.3 : Exemple et interprétation d'un graphe $k_A = f(1/P_m)$ obtenu à partir de mesures expérimentales.....	21
Figure II.4 : Processus de corrosion dans le béton armé.....	23
Figure II.5 : Processus électrochimique de corrosion par chlorures dans le béton armé.....	24
Figure II.6 : Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps.....	26
Figure II.7 :Loi de distribution de la concentration critique en chlorures totaux pour un béton CEM I, en immersion avec $E/C=0,5$	26
Figure II.8 :Principe de la cellule de diffusion.....	28
Figure II.9 :Evolution du flux de chlorures en aval.....	29
Figure II.10 :Principe de l'essai d'immersion.....	30

Figure II.11 Profil en chlorures dans le béton après immersion.....	31
Figure II.12: Principe de la cellule de migration.....	32
Figure II.13: front d'avancement des chlorures en migration.....	33
Figure II.14 : Schéma de principe de la méthode CTH NT BUILB 492.....	34
Figure II.15 : Illustration du point d'inflexion du front de chlorures.....	37
Figure II.16 : Projection par voie sèche.....	40
Figure II.17 : Projection par voie humide.....	41
Figure II.18 : Projection par béton coffré.....	43
Figure III.1 : Représentation d'un volume élémentaire du béton.....	45
Figure III.2 :les différentes phases de transport au niveau du volumeélémentaire.....	46
Figure III.3 :Conditions d'exposition aux milieux marins.....	46
Figure III.4 Allure classique d'une isotherme d'interactions.....	53
Figure III.5 : Représentation du flux de chlorures dans le béton.....	54
Figure III.6 :Variation du coefficient de diffusion en fonction de E/C	57
Figure III.7 :Profils expérimentauxde pénétrations des Cl ⁻ des immersions à 5 °C et un E/C=0,45.....	59
Figure III.8 :Profils expérimentauxde pénétration des Cl ⁻ des immersionsà 40 °C et un E/C=0,45.....	59
FigureIII.9 :L'effet de la température sur le coefficient de diffusion.....	59
Figure III.10 :Augmentation du coefficient de diffusion en fonction du taux de chargement.....	60
Figure III.11 : Variation de coefficient diffusif en fonction la largeur de la fissure.....	61
Figure III.12 : Dispositif de migration... ..	62

Figure IV.1 :Extraction des disques d'une éprouvette.....	70
Figure IV.2 :Disque de béton.....	70
Figure IV.3 :DESSICCATEUR.....	71
Figure IV.4 :Saturation de l'échantillon.....	72
Figure IV.5 CELLULE.....	73
Figure IV.6 Electrodes d'alimentation.....	73
Figure IV.7 Electrodes de référence.....	74
Figure IV.8 : Titration des solutions.....	75
Figure V.2 : Influence de la durée de cure sur la porosité.....	79
Figure V.3 : Influence de la pouzzolane sur la porosité.....	80
Figure V.4 : Corrélationporosité accessible à l'eau et résistance à la compression.....	80
Figure V.5 : Évolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps des trois types du béton.....	81
Figure V.6 : Influence de la durée de cure sur le coefficient de diffusion.....	82
Figure V.7 : Influence de la pouzzolane sur le coefficient de diffusion.....	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Proportion des constituants des ciments CEM V/A et CEMV/B.....	8
Tableau I.2: Composition chimique principale moyenne d'un clinker.....	8
Tableau I.3: Composition chimique principale moyenne d'un laitier.....	8
Tableau I.4: Composition chimique principale de deux types de cendres volantes.....	9
Tableau II.1 Tableau récapitulatif des caractéristiques de la durabilité.....	39
Tableau III.1 Résultats relatifs aux indicateurs de durabilité de différents bétons.....	58
Tableau IV.1: Composition chimique du ciment de Béni Saf CEMII/A 42.5.....	66
Tableau IV.2: Composition minéralogique du ciment de Béni Saf CEMII/A 42.5.....	67
Tableau IV.3 : Caractéristiques physiques de la pouzzolane nature	67
Tableau IV.4: Caractéristiques chimiques de la pouzzolane naturelle.....	68
Tableau IV.5: Composition des bétons étudiés.....	68
Tableau IV.6 : Propriétés mécaniques et caractéristiques des bétons.....	69
Tableau V.1 : Propriétés mécaniques et indicateurs de durabilité des bétons étudiés.....	78

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Contexte général

Dans le domaine de la construction des ouvrages en béton armé, longtemps les ingénieurs bâtisseurs s'intéressaient seulement à la résistance mécanique comme paramètre devant offrir la sécurité en reprenant l'ensemble des sollicitations, sans pour autant se soucier de la durée de vie de ces ouvrages évoluant dans des milieux d'agressivité diverses. Parmi les agents agressifs pouvant nuire à l'intégrité des ouvrages construits, nous citons : la température diurne, la carbonatation, l'alcali-réaction, la diffusion des ions chlorures, etc. Ce sont autant de maladies qui peuvent agir en synergie pour diminuer la basicité du béton dont le pH avoisine 13 et qui est à l'origine de la protection des armatures en acier contre la corrosion.



Photo 1 : ouvrages implantés en site maritime [1].

Cette notion relative à la durabilité des ouvrages est maintenant connue et de récentes normes telle que la norme EN 206-1 met en revue des indicateurs qui permettent un meilleur diagnostic des constructions soumises à l'agressivité de leur environnement immédiat.

Aux plans national et international, de nombreux chercheurs se sont intéressés à cette problématique en vue de comprendre le comportement des bétons soumis aux différentes agressions précitées. Le milieu marin et particulièrement les chlorures présents dans l'eau de mer ou les embruns salins sont considérés comme une menace potentielle pour les constructions en béton armé sur le littoral. Cependant, la majeure partie des travaux de recherche se sont focalisés sur la partie des ouvrages complètement immergée, considérée comme saturée en eau de mer.

Au sein du laboratoire de recherche EOLE, un certain nombre de travaux consacrés à l'étude de ces phénomènes ont été soutenus. TOUIL Brahim [TOU 2009] a étudié au laboratoire la pénétration des chlorures en zone saturée dont le transfert est gouverné par la diffusion des ions sous gradient de concentration. Dans un milieu partiellement saturé ou soumis aux cycles d'humidification-séchage, telles que les parties d'ouvrages exposées aux marées, embruns et sels de déverglaçage, les chlorures sont également susceptibles de migrer avec la phase liquide interstitielle par convection.



Photo 2 : Ouvrages implantés en site maritime en NORMANDIE [2].

2. Problématique

La pénétration des chlorures d'origine marine ou issus des sels de déverglaçage est à l'origine de la corrosion des armatures qui engendre la dégradation des structures en béton armé. À l'heure actuelle, le diagnostic s'effectue par le biais de méthodes destructives qui ne permettent pas de quantifier de manière fiable la teneur en chlorure dans l'enrobage du béton durant la phase d'incubation de la corrosion. Or le pronostic de durée de vie des structures en béton armé est essentiel pour leur surveillance et la programmation d'actions préventives permettant d'anticiper l'amorce de corrosion.

3. Notre objectif

Dans le cadre de notre projet de fin d'études, nous mesurons au laboratoire le coefficient de diffusion apparent des chlorures migrant dans des échantillons de béton ordinaire local avec présence d'additions pouzzolaniques et différentes durée de cure.

4. Organisation du mémoire

Pour répondre à cet objectif, l'organisation suivante a été préconisée :

- Dans la première partie, on a effectué une synthèse bibliographique, composée de trois chapitres :

Le premier chapitre présente l'évolution de la microstructure du ciment et ainsi les caractéristiques du réseau poreux et la porosité du béton.

Dans le deuxième chapitre, on s'intéresse aux indicateurs de durabilité notamment la porosité accessible à l'eau et la diffusion des chlorures et quelque notions sur les essais de diffusion et migration en régime stationnaire et transitoire.

Le troisième chapitre expose les différents essais de diffusion fais par les chlorures dans les dernières années ainsi que les deux lois de Fick et Nernst Planck.

- Une partie expérimentale, ou on explique largement notre travail dans le laboratoire pour obtenir les coefficients de diffusion et la porosité accessible a l'eau pour des bétons locaux.

- A la fin une conclusion générale a été présentée dans laquelle on met en revue les enseignements qu'on a pu tiré dans notre travail expérimental, ensuite on propose des perspectives pour des futurs travaux.

I.1 INTRODUCTION

Le béton est le matériau le plus utilisé dans le domaine de construction, il est composé de ciment, eau, granulats et adjuvants. Le développement récent de ce matériau a permis la confection de bétons composés de 18 constituants qu'on appelle BFUP (bétons fibrés ultra performance).

Les granulats, considérés comme le squelette, sont des éléments inertes qui présentent un comportement stable. En revanche, la pâte de ciment, qui assure les liaisons entre les différents granulats, est un matériau dont la microstructure évolue dans le temps, améliorant ainsi le comportement du béton.

Cependant, les bétons sont des matériaux poreux qui sont soumis dans un environnement marin à la pénétration d'agents agressifs particulièrement les chlorures. Cette structure poreuse de la matrice cimentaire est le résultat de l'avancement des réactions d'hydratation du ciment au contact de l'eau.

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons un état de l'art relatif à l'évolution de la microstructure du ciment hydraté, ainsi qu'une brève revue sur les caractéristiques du réseau poreux et de la porosité du matériau béton.

I.2 DEFINITION DE LA MICROSTRUCTURE

La microstructure est définie comme la manière dont un matériau est construit, à l'échelle microscopique, à partir de ses constituants élémentaires. Dans cette définition, on englobe les notions souvent associées à la « structure » proprement dite et à la « texture ».

La microstructure se caractérise par [AFR 1997] :

- Les proportions des constituants amorphes ou cristallisés,
- Les faciès, la taille, la distribution granulométrique des « grains » (granulats, anhydres, hydrates) ainsi que la façon dont ils sont agencés les uns par rapport aux autres,
- L'orientation des constituants dans l'espace,
- Leur distribution dans la région examinée (homogénéité, hétérogénéité),
- Le degré de remplissage de l'espace (texture poreuse ou compacte).

Pour reprendre une définition qui a été souvent proposée pour la microfissuration des bétons, AFREM a proposé une étude de la microstructure (progressive dans le sens des échelles décroissantes) couvrant les aspects correspondant à une échelle maximale ne dépassant pas celle du plus gros granulats. Cela signifie que la définition adoptée englobe les aspects du béton allant du centimètre (échelle du gravillon) au nanomètre (échelle du cristal) et que les observations microscopiques sont précédées d'un examen macroscopique à l'œil nu.

I.3 LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES GENERALES DES CIMENTS CEM I ET CEM V

Le ciment est un liant hydraulique se présentant sous la forme d'une poudre très fine, largement utilisé dans la construction et dans d'autres domaines. Il est issu de la cuisson de matières premières (calcaire, argile) sous forme de clinker.

Le ciment CEM I est obtenu à partir du clinker et d'autres constituants secondaires. Le clinker est accompagné de gypse pour régulariser la prise. Le CEM I est composé de 95% de clinker et 5% de constituants secondaires.

Le clinker se compose de 4 oxydes principaux : oxyde de calcium CaO , oxyde de silicium SiO_2 , oxyde d'aluminium Al_2O_3 et oxyde de fer Fe_2O_3 dont l'évolution de la température dans le four (900 à 1450° C) produit 4 phases principales : silicate tricalcique C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - alite), silicate bicalcique C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - bélite), aluminat tricalcique C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - célite) et aluminoferrite tétracalcique C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - Ferrite).

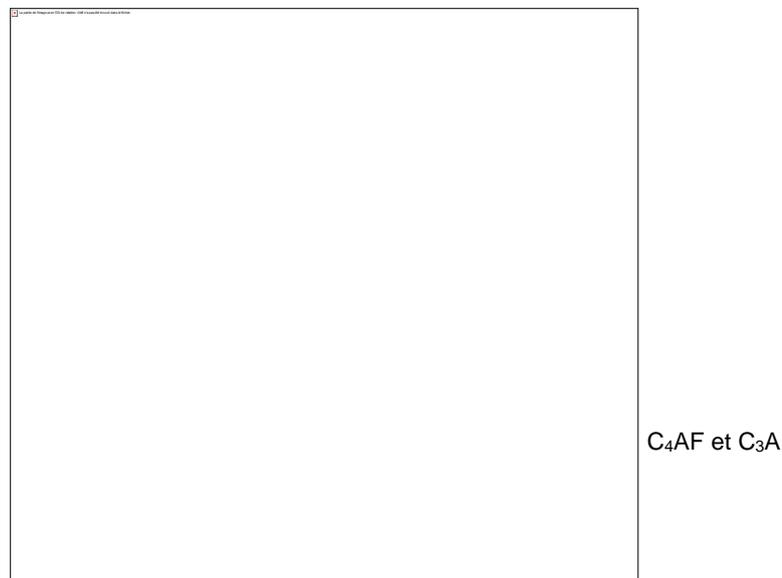


Figure I. 1 : Microstructure du clinker [BAR 1995].

Le ciment CEM V est obtenu en ajoutant une proportion normalisée d'additions minérales (laitiers, cendres volantes) au clinker.

Il y a deux types de ciment CEM V : CEM V/A et CEM V/B (Tableau I.1)

Tableau I.1: Proportion des constituants des ciments CEM V/A et CEM V/B [CEN 2001].

	Clinker (% en masse)	Laitier de haut fourneau (% en masse)	Pouzzolane, Cendres volantes siliceuses (% en masse)	Constituants secondaires (% en masse)
CEM V/A	40 à 64	18 à 30	18 à 30	0 à 5
CEM V/B	20 à 38	31 à 50	31 à 50	0 à 5

➤ Clinker portland

Le clinker Portland est un matériau hydraulique qui est un composant essentiel dans le ciment Portland. Il contient au moins deux tiers en masse de silicates de calcium (C_3S et C_2S), le rapport massique (CaO/SiO_2) ne doit pas être inférieur à 2, la teneur en MgO ne doit pas dépasser 5 % en masse.

Tableau I.2: Composition chimique principale moyenne d'un clinker [NGU 2006].

CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO
60 à 69 %	18 à 24 %	4 à 8 %	1 à 8 %	< 5 %

Dans les ciments CEM V, une partie du clinker est substituée par le laitier et les cendres volantes ou les pouzzolanes.

➤ Laitiers

Les laitiers de haut fourneau (mélange de chaux, de silice et d'alumine), sont les sous-produits de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Leur composition en oxyde et leur structure vitreuse varient en fonction des procédés de fabrication et de la méthode de refroidissement.

Les laitiers existent sous forme de poudre fine sèche. Ils sont considérés comme un matériau hydraulique latent, qui présente des propriétés hydrauliques après avoir subi une activation convenable.

Tableau I.3 : Composition chimique principale moyenne d'un laitier [TAY 2003].

CaO	SiO₂	Al₂O₃	MgO
30 à 50 %	27 à 42 %	5 à 33 %	0 à 21 %

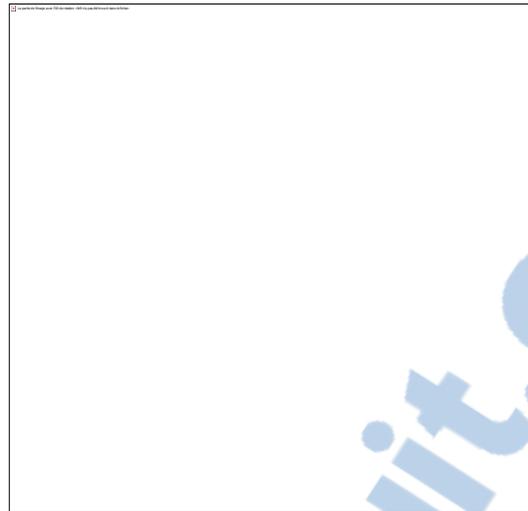


Figure I. 2: Les grains de laitiers liés par le CSH et l'ettringite (échelle : 500 fois) [BAR 1995].

Les laitiers doivent être constitués au minimum de deux tiers en masse de la somme de (CaO, MgO et SiO₂). Le restant contient de l'alumine (Al₂O₃) ainsi que de faibles quantités d'autres composants. Le rapport massique entre la somme (CaO + MgO) et SiO₂ doit être supérieur à 1 [CEN 2001].

➤ Cendres volantes

Elles sont obtenues par la précipitation électrostatique ou mécanique des particules pulvérulentes dans les fumées de centrales thermiques à charbon. Au microscope, elles apparaissent sous forme de billes sphériques de diamètre très fin, entre 10 et 100 µm.

Un exemple de la composition chimique principale de deux types de cendres volantes :

- issues d'une centrale de puissance moyenne CV₁ et,
- d'une centrale de forte puissance CV₂ est donné dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Composition chimique principale de deux types de cendres volantes [CEN 2001].

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
CV ₁	51,8 %	28,1 %	8,7 %	1,8 %	0,6 %
CV ₂	56,6 %	27,3 %	5,8 %	2,9 %	0,7 %

Les cendres volantes peuvent être de nature silico-alumineuse ou silico-calcaire et possèdent des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques.

- Cendres volantes silico-alumineuses : leurs propriétés sont pouzzolaniques, elles sont essentiellement constituées de silice (SiO₂) réactive et d'alumine (Al₂O₃). Le restant contient de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et d'autres composants. La proportion d'oxyde de

calcium (CaO) réactif doit être inférieure à 10 % en masse, la teneur en oxyde de calcium libre ne devant pas dépasser 1 % en masse. La teneur en silice (SiO₂) réactive ne doit pas être inférieure à 25 % en masse [CEN 2001].

- Cendres volantes silico-calcaires : leurs propriétés sont pouzzolanique et/ou hydrauliques. Elles sont essentiellement constituées de calcium (CaO) réactif, de silice (SiO₂) réactive et d'alumine (Al₂O₃). Le restant contient de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et d'autres composants. La proportion de calcium (CaO) réactif ne doit pas être inférieure à 10 % en masse.

Les cendres de volantes calcaïques contenant entre 10 à 15 % en masse d'oxyde de calcium (CaO) réactif, doit contenir au moins 25 % en masse de silice (SiO₂) réactive [CEN 2001].

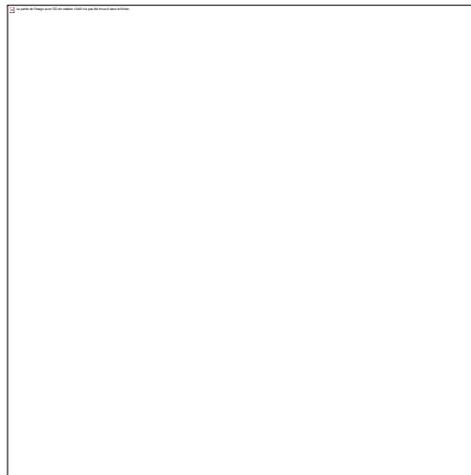


Figure I. 3: Les grains de cendres volantes au microscope optique (échelle 500 fois) [BAR 1995].

Les cendres possèdent des propriétés pouzzolaniques contribuant à diminuer la quantité de portlandite Ca(OH)₂ et à donner ensuite du silicate de calcium hydraté (CSH) [NGU 2006].

Le laitier, les pouzzolanes et les cendres volantes présentent une caractéristique commune : ils contiennent les trois constituants fondamentaux du clinker (la chaux, la silice et l'alumine). On peut les caractériser par la combinaison de ces trois oxydes sur le triangle de CaO, SiO₂ et Al₂O₃.



Figure I. 4 : Triangle des compositions principales des ciments [CEN 2001].

I.4 HYDRATATION

La réaction chimique commence lorsque les grains de ciment sont mis au contact de l'eau de gâchage. Il s'agit de multiples mécanismes entre les deux phases solide-liquide : l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvataion et enfin la cristallisation.

I.4.1 Hydratation des matériaux à base du ciment CEM I

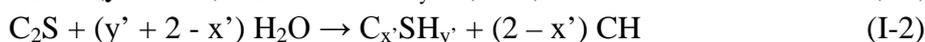
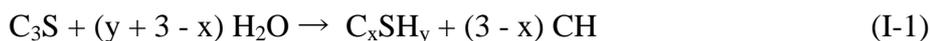
Les réactions chimiques d'hydratation du ciment se font essentiellement à partir des quatre phases minérales du clinker C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF .

I.4.1.1 Hydratation des silicates de calcium

Les C_3S et C_2S sont dissous dans l'eau, en libérant des ions Ca^{2+} et $H_2SiO_4^{2-}$.

Les réactions d'hydratation C_2S sont semblables à celles du C_3S et s'effectuent suivant les réactions principales :

- Dissolution du C_3S , C_2S
- Précipitation des CSH
- Précipitation de la portlandite



Lorsque le ciment est au contact de l'eau, les réactions au cours du gâchage forment des CSH en libérant des ions Ca^{2+} et OH^- , ces deux espèces se combinent et forment la portlandite. La portlandite (hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$) occupe 20-25 % du volume de la pâte hydratée de ciment, c'est un produit soluble qui assure la stabilité du tampon basique des ciments ($pH \approx 12,4$).

Les silicates de calcium hydratés assurent les caractéristiques de cohésion des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement à la résistance mécanique.

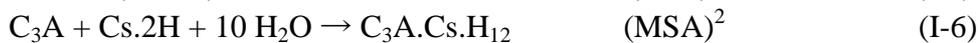
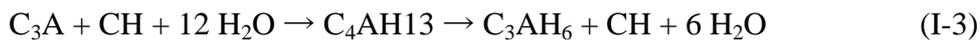
Selon le rapport de C/S (Ca^{2+} , Si^{4+}) et la concentration de Ca^{2+} , les CSH formés sont différents [NGU 06] : CSH (α), CSH (β), CSH (γ) avec différentes concentrations de calcium et silicium.

Les ciments CEM I possèdent une teneur en Ca^{2+} plus grande et une teneur en Si^{4+} plus faible que celle des ciments CEM V, les produits d'hydratation sont donc constitués par une solution solide de portlandite avec des CSH riches en calcium.

I.4.1.2 Hydratation des aluminates

Dans les ciments, on ajoute du sulfate de calcium (0-5 % en masse du ciment) pour contrôler la prise du C_3A . Le sulfate de calcium se présente sous trois formes : le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Cs.2H), l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - Cs.0,5H) et l'anhydrite (CaSO_4 - Cs).

Au gâchage, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement, formant les ions Ca^{2+} , AlO_2^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- . A partir de ces ions, les C_4AH_{13} et les aluminates tricalciques cubiques hydratés (C_3AH_6) se forment :



I.4.2 Hydratation des matériaux à base du ciment CEM V

Les laitiers, les cendres volantes et les pouzzolanes constituent des ajouts pouzzolaniques et hydrauliques actifs. Grâce à la présence de la portlandite produite par l'hydratation du clinker, les laitiers et les cendres volantes réagissent avec l'eau pour donner des composés hydratés semblables à ceux du clinker, en améliorant la capacité de résistance des matériaux contre les agressions chimiques [DRO 1982].

Les réactions pouzzolaniques sont fonction du pourcentage des ajouts, elles dépendent de la température, de la finesse de broyage et aussi de la composition chimique des ajouts.

Dans le ciment CEM V, la présence de cendres volantes et de laitier réduit la demande en eau de gâchage et améliore la structure poreuse des matériaux, en diminuant la dimension des pores [BIG 1994].

- La principale réaction d'hydratation des laitiers se fait à partir du C_2AS contenu dans les laitiers :



¹ TSA : Trisulfo-aluminate de calcium hydraté,

² MSA : Monosulfo-aluminates.

En général, dans des ciments contenant du gypse, les laitiers sont activés par le gypse pour donner du CSH, de l'ettringite et de l'hydroxyde d'aluminium comme la mellite ($\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16(\text{H}_2\text{O})$) et la merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ [CEA 2004].

- La réaction pouzzolanique des cendres volantes et des pouzzolanes s'écrit :



Les CSH remplissent les pores capillaires et augmentent la résistance et l'imperméabilité des matériaux (par affinage de ces pores capillaires et par transformation des gros cristaux de CH en des CSH cristallisés) [NGU 2006].

La réaction pouzzolanique se déroule lentement, elle se manifeste essentiellement après 28 jours. Des chercheurs ont montré que cette réaction est pratiquement constante entre 2 et 28 jours, mais après 28 jours, l'activité pouzzolanique augmente, faisant croître la résistance mécanique et la durabilité.



Figure I. 5 : Variation de la taille des pores dans une pâte de ciment avec addition des matériaux pouzzolaniques en fonction du temps [NGU 2006].

I.5 LA POROSITE ET LA STRUCTURE POREUSE

Les propriétés de transfert en général et la diffusion en particulier sont des paramètres essentiels pour la durabilité des matériaux cimentaires. Les caractéristiques du réseau poreux (porosité, distribution des tailles de pores,...) déterminent les propriétés de transfert. Elles sont donc des indicateurs de premier ordre dans la durabilité des structures en béton armé.

En général, de 20 à 50 % du volume de la pâte est constitué par des pores [NGU 2006].

I.5.1 Caractérisation de la porosité

Dans cette partie, nous montrons quelques paramètres géométriques qui permettent de quantifier un milieu poreux.

I.5.1.1 La porosité

Le paramètre le plus connu est certainement la porosité P qui est définie comme étant le rapport entre le volume des vides V_v et le volume total V_t .

$$P = \frac{V_v}{V_t} \quad \text{I.1}$$

Avec : $V_t = V_v + V_s \quad \text{I.2}$

Ce paramètre nous donne une information quantitative sur le volume des vides ; mais il ne nous donne aucune information sur la répartition de la taille des pores en 3D.

La figure I.6 représente un milieu poreux non-saturé. Les zones noires représentent le solide, les zones grises l'eau. La porosité est constituée des zones blanches et grises.

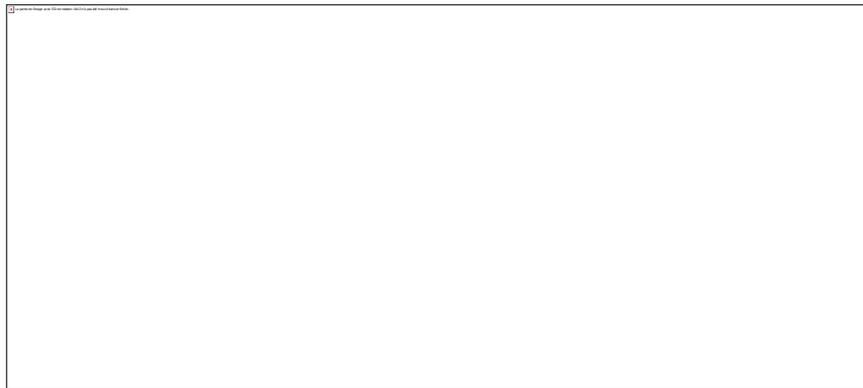


Figure I.6 : Représentation schématique des différents constituants d'un milieu poreux non-saturé [AFR 1997].

Nous constatons que l'utilisation des volumes n'est pas suffisante pour la description de la répartition de la taille des pores dans les différentes phases (solide, eau, gaz).

La masse volumique sèche ρ_d (en g/cm^3) et la porosité P (en %) sont obtenues par les formules suivantes :

$$\rho_d = \frac{(M_{sec} \cdot \rho_{eau})}{(M_{air} - M_{eau})} \quad \text{I.3}$$

$$P = \left(\frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \right) \quad \text{I.4}$$

M_{air} = masse initiale dans l'air (après saturation),

M_{eau} = masse initiale dans l'eau (pesée hydrostatique),

M_{sec} = masse du corps d'épreuve séché à 80° C .

I.5.1.2 La tortuosité

Caractérise le chemin de l'écoulement d'un fluide à travers les pores. Elle est définie comme étant le rapport entre le chemin effectif traversé par le fluide (L_e) et la distance réelle entre les deux points (L).

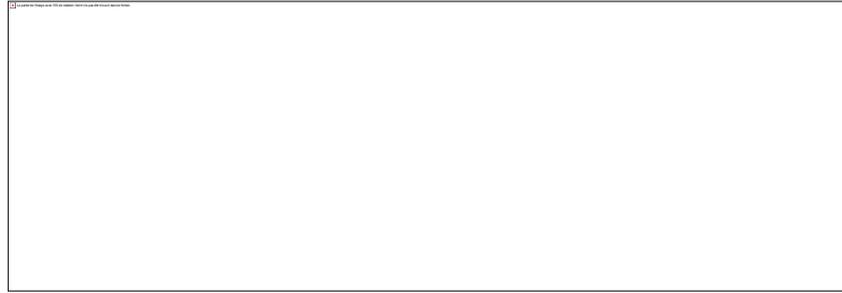


Figure I.7 : Le chemin de l'écoulement par rapport à la longueur de l'échantillon [MAH 2006].

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

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 \quad \text{I.5}$$

I.5.1.3 La perte en masse

La perte en masse ΔM pour un échantillon de X jours est calculée par la formule suivante :

$$\Delta M = \frac{M_{\text{air}} - M_X}{M_{\text{air}}} \quad \text{I.6}$$

Avec M_X : masse du corps d'épreuve pour une échéance de mesure X.

I.5.1.4 La teneur en eau

En présence d'un volume V_e de fluide contenu dans ce volume disponible que constitue la porosité, nous introduisons le paramètre θ qui représente la teneur volumique en fluide condensé :

$$\theta = \frac{V_e}{V_t} \quad \text{I.7}$$

$\alpha = P - \theta$ est par conséquent, le volume disponible pour la phase gazeuse.

La teneur en eau pondérale ω est définie de la manière suivante :

$$\omega = \frac{m_e}{m_{\text{sec}}} = \frac{\rho_e \cdot V_e}{\rho_d \cdot V_t} = \frac{\theta}{d} \quad \text{I.8}$$

d : distance du matériau sec, ρ_e et ρ_s sont respectivement les masses volumiques de l'eau et du matériau sec.

I.5.1.5 Le taux de saturation S

Il est défini par :

$$S = \frac{\theta}{\varepsilon} \rightarrow 0 < S < 1 \quad \text{I.9}$$

Le taux de saturation S est calculé par la formule suivante :

$$S = \frac{M_X - M_{sec}}{M_{air} - M_{sec}} \quad \text{I.10}$$

X indique l'échéance en jours

Il est possible d'estimer le taux de saturation uniquement à partir de la perte en masse ΔM , grâce à la formule suivante :

$$S = 1 - \frac{\Delta M \times M_{sec}}{\rho_e \varepsilon V_t} \quad \text{I.11}$$

I.6 LA COMPACTITE D'UN BETON ET SON ROLE DANS LA DURABILITE

Nous avons vu le rôle joué par la porosité du béton sur ses performances mécaniques et de durabilité. De récents travaux [BOU 2012] ont été menés au laboratoire en vue d'optimiser le squelette granulaire de nos bétons ordinaires. Cette approche devait agir sur la porosité de ces derniers qui présentaient une porosité à l'eau plus ou moins élevée ; de l'ordre de 15 à 16% [TOU 2012].

Dans le programme expérimental que nous avons réalisé au laboratoire, nous avons choisi d'utiliser cette formulation optimisée.

I.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'évolution de la microstructure du béton. La structure poreuse des bétons ordinaires présente une porosité importante qui permet aux agents extérieurs agressifs de pénétrer vers le cœur du matériau.

La durabilité du béton armé est liée à sa porosité et à la résistance à la pénétration des agents agressifs dans le béton d'enrobage qui attaquent les armatures et engendrent la dégradation de la structure.

L'étude de la microstructure du béton est la clef de la compréhension de beaucoup de phénomènes liés au transport. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, on va s'intéresser aux mécanismes de transfert régissant la pénétration des agents agressifs. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

II.1 INTRODUCTION

La durée de vie d'un ouvrage est devenue à la fois une exigence et un souci. On doit l'assurer par une conception et une mise en œuvre adéquate, la prolonger, la quantifier d'où la création de quelques indicateurs généraux de la durabilité que nous citons :

- La porosité accessible à l'eau.
- La perméabilité à l'eau liquide.
- La perméabilité à gaz.
- Le coefficient de diffusion des chlorures.
- La teneur en portlandite Ca(OH)_2 .

Parmi ces indicateurs on s'est intéressé à la diffusion des chlorures dans les ouvrages en béton armé construits dans un milieu marin. Les ions chlore accélèrent la corrosion des armatures qui engendre l'éclatement du béton d'enrobage.

Dans le présent chapitre, on présente tout d'abord, une définition de la durabilité et de ces indicateurs notamment la porosité accessible à l'eau et la diffusion des chlorures qui reste l'objectif de notre travail et quelques notions sur les essais de diffusion et migration en régime stationnaire et transitoire. A la fin, on ouvre une fenêtre sur les techniques de réparation des ouvrages qui ont déjà été contaminé par l'attaque des agents agressifs.

II.2 DEFINITION DE LA DURABILITE

La durabilité est définie par la norme NF X 50-501 (durée de vie et durabilité des biens) comme « l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction dans des conditions données d'utilisation et de maintenance, jusqu'à ce qu'un état-limite soit atteint ».

Pour les matériaux et les ouvrages, on parlera plutôt de durabilité pour le matériau et de durée de vie pour les ouvrages. La durée de vie d'un ouvrage étant le temps durant lequel l'ouvrage remplit en toute sécurité les fonctions pour lesquelles il a été construit, compte tenu des conditions de service et des exigences économiques. On emploie aussi le terme de durée de service [KHE 2005].

La durée de vie d'un ouvrage de génie civil résulte de l'interaction de nombreux facteurs, parmi lesquels [KHE 2005] :

- la durabilité des matériaux (ou qualité des matériaux),
- la durabilité de leur assemblage (association de plusieurs matériaux),
- le cumul des dégradations et d'actes pathologiques,
- l'évolution de l'environnement d'exploitation,
- l'évolution du contexte socio-économique et réglementaire (qui peut conduire à vouloir prolonger la période d'exploitation d'un ouvrage ancien),
- la revue des fonctions assignées à l'ouvrage.

II.3 LES INDICATEURS DE LA DURABILITE

II. 3.1 La carbonatation

La carbonatation est la cause des différentes modifications dans la structure du matériau. Elle provient de la pénétration du dioxyde de carbone (CO_2) dans le béton, qui se dissout dans l'eau et réagit avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ - sous forme de silicates de calcium ou de portlandite) pour former du carbonate de calcium (CaCO_3). Ce phénomène est appelé la carbonatation, il en résulte la diminution du pH de la solution interstitielle.

Lorsque la carbonatation atteint les armatures, elles sont dépassivées puisque la couche de passivation est stable juste dans un milieu basique, donc on aura de la corrosion.

La carbonatation n'altère pas forcément les propriétés mécaniques du béton, elle les améliore dans certains cas. Elle met uniquement les armatures en danger. La vitesse de la carbonatation dépend de la teneur en humidité du béton, et aussi de la perméabilité au gaz du béton pour que le CO_2 pénètre au sein du réseau poreux.



Figure II.1 Pathologie due à la carbonatation [1].

II.3.2 La porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est un paramètre de premier ordre dans l'évaluation et la prévision de la durabilité. C'est en effet un indicateur de durabilité au sens du document publié par l'AFGC en 2004 [AFGC 2004]. Parmi les méthodes disponibles, la détermination de la porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique selon le mode opératoire AFPC-AFREM est une mesure simple et praticable sur une large variété de matériaux. On peut déterminer aussi la densité sèche à partir de cette technique.

II.3.3 La diffusion

Est la propagation des ions chlorés véhiculés par l'eau dans le réseau poreux du béton d'enrobage. Lorsqu'ils atteignent les armatures en quantité suffisante appelée «concentration critique», les aciers vont être dépassivés et la corrosion est amorcée pour se propager ensuite en présence d'oxygène. Ce taux limite est fonction du rapport entre les ions chlorés et les ions hydroxydes présents dans la solution interstitielle [KAY 1995] et du traitement de la surface des armatures [BUE 1995].

II.3.4 La perméabilité au gaz

La perméabilité définit la capacité d'un matériau à être traversé par un fluide sous gradient de pression. La perméabilité d'un milieu poreux dépend, non seulement de sa porosité mais aussi de la connectivité, la tortuosité et la constructivité du réseau poreux liée à la taille des pores [SCR 2001]. Ce paramètre peut être déterminé selon deux façons.

II.3.4.1 Détermination de la perméabilité intrinsèque

II.3.4.1.1 Dans le cas d'un écoulement laminaire

Il existe deux types d'écoulements lors d'un écoulement laminaire du gaz à travers le béton : le premier est un écoulement par glissement; le second est l'écoulement visqueux. Dans le cas d'un écoulement dans un tube capillaire rectiligne, le profil de vitesse du fluide est modifié et la vitesse n'est pas nulle aux parois (Figure II.2). La vitesse d'un écoulement par glissement augmente lorsque le libre parcours moyen des molécules du gaz augmente, donc quand la pression du fluide diminue [PIC 2001].

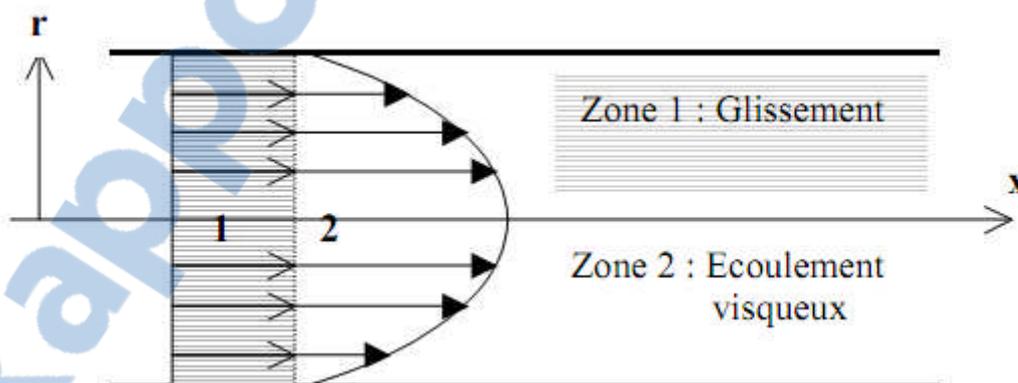


Figure II.2 : Ecoulement laminaire dans un disque de béton [AMO 2009].

La perméabilité intrinsèque k_v est évaluée par l'approche de Klinkenberg [KLI 1941]. Elle est calculée à partir de mesures de la perméabilité apparente k_A pour différentes pressions d'injection et est exprimée par la relation II.3 :

$$K_A = K_V \left(1 + \frac{\beta_k}{P_m} \right) \quad \text{II.3}$$

Avec : P_m et β_k sont respectivement la pression moyenne ($P_m = (P_1 + P_2)/2$) et le coefficient de Klinkenberg (Pa).

Le coefficient β_k est fonction de la porosité du milieu et du gaz infiltré. Il augmente avec la perméabilité du milieu.

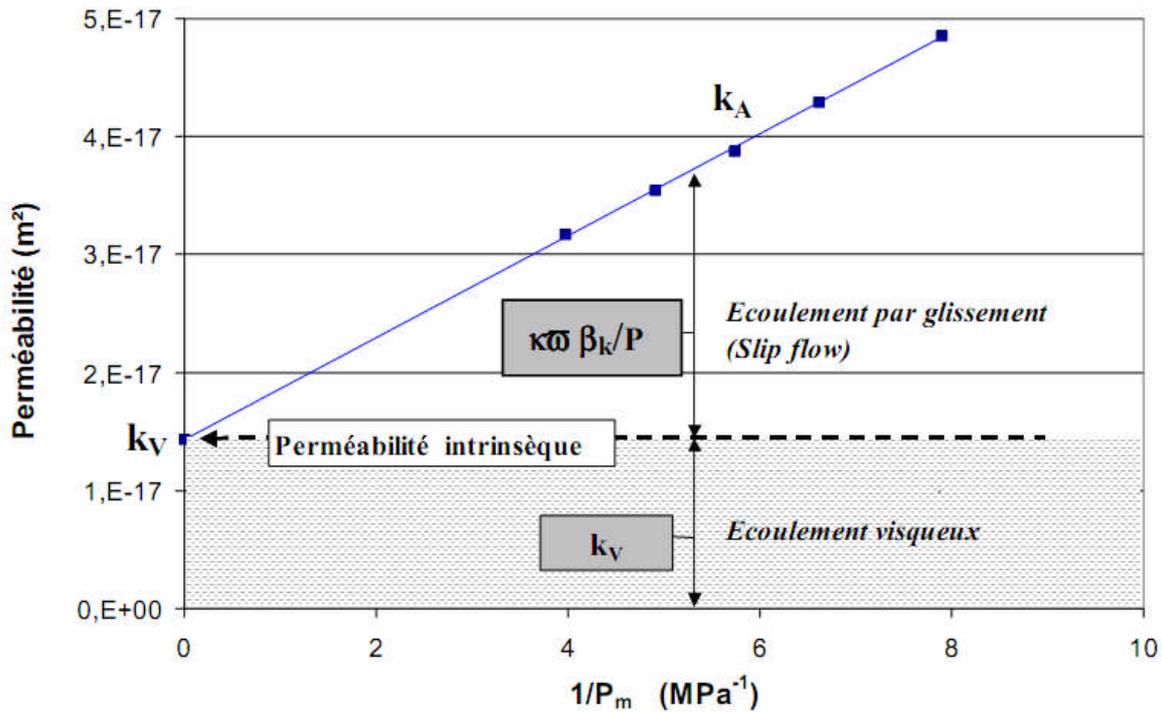


Figure II.3 : Exemple et interprétation d'un graphe $k_A = f(1/P_m)$ obtenu à partir de mesures expérimentales [AMO 2009].

Par conséquent, la perméabilité intrinsèque du béton soumis à un écoulement laminaire d'un gaz peut être déterminée par une extrapolation (régression linéaire) présentée sur la figure II.3. La perméabilité intrinsèque k_v correspond à la valeur limite de la perméabilité apparente k_A lorsque le gaz tend vers une phase liquide.

II.3.4.1.2 Dans le cas d'un écoulement turbulent

D'après Picandet [PIC 2001] la vitesse d'écoulement gazeux à travers un échantillon fissuré est très élevée, l'écoulement peut devenir turbulent. L'équation du flux gazeux est de même forme que l'équation de Forchheimer [DUL 1979], la contribution des écoulements par glissement peut alors être négligée :

$$-\frac{dP}{dx} = a_t \mu v + \beta_t \rho v^2 \quad \text{II.4}$$

Où α_t et β_t sont des constantes.

Lorsque les vitesses d'écoulement sont faibles, le deuxième terme de l'équation peut être négligé et l'équation II.4 se traduit alors par la relation de Darcy avec :

$$a_t = \frac{1}{K_V} \quad \text{II.5}$$

En régime permanent le flux du gaz est constant, l'équation de conservation peut alors s'écrire :

$$v = \frac{\rho_2 v_2}{\rho} \quad \text{II.6}$$

En remplaçant les équations II.5 et II.6 dans II.4 on obtient la relation suivante :

$$-\frac{1}{\rho_2 v_2} \rho \frac{dP}{dx} = a_t \mu + \beta_t \rho v \quad \text{II.7}$$

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

$$-\frac{1}{\rho_2 v_2} \rho \frac{dP}{dx} = a_t \mu + \beta_t \frac{M}{RT} \rho v \quad \text{II.8}$$

En utilisant les conditions aux limites de la mesure de la perméabilité sur un disque, en intégrant sur la longueur de l'échantillon traversée par le fluide selon x (de $x = 0$ à $x = L$), et en considérant le débit de sortie $Q_2 = S_{v2}$ la relation suivante est obtenue :

$$\frac{(P_1^2 - P_2^2)}{2\mu L P_2 v_2} = a_t + \beta_t \left(\frac{M}{RT} \frac{P_2}{\mu S} \right) Q_2 \quad \text{II.9}$$

Les perméabilités k_V et k_A peuvent alors être déterminées par superposition de l'équation II.3 et II.8, l'équation II.9 peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{K_V} + \left(\beta_t \frac{M}{RT} \frac{P_2}{\mu S} \right) Q_2 \quad \text{II.10}$$

L'inverse de k_A est alors présenté comme une fonction affine de Q_2 dont l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de k_V . Cette fonction, $1/k_A = f(Q_2)$, peut être identifiée à partir de plusieurs mesures de k_A pour des débits d'écoulement turbulents différents. Ces débits sont obtenus en faisant varier la pression d'injection.

II.4 LA CORROSION DES ARMATURES

La solution interstitielle du béton est fortement alcaline avec un pH voisin de 13. A une telle alcalinité, dans le cas de structure en béton armé, l'acier est normalement protégé de la corrosion par une fine pellicule d'oxyde. On dit que l'acier est passivé. Si les conditions de

stabilité de la couche protectrice sont modifiées, l'état de passivation cesse et la corrosion des armatures s'amorce. Les produits de la corrosion étant expansifs ils provoqueront dans un premier temps la fissuration du béton de peau puis son éclatement.

Deux autres effets nuisibles pour la sécurité de l'ouvrage se produisent : la perte de section utile combinée à la perte d'adhérence. Deux agents extérieurs contribuent à la dépassivation des aciers : le dioxyde de carbone et les ions chlorures.

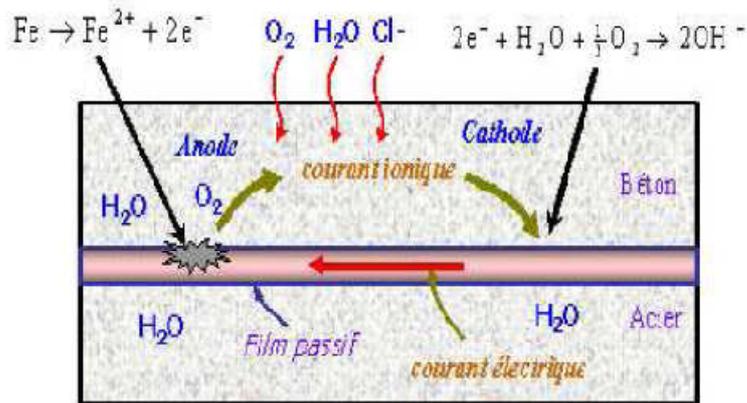


Figure II.4 : Processus de corrosion dans le béton armé [cité par TOU 2009].

II.4.1 Les étapes de la corrosion

La corrosion se fait en trois étapes :

II.4.1.1 La pénétration des ions chlorures

Les ions chlorures présents dans le béton peuvent venir de deux sources différentes. Soit au moment du gâchage : l'eau utilisée contient des chlorures ou parfois certains adjuvants. Soit de l'environnement extérieur : milieu marin ou sels de déverglaçage, qui diffusent dans le béton. Il existe des chlorures dans le béton sous deux formes: les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle ou des chlorures liés à des hydrates du ciment ou adsorbés sur les parois des pores. Les chlorures libres peuvent migrer à travers les pores du béton, sous l'effet de gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur.

Le transport de ces ions est lié à la porosité du béton. Elle décroît avec le rapport E/C et en fonction de la concentration en sels de la solution interstitielle.

II.4.1.2 La dépassivation :

L'immunité des armatures est assurée par une sorte de film passif, issu de la création à la surface des aciers noyés dans béton, d'une oxydation rapide formée par l'action de la chaux libérée par les silicates de calcium sur l'oxyde de fer.

Le processus de la corrosion induit par les ions chlorures, s'amorce après l'affranchissement du béton d'enrobage par ces derniers, et l'atteinte d'un seuil critique de concentration en chlorures qui dépassera suite à cet effet le film passif.

Les méthodes de détermination de ce seuil critique de concentration en chlorures sont diverses. Certains chercheurs ont exprimé cette phase à l'aide du rapport de la concentration en chlorures libres et celle des ions d'hydroxydes protecteurs (OH^-). Selon Hausmann (1976) le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ est approximatif de 0,6. En revanche, Raharinaivo (1986) montre que la limite est atteinte lorsqu'on a égalité des deux concentrations sauf et à contrario à Hausmann, cette théorie tient compte de la porosité ainsi que la distribution des tailles des pores. D'autres ont considéré que la qualité et la nature des produits d'oxydations à la surface de l'acier influencent fortement le seuil de concentration critique.

Enfin, il est difficile de préciser d'une manière crédible la concentration critique capable d'amorcer la corrosion des armatures. L'influence de différents facteurs comme la composition du béton, la teneur en C_3A , le rapport E/C, l'humidité relative, la température, la microstructure en contact avec l'acier et l'état de surface de l'acier sont autant de facteurs qui présentent une incidence sur ce paramètre.

En présence de trop d'ions chlorures dans le béton, on observe la corrosion des aciers (figure II.5). Ils modifient la morphologie de la couche passive en donnant des ions FeCl_3^- ou FeCl_2 :



qui consomme les ions OH^- présents



Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques. D'après les réactions précédentes, le processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlorures.

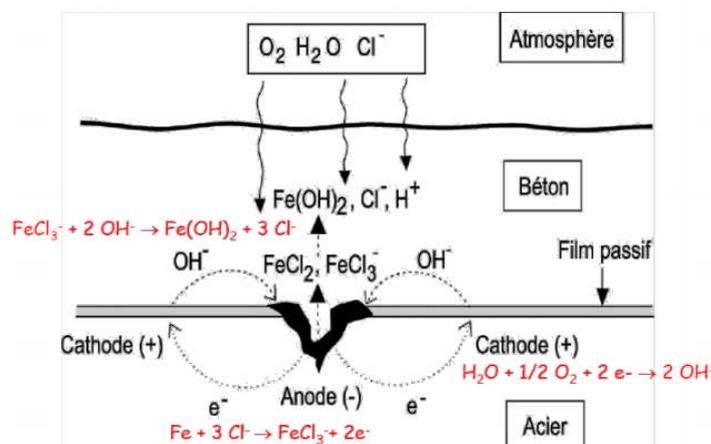


Figure II.5 : Processus électrochimique de corrosion par chlorures dans le béton armé [BAR 1992].

Les produits de corrosion occupent un volume plusieurs fois supérieur au volume initial de l'acier. Leur formation lorsqu'elle atteint un volume suffisant, peut alors entraîner une fissuration du béton (généralement, un faciès caractéristique est observé, parallèlement à la direction du lit d'armatures) puis son éclatement ou son feuillage. En termes de caractéristiques mécaniques, la corrosion crée une diminution de la section d'acier mais surtout une perte d'adhérence acier-béton.

II.4.1.3 L'amorçage et la propagation

La dégradation du béton armé comporte deux phases successives :

Phase d'incubation ou d'amorçage : correspond au changement lent du béton, lié à des modifications chimiques et physiques de l'enrobage du béton à l'échelle microscopique, elle s'arrête lorsque les produits formés par les réactions internes du ciment atteignent un volume critique qui fait gonfler le béton ou lorsque l'enrobage du béton ne protège plus les armatures.

Phase de propagation ou de développement : où la dégradation du matériau est visible. L'enrobage est complètement modifié, donc l'acier sera recouvert par des produits intermédiaires

D'un point de vue statique, un coefficient de variation de 30% est estimé [IZQ 2004] pour ce critère. Des lois de distribution ont été également proposées pour les concentrations limites en chlorures. En immersion, pour un béton CEM I d'un rapport E/C égale à 0,5, une loi normale de valeur moyenne 1,5% (chlorures totaux en masse de ciment) et de coefficient de variation 35% est présentée sur la figure II.7. Ces résultats ont été obtenus par simulation de Monte-Carlo sur une loi empirique identifiée entre le potentiel électrochimique des armatures et la concentration critique en chlorures totaux dans des mortiers [IZQ 2004].

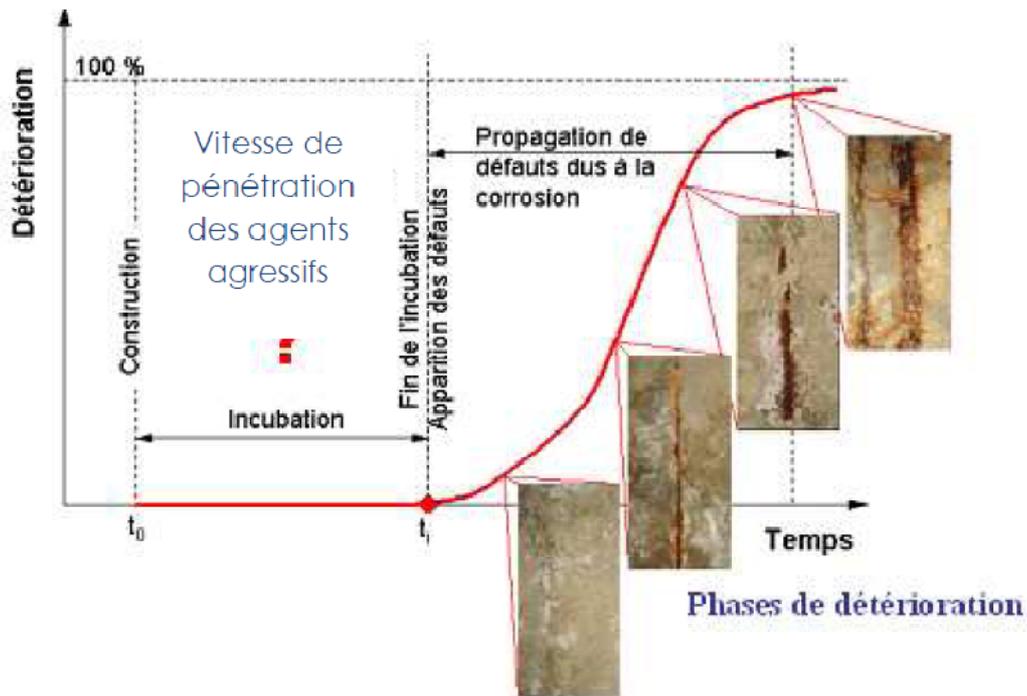


Figure II.6 : Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps [BAM 1987].

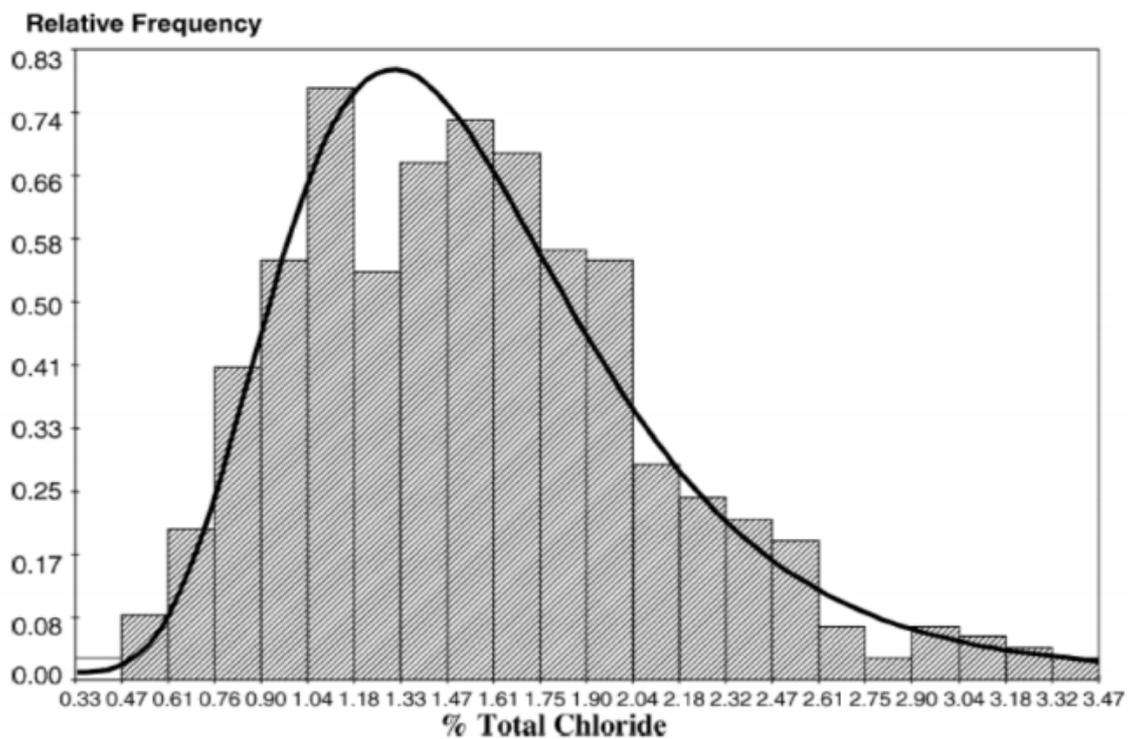


Figure II.7 : Loi de distribution de la concentration critique en chlorures totaux pour un béton CEM I, en immersion avec E/C = 0,5 [IZQ 2004].

II.5 MESURE EN DIFFUSION NATURELLE

Avant d'entamer la diffusion naturelle, on peut définir de façon qualitative le mouvement brownien comme étant le mouvement aléatoire, «perpétuel», dans les trois directions de l'espace, de particules se trouvant en suspension dans un fluide. Il trouve son origine dans les collisions des molécules du liquide, ce qui a pour conséquence visible le déplacement aléatoire de la particule (mouvement brownien). En ce qui concerne le déplacement des molécules, c'est l'agitation thermique qui en est responsable, chaque molécule collisionne avec une énergie cinétique égale à $3/2 k_b T$ [RUS 1989] répartie de façon égale entre les trois axes de translation (donc $1/2 k_b T$ le long d'un axe donné). Du mouvement brownien résulte la diffusion Brownienne dont les effets peuvent être perçus au niveau macroscopique puisqu'elle permet aux particules de rester dispersées et donc de ne pas s'agréger ou sédimenter sous certaines conditions. La seconde loi de Fick permet de déterminer la concentration d'une espèce en fonction du temps et de la position. Pour un cas unidimensionnel elle s'écrit [CAN 2009] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{II.11}$$

Où C représente la concentration de l'espèce en question, t le temps, x le déplacement et D le coefficient de diffusion. En terme de concentration, on peut dire que la diffusion brownienne se traduit par l'homogénéisation de la concentration des molécules. La solution de l'équation II.11 dépend des conditions aux limites imposées ainsi que du coefficient de diffusion dont l'ordre de grandeur pour des liquides ordinaires ayant des petites molécules, est de $1.10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Parmi les nombreuses études menées sur le mouvement brownien, ce sont les travaux d'Einstein en 1905 [HAW 2002] qui marquent le début d'une nouvelle façon de percevoir la matière en s'appuyant surtout sur la notion de mécanique statistique. Pour essayer de comprendre le mouvement aléatoire des particules, au début les scientifiques cherchent à caractériser le déplacement moyen $\langle x \rangle$ d'une seule particule, comme étant une fonction de probabilité $P(x,t)$ dépendante du temps et de l'espace. Pourtant on s'aperçoit que le déplacement moyen n'est pas le meilleur paramètre pour décrire la trajectoire d'une particule vu que la fonction de probabilité ou plutôt la courbe représentant la distribution normale associée, est symétrique, ce qui implique un déplacement moyen égal à zéro. Il est alors plus judicieux de moyenniser les distances parcourues. Ainsi, en prenant la racine de la moyenne du carré du déplacement, on trouve que le déplacement moyen d'une particule est proportionnel à la racine carrée du temps, où le coefficient de proportionnalité n'est autre que le coefficient de diffusion:

$$\langle x^2 \rangle = (2Dt) \quad \text{II.12}$$

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R} \quad \text{II.13}$$

Où η est la viscosité dynamique du fluide, K_b la constante de Boltzmann, et T la température absolue. L'équation II.12 est connue sous le nom de l'équation d'Einstein – Smoluchowski, tandis que l'équation II.13 est connue comme l'équation de Stokes – Einstein. Par la suite, divers travaux expérimentaux ont permis de valider la formule d'Einstein, en particulier une série d'expériences menées par Jean Perrin entre les années 1908-1911 [HAW 2002]. On notera que, grâce à ces expériences, Perrin a déterminé la valeur du nombre d'Avogadro.

II.5.1 Diffusion en régime stationnaire

Dans les bétons saturés, le principal mode de pénétration des chlorures est la diffusion à travers les pores qui contiennent la solution interstitielle. Dans le cas de la diffusion en régime stationnaire, le flux devient constant. Alors, on peut obtenir le coefficient de diffusion effectif en régime stationnaire D_e à partir de l'équation II.14 :

$$D_e = - \frac{J_d}{\frac{\partial c_f}{\partial x}} \quad \text{II.14}$$

L'essai consiste tout d'abord à saturer l'échantillon puis on le dispose entre deux compartiments de concentrations différentes en chlorures ; le plus souvent nulle dans le compartiment aval. Sous l'effet du gradient de concentration de part et d'autre de l'échantillon, les chlorures diffusent au travers de celui-ci d'amont vers l'aval. Cet essai est appelé essai de diffusion. En renouvelant régulièrement les solutions dans les compartiments, le gradient de concentration reste constant. Ce renouvellement nous permet de mesurer au cours du temps, le flux de chlorures ayant traversé l'échantillon.

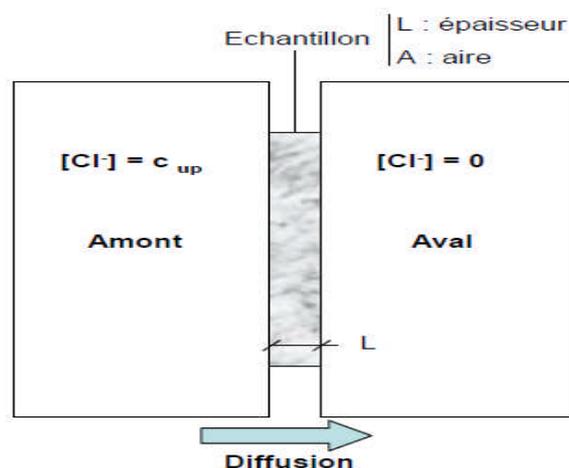


Figure II.8: Principe de cellule de diffusion [APP 2010].

Par différentes techniques expérimentales (la titration potentiométrique, l'absorption atomique, la chromatographie ionique), le flux de chlorures au travers de l'échantillon est mesuré. La technique la plus répandue est celle de la titration potentiométrique au nitrate d'argent.

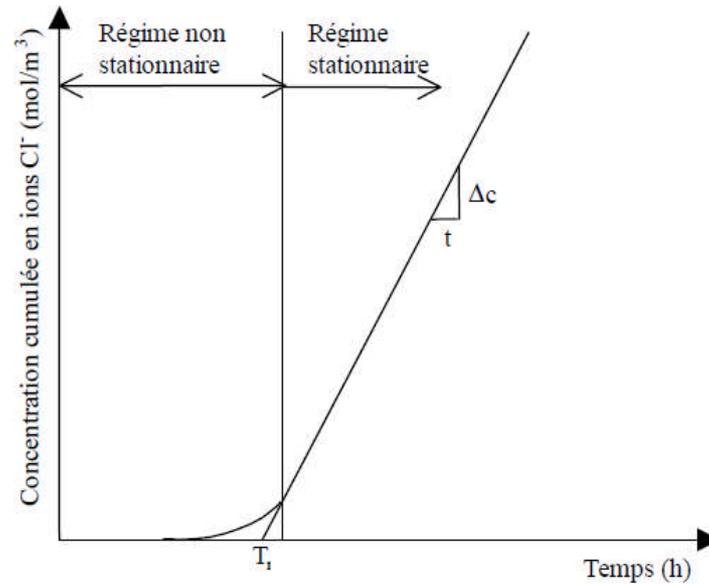


Figure II.9: Evolution du flux de chlorures en aval [DJE 2007].

W : la quantité cumulée de chlorures ayant pénétré dans le compartiment aval (mol).

A : la surface exposée de l'échantillon (m^2)

L : son épaisseur (m)

C_{up} : la concentration en chlorure à l'amont (mol/m^3).

Le régime permanent apparaît au bout d'un certain temps et se traduit par la partie linéaire de la courbe. Les mesures sont effectuées jusqu'à l'observation d'un régime stationnaire. Le gradient de concentration devient alors constant dans le liquide interstitiel. Le coefficient de diffusion effectif s'écrit à partir de la première loi de Fick :

$$D_e = \frac{L}{c_0} J_d \quad \text{II.15}$$

Avec : L et J_d sont respectivement l'épaisseur de l'échantillon et le flux de chlorures. Ce dernier n'est que la quantité d'ions chlorure traversant la section apparente du matériau pendant un intervalle de temps donné.

Avant d'atteindre le régime permanent, le temps passé est appelé le temps de retard. Sa formule est la suivante :

$$T_r = \frac{\alpha L^2}{6 D_e} \quad \text{II.16}$$

Avec : α , le facteur de retard qui dépend des isothermes d'interaction.

Le coefficient de diffusion est la pente de la partie linéaire de la courbe présentée sur la figure II.9. Il s'agit d'une simplification puisque l'expression du flux par la première loi de Fick est incomplète. Il faudrait connaître le champ électrique local créé par les espèces

ioniques en présence pour l'exprimer avec l'équation de Nernst-Planck. Les valeurs obtenues dépendent donc de la concentration C_{up} et du cation associé à Cl^- .

La durée de cet essai dépend de l'épaisseur de l'échantillon et des caractéristiques du béton comme le type de ciment (la capacité de fixation augmente la durée du régime transitoire), le rapport E/C, la taille des granulats. Cependant, le délai d'obtention du régime permanent est très long, plus d'un an pour un échantillon d'un béton ordinaire de 3 cm d'épaisseur.

II.5.2 Diffusion en régime non stationnaire

Pour diminuer la durée de l'essai de la diffusion, deux possibilités sont envisageables : évaluer le coefficient de diffusion en régime transitoire et/ou augmenter le gradient de concentration en augmentant C_{up} . Pour cela une éprouvette du béton est immergée dans une solution à forte concentration en Cl^- en l'exposant à la pénétration unidirectionnelle. La différence fondamentale avec l'essai précédent est que : au lieu d'étudier le flux de Cl^- , on détermine la concentration en Cl^- dans l'échantillon à un instant donné. Cet essai est appelé l'essai d'immersion, dont le principe est décrit sur la figure II.10

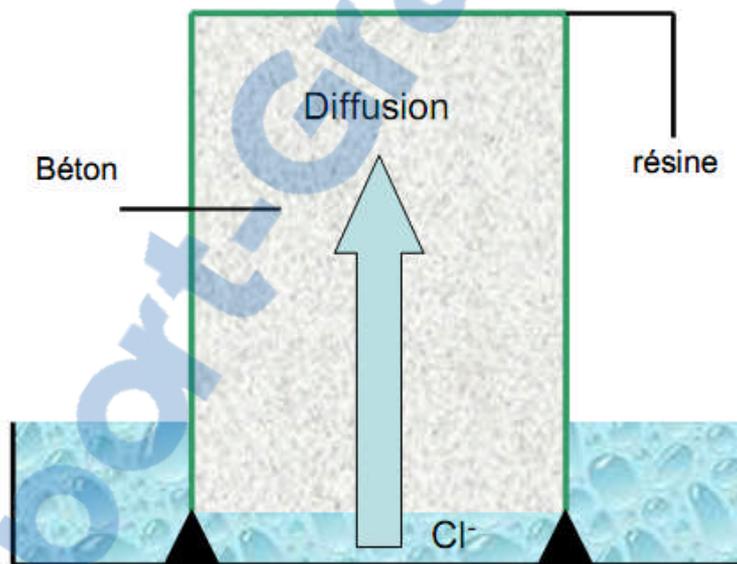


Figure II.10: Principe de l'essai d'immersion [APP 2010].

La surface accessible est exposée à une solution salée pour une durée déterminée. La méthode nordique NT Build 443 [NT BUILD 1995] recommande une immersion de 35 jours dans une solution de Cl^- de sodium à 165g /l, tandis que la procédure AASHTOO T 259 [NT BUILD 1999] prévoit une durée de 90 jours et une solution NaCl de 3% (30g/l). A la fin de la période d'exposition, le profil de concentration est déterminé comme indiqué sur la figure II.11. De la poudre de l'échantillon, à différentes profondeurs, est collectée par grignotage puis les Cl^- totaux sont mesurés par dosage titrimétrique de la solution.

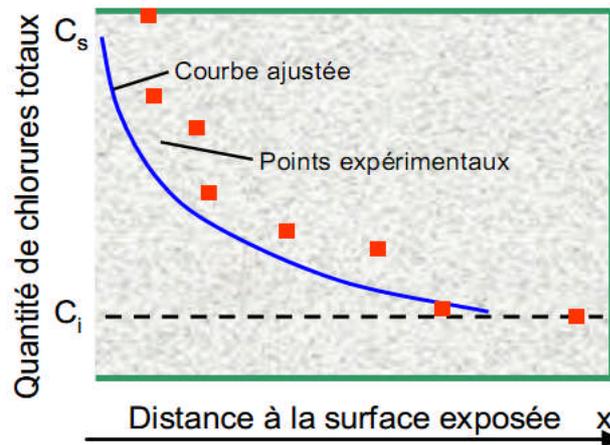


Figure II.11 Profil en chlorures dans le béton après immersion [APP 2010].

Les paramètres du profil expérimental sont déterminés par ajustement des points expérimentaux au profil théorique.

$$C(x, t) = C_i + (C_s - C_i) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a(t-t_{ex})}} \right) \quad \text{II.17}$$

L'équation est une solution de la seconde loi de Fick, elle caractérise une diffusion pure sans interaction chlorures/matrice. Le coefficient de diffusion D_a doit être déterminé à partir des concentrations en ions chlorures libres. Dans le cas où la concentration en chlorures libres n'a pas pu être déterminé, le calcul se fait à partir des chlorures totaux [HEN 2000].

Avec $C(x, t)$ la quantité de chlorures totaux (mol/kg de béton) au temps $t(s)$ et à l'abscisse $x(m)$, C_s la concentration en surface de l'échantillon (mol/kg de béton), C_i la concentration initiale dans l'échantillon (mol/kg de béton), D_a le coefficient de diffusion apparent (m^2/s), et t_{ex} la durée de l'immersion (s).

Donc le coefficient de diffusion mesuré n'est pas le même que dans l'essai précédent (coefficient de diffusion effectif D_e) puisqu'il prend en compte non seulement la microstructure du béton mais aussi la capacité de fixation des chlorures. De plus, le coefficient de diffusion apparent est considéré comme constant ce qui est vrai seulement si les matériaux sont homogènes, non évolutifs et l'isotherme de fixation linéaire [NT BUILD 1995].

L'avantage principal de cet essai est d'être une bonne simulation des conditions d'exposition réelles avec une durée d'essai acceptable. Cependant, la procédure d'obtention du profil en chlorures par grignotage et dosages chimiques est longue et fastidieuse.

II.6 MESURE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

Le processus de diffusion des chlorures est un processus lent dont l'essai de diffusion et d'immersion ne sont pas satisfaisants pour un béton au jeune âge ou encore en cas de besoin de résultats rapides. Des essais de migrations ont été développés afin d'accélérer le transfert des chlorures.

II.6.1 Migration en régime stationnaire

Le principe de l'essai est le même que pour la cellule de diffusion, avec la mise en place d'électrodes fixées sur les deux faces de la cellule et reliées à un générateur de tension. L'échantillon du béton saturé est placé entre les deux compartiments amont contenant la solution salée (KOH+NaOH+NaCl) et la cathode, et aval contenant (KOH+NaOH) et l'anode. Sous l'effet du gradient de concentration et du champ électrique, les chlorures migrent de la cathode vers l'anode.

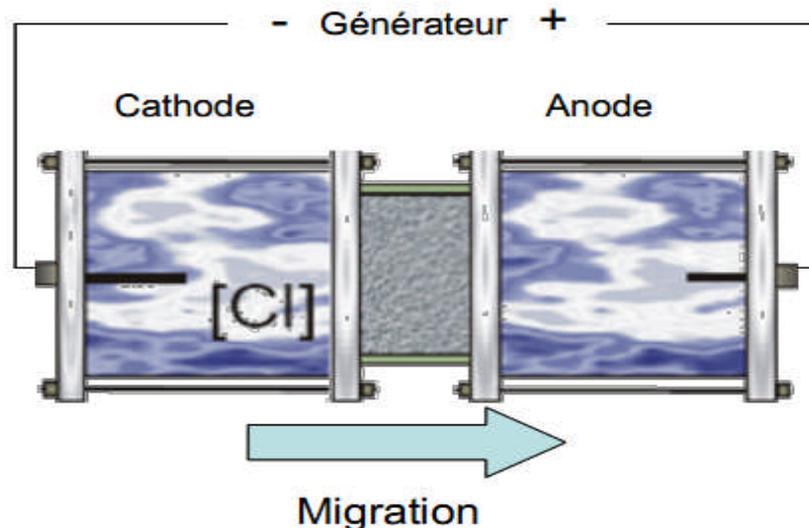


Figure II.12: Principe de la cellule de migration [APP 2010].

Dans ce type d'essai, le générateur est réglé toujours pour obtenir un champ électrique de 12V entre les deux faces de l'échantillon. Cette valeur est suffisante pour obtenir une bonne accélération du mouvement des chlorures. Mais n'est pas trop élevée afin d'éviter toute augmentation de la température (effet de joule), et la perturbation au niveau des cathodes, notamment la formation des hypochlorites [PRI 1999]. L'exploitation se fait aussi en régime stationnaire.

Le dosage régulier du compartiment aval, les quantités de chlorures obtenues ayant le même type que ceux de la figure II.9. Mais la durée est beaucoup plus courte puisque le régime devient permanent au bout de quelques jours. Lorsqu'on atteint ce régime c'est-à-dire le flux devient constant, on peut donc déterminer le coefficient de diffusion à partir de la relation Nernst-Planck. On considère que le potentiel électrique local n'est dû qu'à la différence de potentiel appliquée à l'échantillon, le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D_e = \frac{R.T}{F.U} \frac{L}{C_{up}} J_e \quad \text{II.18}$$

Où J_e est le flux effectif en régime stationnaire mesuré dans le compartiment aval ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$), D_e le coefficient de diffusion effectif (m^2/s), C_{up} la concentration en chlorure en amont (mol/m^3), F la constante de Faraday (96500 J/V.mol), T la température (K), U la différence de potentiel entre les deux surfaces de l'éprouvette (V), et L son épaisseur (m).

On peut aussi suivre l'appauvrissement en chlorures dans le compartiment amont. L'avantage de cette méthode est de réduire encore plus la durée de l'essai puisque le régime permanent est atteint plus rapidement dans le compartiment amont, et de rendre possible la mesure du coefficient de diffusion sur les bétons déjà contaminés par les chlorures. Les deux compartiments de la cellule ne sont pas renouvelés au cours de l'essai.

Andrade [BAR 1992] a proposé de suivre l'augmentation de la concentration en ions chlorure dans le compartiment aval. La concentration est déterminée par titration potentiométrique au nitrate d'argent à 0,01 M. Au cours de l'essai, les deux compartiments de la cellule sont renouvelés régulièrement. Cette méthode est la plus utilisée.

II.6.2 Migration en régime non stationnaire

Cet essai est plus rapide puisqu'il combine à la fois l'utilisation d'un champ électrique et l'exploitation en régime non permanent. L'avantage est de fournir un résultat au bout de 24 heures. On met en place une éprouvette de béton. Donc les chlorures se déplacent par migration de la cathode à l'anode sous l'influence du champ électrique créé.

Pendant le régime transitoire, les chlorures traversant l'échantillon en formant un front avancent à vitesse constante puis le régime permanent est atteint lorsque la concentration en chlorures devient constante dans l'échantillon. La figure II.13 illustre le profil de concentration en chlorures dans l'échantillon pendant l'essai de migration. L'essai a été développé par Tang et Nilsson [TAN 1993] et fait l'objet de la norme NT Build 492 [NT Build 1992].

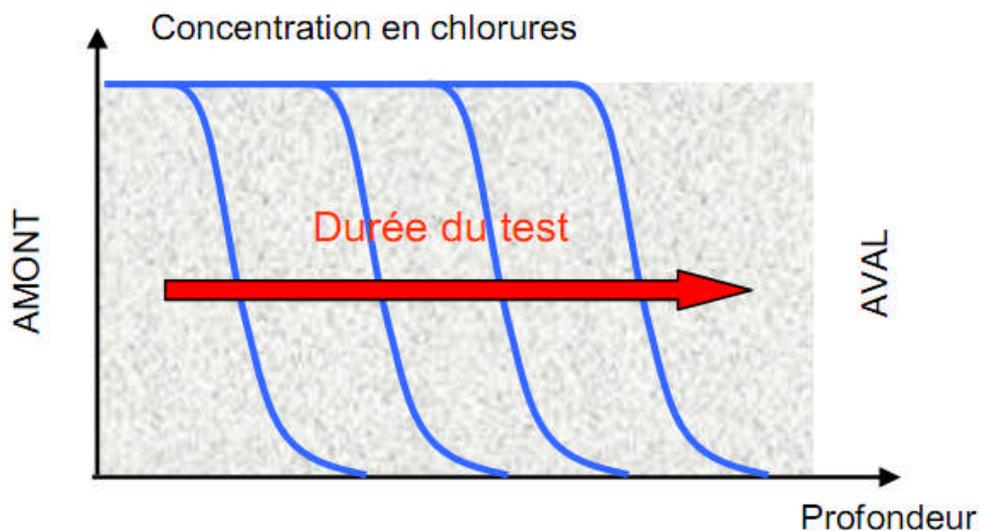


Figure II.13: Front d'avancement des chlorures en migration [APP 2010].

L'essai est réalisé sur un échantillon de 5 cm d'épaisseur, contenant une surface extérieure recouverte d'une bande scellante de 15 cm de largeur. Cette dernière doit dépasser 10 cm de part et d'autre de l'éprouvette pour retenir 150 ml de solution d'eau saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'éprouvette scellée est d'abord immergée dans une solution contenant 3% de NaCl et saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La pénétration des chlorures dans l'éprouvette est accélérée par une différence de potentiel de 30V.

A la fin de l'essai, l'échantillon est rompu par fendage. On mesure la profondeur de pénétration par un révélateur coloré : le nitrate d'argent.

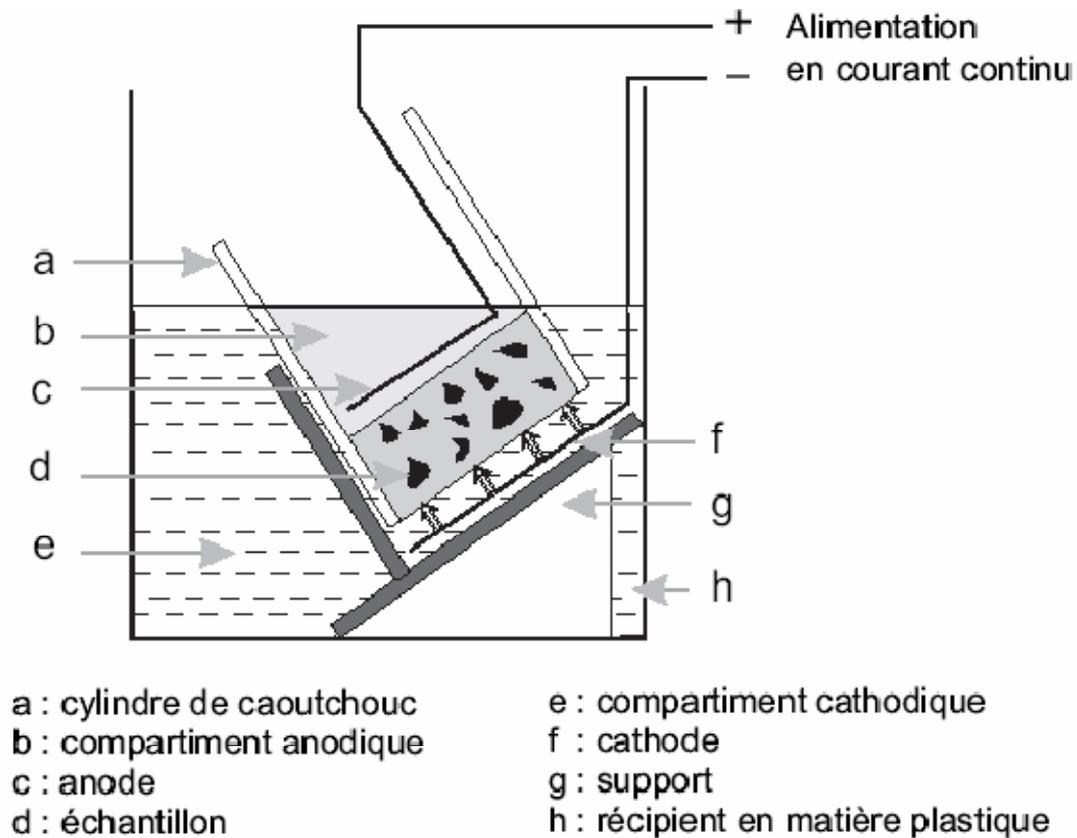


Figure II.14 : Schéma de principe de la méthode CTH NT BUILB 492 [TAN 1999].

Donc le coefficient de migration apparent D_a est calculé par l'équation suivante :

$$D_a = \frac{RTL}{z_{Cl^-} FU} \left(\frac{x_d - \alpha x_d^{0,5}}{t} \right) \quad \text{II.19}$$

Où x_d est la profondeur de la pénétration limite des chlorures et α est une constante de l'essai.

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RTL}{z_{Cl^-} FU}} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad \text{II.20}$$

II.7 DEFINITION DE D_{app} et D_{eff}

Le coefficient de diffusion effectif est obtenu en affectant le coefficient de diffusion moléculaire des chlorures dans la solution interstitielle du matériau, supposé infiniment diluée D_{Cl} d'un paramètre Q appelé diffusibilité ; l'inverse de la diffusibilité étant le facteur de formation :

$$D_{\text{eff}} = QD_{\text{Cl}} \quad \text{II.21}$$

La diffusibilité Q représente la synthèse de tous les paramètres qui influent sur le transfert des ions chlorures dans le matériau cimentaire. Ces paramètres sont de deux types : la géométrie de la structure poreuse et les interactions chimiques et électrochimiques qui se produisent à l'interface parois pores/solution interstitielle [GDB 2007]. Dans la majorité des cas c'est la géométrie des pores qui est prise en compte à travers la porosité (P), la tortuosité (τ) et la connectivité (δ) pour déterminer la diffusibilité [VAN 1981].

$$Q = P\delta/\tau \quad \text{II.22}$$

Et si on prend en considération les interactions chimiques entre les chlorures et la matrice cimentaire, le coefficient de diffusion devient apparent sous forme de [BAR 2006] :

$$Q_{\text{app}} = \frac{D_{\text{eff}}}{p + \rho \frac{dC_b}{dC_f}} \quad \text{II.23}$$

Avec :

ρ : masse volumique de la phase solide ;

C_f : concentration en chlorures libres ;

C_b : concentration en chlorures liés.

II.7.1 Méthodes de détermination de D_{eff} en régime stationnaire

➤ Mesure du flux de chlorures à l'aval :

Dans l'hypothèse où la convection est négligée, le transfert des ions chlorures en régime stationnaire est régi par l'équation traduisant le couplage migration+diffusion [GDB 2007] :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - V \frac{\partial C}{\partial X} = 0 \quad \text{II.24}$$

Avec :

$$V = \frac{Z_{\text{Cl}} F D U}{RT} \frac{U}{L} \quad \text{II.25}$$

La solution de l'équation II.24 s'écrit [AMI 1997] :

$$\frac{\bar{C}(x)}{C_0} = \frac{e^{\frac{V}{2D}x} \text{sh}\left[\frac{V}{2D}(L-x)\right]}{\text{sh}\left(\frac{V}{2D}L\right)} \quad \text{II.26}$$

Le flux de chlorures à travers l'échantillon s'écrit :

$$J = -D \frac{dC}{dx} + VC \quad \text{II.27}$$

La combinaison des équations II.26 et II.27 donne l'expression du coefficient de diffusion

$$D_{aval} = \frac{RT}{z_{Cl^-} F} \frac{U}{L} \frac{J_{aval}}{C_{amont}} \left(1 - e^{-\frac{z_F U_e}{RT}}\right) \quad \text{II.28}$$

Notons que le coefficient de diffusion donné par II.28 est la solution exacte. Si le champ électrique est suffisamment important pour pouvoir négliger la partie diffusion au profit de la migration, on retrouve la formule approchée proposée par Andrade [AND 1993] :

$$D = \frac{RT}{z_{Cl^-} F} \frac{L}{U_e} \frac{J_{aval}}{C_{amont}} \quad \text{II.29}$$

➤ **Mesure du flux de chlorures à l'amont :**

C'est une démarche qui consiste à suivre l'évolution du flux de chlorures dans le compartiment amont, le coefficient de diffusion est donné par l'équation II.29 en remplaçant J_{aval} par J_{amont} [GDB 2007].

II.7.2 Méthodes de détermination de D_{eff} en régime transitoire

La théorie pour l'exploitation du résultat est un peu plus complexe, elle contient un certain nombre d'hypothèses. Rappelons l'équation de conservation des chlorures dans le béton saturé à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif, où P , ρ_d , c et C_b sont respectivement la porosité ouverte, la masse volumique sèche (kg/m^3), la concentration en chlorures libres (mol/m^3) et la quantité de chlorures fixés (mol/kg de matériau sec) :

$$\frac{\partial(\rho_d c_b)}{\partial t} + \frac{\partial(Pc)}{\partial t} = -\frac{\partial J_e}{\partial x} \quad \text{II.30}$$

Le flux de chlorures J_e ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$) s'exprime par la relation de Nernst-Planck :

$$J_{Cl^-} = -D_e \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{z_{Cl^-} F}{RT} c \frac{\partial \phi}{\partial x} + c \frac{\partial \ln y_{Cl^-}}{\partial x} \right) \quad \text{II.31}$$

Avec z_{Cl^-} et y_{Cl^-} la valence et le coefficient d'activité chimique des ions chlorures et ϕ le potentiel électrique. On considère que les réactions chimiques et les chlorures fixés sont négligées, ce qui se justifie par le fait que le champ électrique rend la vitesse de transport des chlorures très rapide et diminue l'influence de ces réactions, donc il n'y a plus d'évolution de la microstructure et par conséquent la porosité reste constante.

Par l'hypothèse du champ électrique est suffisamment fort, l'activité chimique et le couplage électrochimique entre les ions soient négligés. Cette simplification nous permet de prendre en compte une variation linéaire du potentiel électrique de telle sorte que son gradient soit constant :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta \phi_{ext}}{L} = -\frac{U}{L} = -E_{ext} = cste \quad \text{II.32}$$

Où U est la tension appliquée dans l'échantillon (V), L l'épaisseur du béton (m) et E_{ext} le champ électrique local correspondant (V/m). L'équation II.31 devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{z_{Cl^-} F E_{ext}}{RT} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{II.33}$$

Où D_{app} est le coefficient de diffusion apparent (m^2/s) obtenu en migration et régime transitoire, égale à $\frac{D_e}{p}$. En négligeant le flux diffusif, l'équation II.33 se résoud simplement et s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \left(\frac{F E_{ext}}{RT} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{II.34}$$

La solution de l'équation II.34 est alors la suivante :

$$D_{app} = \frac{RT}{F E_{ext}} \cdot \frac{x_f}{t} \quad \text{II.35}$$

Où $x_f(m)$ est l'abscisse du point d'inflexion du front de chlorures en migration après un essai de durée $t(s)$. La profondeur de pénétration, ou position du front de chlorures que l'on mesure, notée x_d est égale à x_f si l'on est en migration pure puisque le front théorique est vertical. Or le profil expérimental obtenu, si la diffusion n'est pas négligée, est présenté sur la figure II.15 :

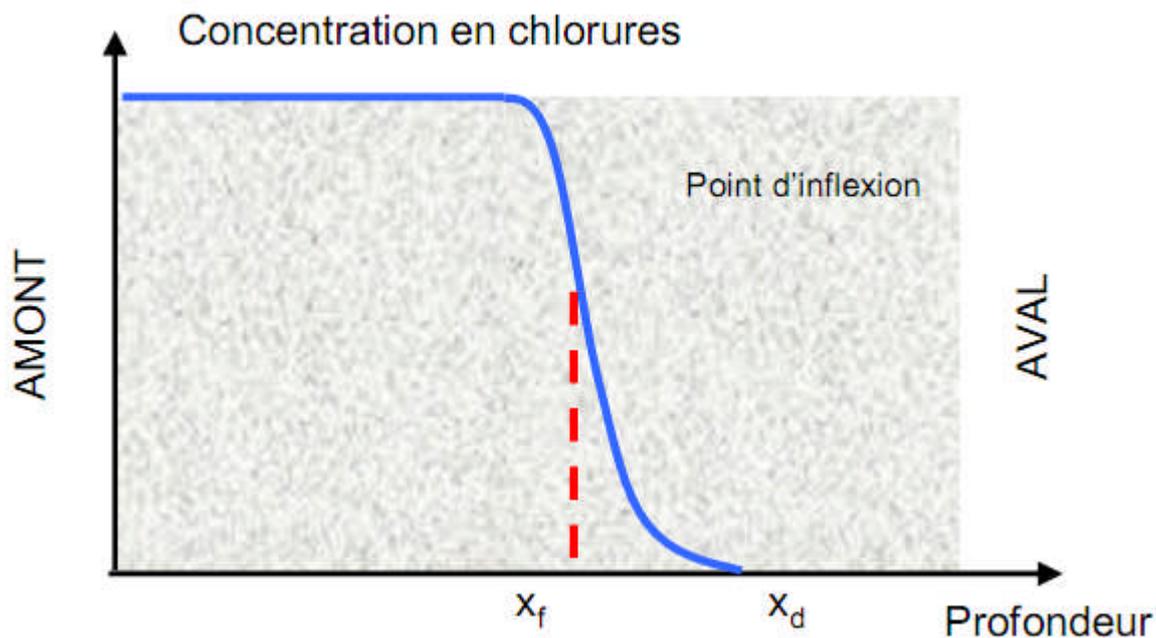


Figure II.15 : Illustration du point d'inflexion du front de chlorures [APP 2010].

Tang et Nilsson ont proposé un terme correctif empirique, obtenu par ajustement numérique pour prendre en compte ces écarts :

$$x_f = x_d - 1,061x_d^{0,586} \quad \text{II.36}$$

Pour une analyse complète, où le terme diffusif est négligé [30], la solution analytique à l'équation II.33 est :

$$c = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{z_{Cl^-} FE_{ext} \sqrt{Dt}}{2RT} \right) + e^{\left(\frac{z_{Cl^-} FE_{ext} x}{RT} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{z_{Cl^-} FE_{ext} \sqrt{Dt}}{2RT} \right) \right] \quad \text{II.37}$$

Lorsque le champ électrique local E_{ext} et la profondeur de pénétration x_d sont suffisamment grands (600 V/m) le deuxième terme de l'équation II.37 tend vers 0 et l'expression au point x_d devient :

$$c_d = \frac{c_0}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x_d}{2\sqrt{Dt}} - \frac{z_{Cl^-} FE_{ext} \sqrt{Dt}}{2RT} \right) \right) \quad \text{II.38}$$

Ou encore

$$\frac{x_d}{2\sqrt{Dt}} - \frac{z_{Cl^-} FE_{ext} \sqrt{Dt}}{2RT} = \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad \text{II.39}$$

Où C_d est la concentration correspondant à la mesure de x_d par le révélateur coloré. La valeur de C_d est très faible ; mais on ne peut pas faire l'hypothèse $C_d=0$ à ce niveau là puisque l'équation II.31 ne permet pas de conclure comme $\operatorname{erfc}^{-1}(1) \rightarrow \infty$. Posons alors deux constantes $\alpha = \frac{z_{Cl^-} FE_{ext}}{RT}$ et $\xi = \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right)$, donc l'équation II.39 s'écrit :

$$(\sqrt{D})^2 + \frac{2\xi}{a\sqrt{t}} \sqrt{D} - \frac{x_d}{at} = 0 \quad \text{II.40}$$

La seule solution positive de cette équation du second degré :

$$D = \frac{1}{at} \left(\frac{2\xi^2}{a} + x_d - \frac{2\xi}{\sqrt{a}} \sqrt{\frac{\xi^2}{a} + x_d} \right) \quad \text{II.41}$$

Après la titration des chlorures par nitrate d'argent, la concentration en chlorures libres $c_d \approx 0.07M$ est proposée. De ce fait, et dans les conditions de la procédure NT Build 492 ($T=295K$, $U=30V$, $L=0.05m$, $c_0=2M$), le paramètre a vaut $23600m^{-1}$ et ξ a une valeur de 1.28. a étant largement supérieur à ξ^2 , on peut donc écrire :

$$D = \frac{1}{at} \left(x_d - \frac{2\xi}{\sqrt{a}} \sqrt{x_d} \right) \quad \text{II.42}$$

L'équation II.42 peut être mise sous la forme :

$$D_{app} = \frac{RTL}{z_{Cl^-} FU} \left(\frac{x_d - \alpha x_d^{0.5}}{t} \right) \quad \text{II.43}$$

Où, α est une constante de l'essai,

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RTL}{z_{Cl} - FU}} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad \text{II.44}$$

La forme finale de l'équation II.43 est utilisée dans la norme NT Build 492 pour évaluer, en migration, le coefficient de diffusion apparent en régime transitoire.

II.8 CLASSIFICATION DES BETONS

En juillet 2004, l'AFGC a publié un document sur la maîtrise de la durabilité des ouvrages [AFG 2004]. Dans ce document, on trouve un tableau qui donne une récapitulation des caractéristiques de la durabilité d'un béton, et une idée sur le classement des bétons selon ses caractéristiques. La classification est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Tableau récapitulatif des caractéristiques de la durabilité [AFGC 2004].

Durabilité		CLASSES				
		TRES FAIBLE	FAIBLE	MOYENNE	ELEVEE	TRES ELEVEE
G	Porosité accessible à l'eau (%) P	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
S	Porosité mesurée par intrusion de mercure (%) P_{Hg}		13 à 16	9 à 13	6 à 9	3 à 6
S	Résistivité électrique ($\Omega \cdot m$) ρ	< 50	50 à 100	100 à 250	250 à 1000	> 1000
G	Coefficient de diffusion effectif des chlorures D_e ($10^{-12} m^2/s$)	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
G	Coefficient de diffusion apparent des chlorures-essai migration- D_a ($10^{-12} m^2/s$)	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
G	Coefficient de diffusion apparent des chlorures -essai diffusion- ($10^{-12} m^2/s$)				< 5	
G	Perméabilité apparente aux gaz ($10^{-18} m^2$) K_{gaz}	> 1000	300 à 1000	100 à 300	10 à 100	< 10
G	Perméabilité à l'eau liquide ($10^{-18} m^2$) K_{eau}	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01

II.9 TECHNIQUES DE REPARATION DES OUVRAGES DEGRADEES EN BETON ARME

On s'intéresse aux quatre méthodes de réparation suivantes :

- Projection par voie sèche.
- Projection par voie humide.
- Projection manuelle de mortier.
- Béton coffré.

II.9.1 Projection par voie sèche

Cette technique utilise un matériau qui est le LANKOGUNITE 765, de granulométrie 0,8 mm et de résistance mécanique à la compression à 28 jours de 55 MPa. Il est conditionné en sac de 25kg.

Le matériel utilisé pour la réparation est un compresseur et une machine à béton projeté à barillet. La machine a besoin de deux opérateurs, un à la lance et l'autre à la machine, un pour la manutention des sacs ainsi qu'un chef chantier pour le contrôle de l'exécution.

La projection doit se faire à une distance de 0,60 à 1,20 m d'une manière lente et perpendiculaire à la surface afin d'éviter tout rebond de la matière.

A la fin de la projection, on vérifie que tous les aciers sont recouverts, pour assurer un bon enrobage.



Figure II.16 : Projection par voie sèche [1].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Le produit n'est pas coûteux - Prêt à l'emploi - Un nombre limité d'ouvriers - Une bonne compacité puisque la force d'impact est grande - Grand diamètre de tuyaux à cause du matériau sec 	<ul style="list-style-type: none"> - Aspect final irrégulier - Condition de travail pénible - Formation spécifique du projecteur - Perte par rebond de 30% - Matériel peu courant

II.9.2 Projection par voie humide

Cette technique utilise un matériau qui est le LANKOREP 735 d'une granulométrie 0,2 mm et résistance à la compression à 28 jours de 55MPa. Il est conditionné en sac de 25kg.

Pour la réparation, on a besoin d'une machine à béton projeté. Trois opérateurs de projection un à la lance et deux à la machine : un pour la manutention des sacs ainsi qu'un chef du chantier pour le contrôle.

La machine à projeter effectue automatiquement le mélange eau-produit suivant le réglage à prédéfinir. Le taux de mouillage est de 3.5l pour un sac de 25kg de produit.

La projection par voie humide se fait à une distance plus courte, 20cm du support, elle s'effectue en une ou plusieurs passes de 5cm d'épaisseur.

On doit contrôler aussi que tous les aciers sont recouverts pour respecter le critère d'enrobage.



Figure II.17 : Projection par voie humide [2].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Bonne quantité du support (aspect final satisfaisant) - Très peu de pertes à la projection. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation compliquée par le dosage en eau - Problème de prise rapide et de colmatage dans les tuyaux - Peu de puissance d'impact et passes limitées - Coût élevé du produit - Ouvriers nombreux - Nettoyage régulier et précis du matériel - Sensibilité du retrait

II.9.3 Projection manuelle du mortier

Cette technique utilise le même produit que celui de la projection par voie humide. Elle nécessite la présence de deux maçons qualifiés pour la projection et un manœuvre pour la fabrication du mortier. Et aussi un chef de chantier pour le contrôle.

Le dosage est le même que pour la précédente technique de projection (3.5l d'eau pour 25kg de produit). La réparation manuelle s'effectue sous forme de plusieurs couches sans lisser le produit avant la réalisation de la dernière couche afin d'assurer une bonne adhérence entre les couches.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Aspect final satisfaisant - Très peu de perte - Nombre limité de personnel - Meilleur pour les petites surfaces 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation compliqué par le dosage en eau - Peu de compacité puisque la force de projection est faible - Rendement limité - Epaisseur de passes limitée à 5 cm - Coût du produit élevé - Sensibilité au retrait - Main d'œuvre qualifiée

II.9.4 Béton coffré

Cette technique consiste en la mise en place du béton dans un coffrage. Elle utilise un produit désigné sous le nom de Technia S102 prêt à l'emploi, conditionné en sac de 35kg.

Le mélange se fait en respectant la fiche technique avec un taux de mouillage d'eau/produit de 7%. Le matériau a un comportement similaire à un béton auto plaçant, pour cela on doit effectuer une densification à l'aide d'une aiguille vibrante.

Le matériel nécessaire pour cette réparation est une bétonnière pour faire le mélange et des coffrages. Pour la main d'œuvre, on a besoin d'un maçon qualifié pour réaliser le coffrage et deux manœuvres pour le mélange. L'aspect final extérieur est celui du béton coffré classique.



Figure II.18 : Projection par béton coffré [GRO 2001].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Cout du produit réduit - Matériel et Main d'œuvre classique - Aspect final satisfaisant 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement limité pour cause de manutention du coffrage - Maintien et manipulation des coffrages

II.10 CONCLUSION

Un nombre important d'ouvrages en béton armé ont été construits dans des milieux et des environnements marins dans le cadre d'opérations de développement industriel ou touristique. Ces environnements salins ne sont pas des milieux où les ouvrages en béton accusent des pathologies souvent graves dans le temps. En effet, les agents agressifs pénétrant dans le béton d'enrobage corrodent les armatures et créent la rouille, dont le volume augmente provoquant l'éclatement du béton.

Parmi les indicateurs de durabilité, on s'est intéressé surtout à la porosité accessible à l'eau, à la diffusion des chlorures ainsi qu'à la migration des ions chlorures sous champ électrique.

La diffusion des chlorures se fait en deux phases : un régime non stationnaire ou o , parle du temps de retard et du coefficient de diffusion apparent, et un régime stationnaire qui se traduit par la partie linéaire de la courbe. Sa pente nous permet de calculer le coefficient de diffusion effectif.

Pour bien comprendre l'essai de diffusion et les méthodes de détermination du coefficient de diffusion, on s'intéresse dans le chapitre suivant à la diffusion ainsi qu'aux deux lois de Fick et de Nernst-Planck.

III.1 INTRODUCTION

L'estimation des propriétés de transport dans les bétons par la mesure d'un transfert de masse est nécessaire dans le but d'évaluer la durabilité des ouvrages en béton armé. Les lois régissant le transport de la matière et notamment celle visant la pénétration des chlorures en l'occurrence, permettent d'en définir un paramètre fondamental caractérisant la diffusivité à travers le matériau étudié. En outre, beaucoup de méthodes et expériences peuvent élucider le comportement des matériaux cimentaires vis-à-vis des espèces agressives telles que les chlorures.

Dans ce chapitre, on met en exergue les lois qui tiennent compte de cette problématique, notamment : les lois de FICK et de NERNST-PLANCK.

III.2 LES LOIS DE TRANSPORT AU SEIN DU BÉTON

Souvent les matériaux cimentaires pour lesquels l'épaisseur peut être réduite tout en conservant une bonne représentativité du matériau, on se sert de la méthode (V.E.R) qui est le volume minimum à prendre en considération pour que, une fois appliquée la théorie d'homogénéisation, le résultat obtenu soit représentatif du comportement macroscopique du milieu hétérogène.

Le transport a lieu au niveau poral ; cela dit à l'échelle microscopique. Un passage à l'échelle macroscopique est recherché en extrapolant convenablement les diverses grandeurs microscopiques sur un volume bien défini afin d'avoir la grandeur macroscopique adéquate pour expliquer mathématiquement le phénomène (voir figure III.1) :

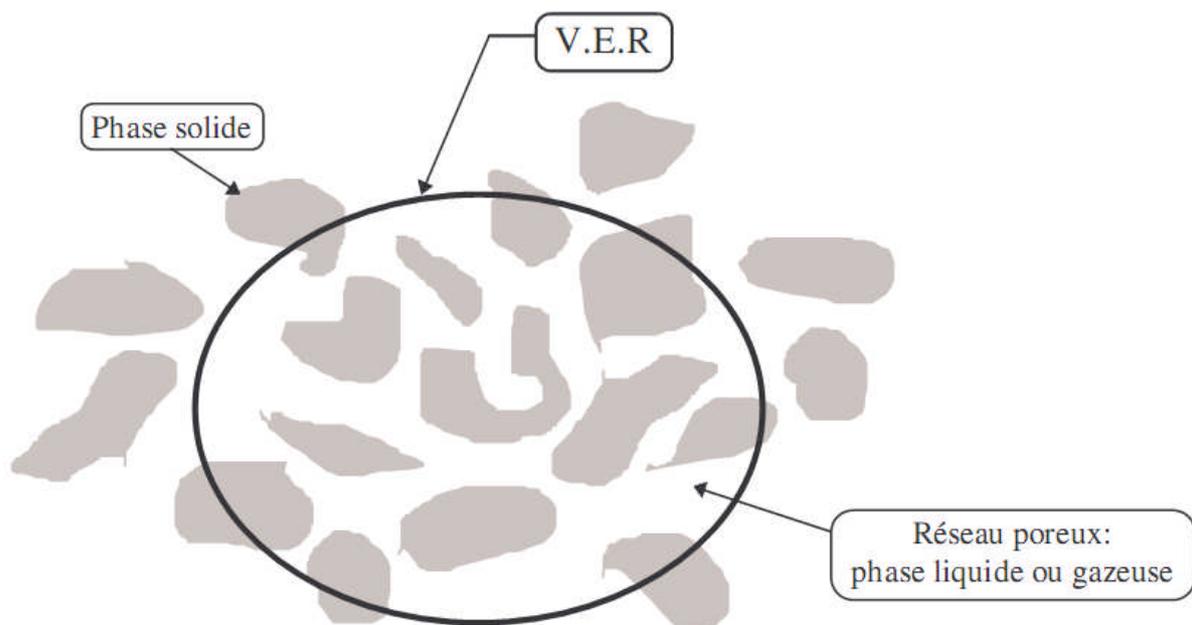


Figure III.1 : Représentation d'un volume élémentaire du béton [KHE 2008].

En zoomant encore plus le volume élémentaire on s'aperçoit et en détail les moindres phases de transport dans ce dernier. Comme le montre la figure III.2:

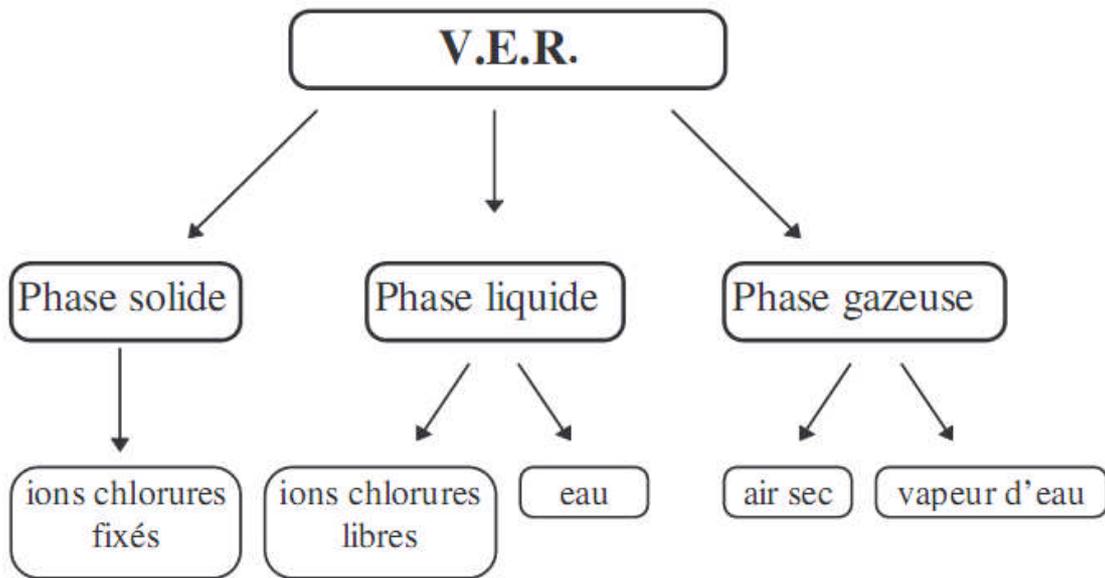


Figure III.2 : Différentes phases de transport au niveau du volume élémentaire [KHE 2008].

III.2.1 Description phénoménologique de la pénétration des chlorures

Les phénomènes de transport diffèrent selon les conditions d'exposition de l'ouvrage étudié ou à ausculter comme représenté dans la figure III.3 :

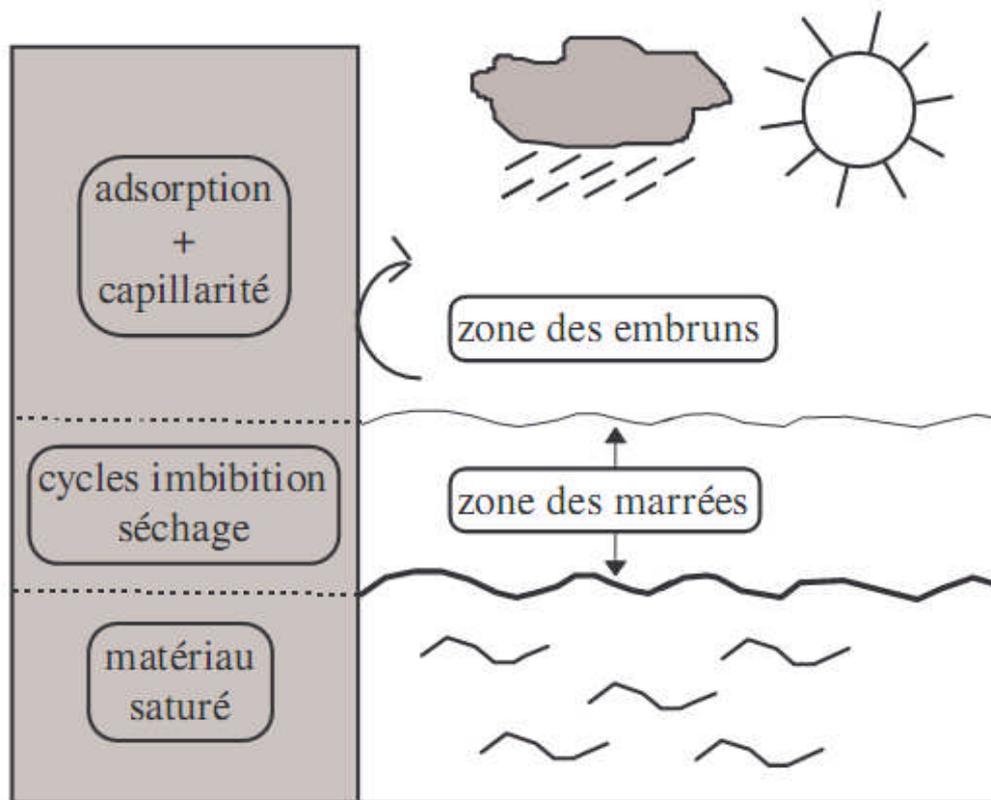


Figure III.3 : Conditions d'exposition au milieu marin [KHE 2008].

Et on y trouve principalement les modes de transport décrits succinctement ci-dessous :

L'Adsorption

Est un phénomène de surface, réversible, durant le quel les molécules d'un fluide se fixent sur les surfaces solides d'un adsorbant. L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible. Le phénomène d'absorption est parfois répertorié sous le terme de sorption.

La convection

Mouvement vertical généré par des forces ascensionnelles dues à l'instabilité statique, généralement provoqué par un refroidissement à proximité de la surface ou par un accroissement de la salinité dans le cas d'un océan ou par un réchauffement à proximité de la surface dans le cas de l'atmosphère. A l'endroit où se produit la convection, l'échelle horizontale est presque la même que l'échelle verticale, par opposition au contraste prononcé existant entre ces échelles dans la circulation générale. Le transfert de masse vertical net est généralement très inférieur à l'échange vers le haut et vers le bas.

L'advection

Déplacement des propriétés d'une masse d'eau ou d'air (température, traceurs chimiques, etc.) par suite du mouvement du fluide. Pour ce qui est de la distinction entre advection et convection, le premier terme se réfère aux mouvements de grande amplitude, généralement horizontaux, de l'atmosphère ou de l'océan, alors que la convection se rapporte à des mouvements généralement verticaux, induits localement.

La diffusion

Est un phénomène irréversible, et un transport spontané de la matière suite à une agitation thermique, qui tend à uniformiser la distribution, donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes.

III.2.1.1 Les transports de chaque zone d'exposition

La zone des embruns salins

Dans cette zone, le matériau adsorbe l'humidité par condensation capillaire et par capillarité. Le sel présent dans le matériau vient de la zone exposée aux marées. Il s'est propagé par diffusion. Ce sel présent dans le réseau poreux va modifier les équilibres liquide/vapeur existant au sein du matériau [BON 1999] cité par [KHE 2008].

La zone des marées

Dans ce cas de figure, l'aspect fluctuant des marées complique le transfert des chlorures. Lors de la marée montante (mouillage) le matériau partiellement sec subit une imbibition. Le mouvement des ions chlorures se décompose en deux phénomènes physiques:

- le mouvement dû au gradient de concentration en ions chlorure (diffusion liée à la loi de Fick)
- le mouvement dû au mouvement du liquide interstitiel (animé d'une vitesse) dans le milieu poreux.

Plusieurs auteurs dont Nielsen [NIE 1991] néglige la diffusion dans le transport des ions chlorures lors d'une imbibition. Cette hypothèse au vu des vitesses de propagation, semble satisfaisante.

Dans le cas où cette marée est descendante (séchage) le phénomène est d'autant plus complexe. Les chlorures se propagent par diffusion ou convection si la continuité de la phase liquide est assurée. Or dans le cas du séchage, le mouvement de l'eau se fait d'abord sous forme liquide puis à une certaine teneur en eau la phase liquide n'est plus continue et alors le transfert se fait sous forme de vapeur. On peut constater une limite en teneur en humidité pour laquelle il n'y a plus de continuité de la phase liquide. Le mouvement des ions chlorures par convection et diffusion n'est alors plus possible. Cette limite en humidité relative est autour de 75-80% dans le cas de l'eau pure [BUE 1995] cité par [KHE 2008].

La zone immergée

Dans cette partie totalement immergée, le béton est saturé en permanence et donc la diffusion est pure suivant un gradient de concentration en chlorures. Le déplacement des ions est unidirectionnel en régime stationnaire et sans la prise en compte des interactions avec la matrice solide, on peut l'exprimer avec la première loi de Fick ainsi :

$$J = -D_{Cl} \frac{\partial C'_{Cl}}{\partial X} \quad \text{III.1}$$

En régime non stationnaire, en combinant avec la loi de conservation de la masse et en considérant que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en ions chlorures, on obtient la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial \rho_{Cl_0}}{\partial t} = D_{Cl} \frac{\partial^2 C'_{Cl}}{\partial X^2} \quad \text{III.2}$$

Cependant, les processus diffusionnels peuvent être compliqués par la présence des interactions physico-chimiques entre le matériau et l'espèce chimique diffusante. Si l'on considère ces interactions la seconde loi de Fick devient :

$$\frac{\partial \rho_{Cl_0}}{\partial t} = D_{Cl} \frac{\partial^2 C'_{Cl}}{\partial X^2} - \rho_0 \frac{\partial C_{cf}}{\partial t} \quad \text{III.3}$$

Pour résoudre cette équation, il reste à déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion et la cinétique de fixation des ions chlorures [KHE 2008].

III.2.2 Récapitulatif

La pénétration des ions chlorures nécessite la présence d'une phase liquide. En milieu saturé, ou partiellement saturé mais avec interconnexion de la phase liquide du béton poreux, les ions chlorures pénètrent dans le béton par diffusion. Cette dernière résulte de l'agitation aléatoire d'espèces soumises à un gradient de potentiel chimique. Pour les parements soumis à des cycles d'humidification et de séchage (zone de marnage ou sels de déverglaçage), les chlorures pénètrent tout d'abord par absorption capillaire et migrent avec la phase liquide par convection dans la zone concernée. La progression se fait par diffusion dans la partie à saturation constante. La cinétique de diffusion est théoriquement indépendante de la taille des vides (pores ou fissures) [AFGC 2004]. Les transports par diffusion peuvent intervenir sous deux formes : en phase liquide ou en phase gazeuse.

III.2.3 Transport de la phase gazeuse

Il s'agit des parties supérieures de la figure III.3 là où les ouvrages subissent le marnage et l'arrivée des embruns en leurs surfaces. Mais il faut tout d'abord transposer les lois de transfert définies à l'échelle microscopique à une échelle macroscopique. Ce passage est effectué en tenant compte de la section réelle de passage (eau condensée) et du cheminement tortueux de la phase gazeuse à travers les pores. Ce dernier élément sera pris en compte à l'aide d'un facteur de tortuosité inférieur à 1. Ainsi la loi de Fick devient à l'échelle macroscopique [KHE 2008]:

$$J_v = -\tau(\varepsilon - \theta_l)D_v\nabla\rho_v \quad \text{III.4}$$

Où :

- θ_l : teneur volumique en liquide
- D_v : diffusivité à la vapeur (m^2/s)
- τ : la tortuosité
- ρ_v : la masse volumique

Et si on considère la vapeur d'eau tel un gaz parfait dont la loi est la suivante :

$$P_v = \rho_v R_v T$$

Ainsi :

$$J_v = -\tau(\varepsilon - \theta_l)D_v \frac{1}{R_v T} \nabla P_v \quad \text{III.5}$$

III.2.4 Transport des chlorures dans la phase liquide

Notre problématique traite l'attaque chlorhydrique dans la phase liquide, et nous rappelons que notre étude simule le transport en condition saturée, en présence uniquement d'ions chlorures.

III.2.4.1 Diffusion ionique

Il est largement reconnu maintenant que la loi de Fick est une simplification du transport des chlorures puisque la solution interstitielle des bétons est fortement concentrée en diverses espèces ioniques. Un champ électrique local se forme entre les différentes espèces ioniques. La combinaison entre le potentiel chimique d'une espèce et le potentiel électrostatique formé est appelée potentiel électrochimique, qui s'applique aux espèces électriquement formé est appelée potentiel électrochimique, qui s'applique aux espèces électriquement chargées, et s'écrit pour une espèce i : [DEB 2008]

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + Z_i F \varphi \quad \text{III.6}$$

Où μ_i est le potentiel chimique qui s'exprime par le potentiel chimique standard μ_i^0 et l'activité chimique a_i , R la constante des gaz parfaits (8,314J/mol.K), T la température (K), Z_i la valence, F la constante de Faraday (96480J/mol.K), et φ le potentiel électrique (Volt). Le flux de l'espèce ionique s'exprime par le gradient du potentiel électrochimique :

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} C_i \nabla \tilde{\mu}_i \quad \text{III.7}$$

Où D_i est son coefficient de diffusion et C_i sa concentration, dans le cas unidimensionnel on obtient :

$$J_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \left(RT \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -D_i \left(\frac{C_i D_i}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} + \frac{Z_i C_i F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{III.8}$$

Or, l'activité a_i est reliée à la concentration C_i par le coefficient d'activité γ_i ($a_i = \gamma_i C_i$), l'équation III.8 sera donc :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(C_i)} \right) - C_i D_i \frac{Z_i F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{III.9}$$

Où encore :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{III.10}$$

Dans l'équation III.10, le flux est lié à trois termes : le gradient de diffusion, l'activité chimique et le gradient du potentiel électrique. Tous n'influent pas dans le même sens. L'influence de l'activité chimique (solution non idéale) reste négligeable par rapport au flux ionique [Tan 1999] et [Tru 2000]. En conservant cette dernière hypothèse, l'équation III.10, plus connue sous le nom de relation de Nernst-Planck, peut s'écrire pour un milieu saturé :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{III.11}$$

La première loi de Fick est donc un cas particulier de l'équation de Nernst-Planck : elle concerne les espèces non chargées seulement [7].

Où, $J_{e,i}$ et le flux effectif de l'espèce i et $D_{e,i}$ son coefficient de diffusion effectif.

On remarque que si le potentiel électrique est négligé, la première loi de Fick est retrouvée. Le champ électrique local E (volt/m), créé par le mouvement des différentes espèces ioniques, dérive du potentiel électrique φ :

$$E = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{III.12}$$

L'équation de courant et la condition d'électroneutralité permettent de le calculer :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT \sum Z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}}{F \sum Z_i^2 D_i C_i} \quad \text{III.13}$$

D'une façon différente, en utilisant l'équation de Poisson grâce à la permittivité diélectrique ϵ du béton (ne donnant à priori pas la même solution), le calcul devient :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{F}{\epsilon} (\sum Z_i C_i) = 0 \quad \text{III.14}$$

On écrit donc :

$$D_e = \left(\frac{RTL}{ZEF C_0} \right) J \quad \text{III.15}$$

Où ,

J : Flux ionique,

R : C_{ste} des gaz parfaits,

T : Température,

L : Épaisseur de l'échantillon,

Z : Valence d'un ion,

E : Potentiel électrique,

F : C_{ste} de Faraday,

C_0 : Concentration en Cl^- .

III.2.4.2 Interaction des chlorures

La pénétration des chlorures dans le béton, sous l'effet du gradient de concentration, génère leur diffusion au sein du matériau, et comme la fixation de l'espèce diffusante est partielle sur

les hydrates cimentaires, il est donc prévu que certains résidus de ces espèces seront hors réaction et en effet libre dans la solution interstitielle. On peut ainsi écrire :

$$C_t = C_b + C \quad \text{III.16}$$

Où :

C_t : chlorures totaux

C_b : chlorures fixés

C : chlorures libres

La fixation de ces ions les emprisonne, et les rend inertes. Dans ce cas, l'activité concerne seulement les chlorures libres, qui poursuivent leur rôle diffusif en dépassivant progressivement la couche protectrice des armatures dans le béton et amorce leur corrosion dès lors que le béton n'arrive plus à piéger les ions libres contaminants.

Les chlorures liés dans un matériau cimentaire sont soit adsorbés sur les parois solides dans les pores (fixation physique), soit liés chimiquement dans la matrice cimentaire par réaction avec certains composés (fixation chimique) [DEB 2008]. Parmi les principaux composants d'un ciment portland, ce sont les aluminates tricalciques (C_3A) et les aluminoferrites tetracalciques (C_4AF) qui sont responsables de la fixation chimique. Ils forment, respectivement des monochloroaluminates de calcium hydratés (ou sel de Friedel $C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et des monochloroferrites de calcium hydratés ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) [TAY 2004]. La quantité de sulfates présents dans le ciment tend à réduire cette fixation chimique. En réagissant avec les aluminates par formation de sulfoaluminates de calcium, la fixation des chlorures est atténuée.

La fixation physique est caractérisée par la surface offerte par les pores et la nature des hydrates, notamment les silicates de calcium hydratés (C-S-H, produits de l'hydratation des silicates tricalciques et bicalciques C_3S et C_2S).

Ainsi, la capacité de fixation physique dépend du rapport CaO/SiO_2 des C-S-H : un rapport faible conduit à une plus faible fixation car la charge positive à la surface des pores est plus petite [Bea 1990].

La capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire dépend de plusieurs paramètres (la température, la nature du liant, la durée d'exposition la concentration initiale en chlorures, etc.). Pour quantifier ces interactions, des isothermes reliant la concentration en ions libres dans la solution interstitielle (C_f), à la teneur en ions liés à l'équilibre (C_b), sont généralement tracées (voir figure III.4) [Has 2012].

Les équations souvent convoitées dans l'approche de ce phénomène sont assez redondantes dans la littérature : celles de Freundlich et de Langmuir qui s'écrivent respectivement :

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad \text{III.17}$$

$$C_b = C_{ma} \frac{c_{mb} C_f}{1 + c_{mb} C_f} \quad \text{III.18}$$

Où α , β , C_{ma} , C_{mb} sont des coefficients empiriques représentant des paramètres reflétant la nature de l'espèce chimique et de la matrice absorbante.

Mathématiquement parlant, on a pu sommer les deux fonctions ; celle Langmuir sera corrigée par une puissance de type Freundlich, ainsi :

$$C_b = \frac{\alpha_1 \beta_1 c}{1 + \beta_1 c} + \alpha_2 c^{\beta_2} \quad \text{III.19}$$

Où : α_1 , α_2 , β_1 et β_2 sont des coefficients déterminés par calage aux résultats expérimentaux.

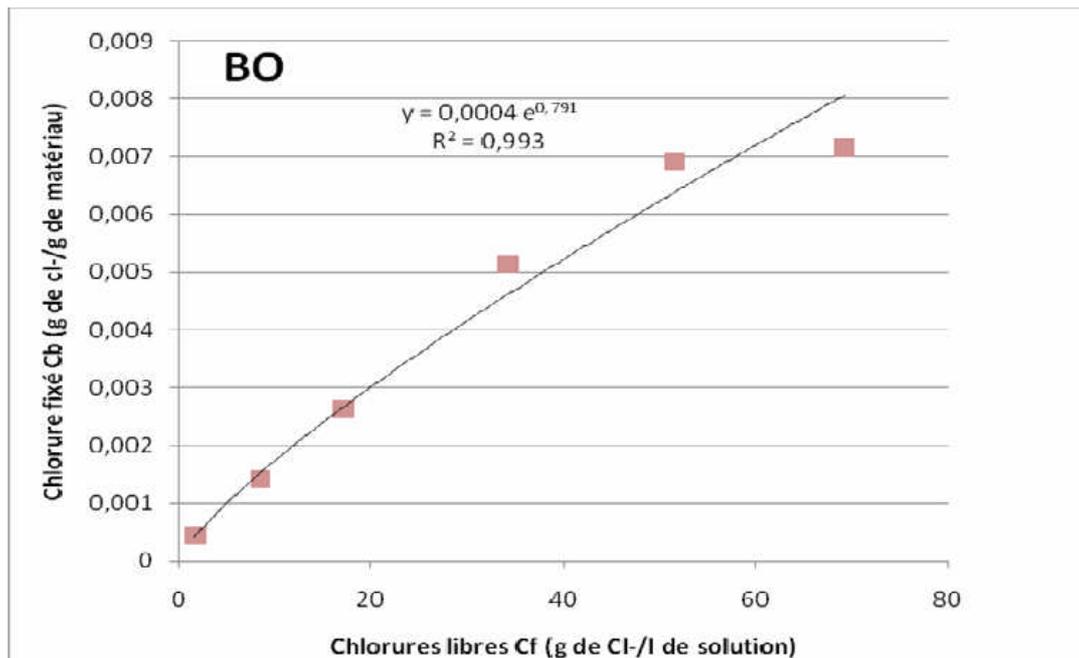


Figure III.4 : Allure classique d'une isotherme d'interactions [TOU 2009].

III.2.4.3 Le transport convectif

Le gradient de concentration est le moteur qui régit la diffusion des ions. En convection le déplacement d'une espèce, est assuré suite à un gradient thermique. Et on s'intéresse donc au cycle séchage-mouillage, qui affecte une bonne partie de l'ouvrage et qui, en période de mouillage incite l'arrivée pénétrante des espèces dans l'eau au sein du béton par succion capillaire, pour ensuite migrer dans la phase liquide par convection, et plus profondément et dépassant la zone concernée des cycles, les ions migrent dans des milieux relativement saturés par diffusion. Quant à la période de séchage, à des températures notamment assez élevées, l'eau chargée en ions s'évapore par les pores capillaires, dégageant uniquement l'eau pure, laissant derrière l'espèce ionique qui demeure dans la phase aqueuse. Ainsi la concentration en ions augmente proportionnellement avec la répétition de ces cycles.

Dans ce sens [KHE 2008] a mentionné l'ampleur en terme de profondeur de pénétration, plus lors de l'humidification d'un matériau avec une solution de contaminants en ions pendant une journée qu'une diffusion ne peut atteindre en plusieurs mois. Aussi, [NEV 2000] a montré que

la répétition des cycles mouillage-séchage avec une certaine fréquence, enrichit la pénétration des ions même dans les bétons à haute performance.

Voici les équations qui traduisent mathématiquement le transport des ions à travers un milieu isotrope par diffusion ou convection.

$$J_i = D(C) \frac{\partial C_i}{\partial x} + V(C)C_i \quad \text{III.20}$$

Où :

J_i : le flux des ions,

D : coefficient de diffusion apparent,

C : concentration en ions,

V : vitesse résultante de l'ion.

Aussi :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} + F$$

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t}} - \boxed{\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)} - \boxed{\frac{\partial (V C_i)}{\partial x}} = \boxed{F(C)} \quad \text{III.21}$$

A B C D

Avec : A correspond au terme temporel, B au terme de diffusion (la dérivée seconde), C au terme de convection (la dérivée première).

III.2.4.4 Loi de conservation de masse en milieu saturé

Considérant un volume élémentaire dV du béton, d'une section S , et d'une épaisseur dx (voir figure III.5).

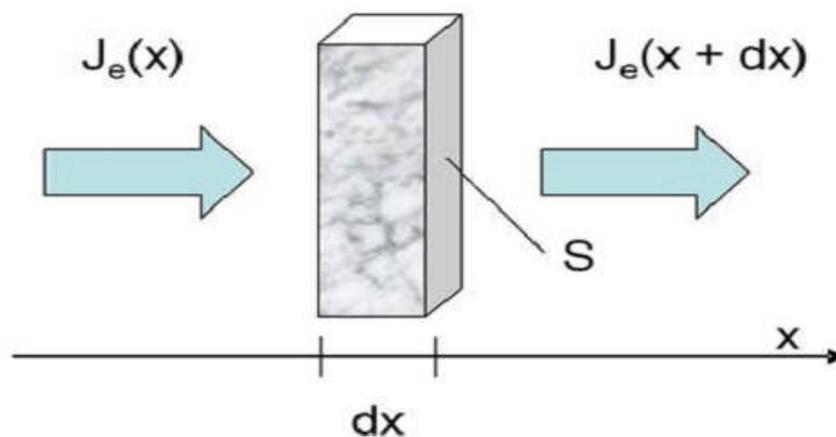


Figure III.5 : Représentation du flux de chlorures dans le béton [DEB 2008].

L'équation est exprimée en utilisant les chlorures libres ou totaux (l'une peut s'écrire en fonction de l'autre), sauf si on tient compte des chlorures totaux, la variation de concentration est égale à la différence des flux effectif entrant et sortant, et alors :

$$\frac{\partial C'_t}{\partial t} S dx = (J_{e\ x} - J_{e\ x+dx}) \cdot S \quad \text{III.22}$$

Où :

C'_t est la concentration en chlorures totaux. Ce qui est opportun d'écrire ainsi :

$$\frac{\partial C'_t}{\partial t} = - \frac{\partial J_e}{\partial x} \quad \text{III.23}$$

A partir de la relation III.16 des chlorures, on peut écrire :

$$C'_t = C'_B + C' = \rho_d C_B + pC \quad \text{III.24}$$

Où :

C'_B concentration des chlorures liés, C' celle des libres, ρ_d masse volumique sèche du béton et p sa porosité. Et donc III.19 s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \left(p + \rho_d \frac{\partial C_b}{\partial c} \right) = - \frac{\partial J_e}{\partial x} \quad \text{III.25}$$

Dans le cas de la diffusion moléculaire, l'équation de Fick notée dans le chapitre III.3 s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p + \rho_d \frac{\partial C_b}{\partial c}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{III.26}$$

C'est ce qui est connu sous l'appellation de la seconde loi de Fick. Afin de la résoudre expérimentalement, on détermine le coefficient de diffusion et ainsi la cinétique de fixation des chlorures.

III.3 MODÉLISATION DE LA PÉNÉTRATION DES CHLORURES

Effleurer le seuil critique en ions chlorures, induit éventuellement l'amorçage de la corrosion des armatures suite à la pénétration des chlorures en fonction du temps ainsi que de sa concentration et de l'exposition de l'ouvrage dans le milieu agressif environnant.

Modéliser ce phénomène revient à prédire l'état de pérennité du matériau en terme de résistance aux agents agressifs, et par conséquent garantir la sécurité des aciers vis-à-vis de la corrosion.

Nombreux sont les modèles qui ont été mis en place afin de simuler ce transfert ionique. Ils sont fondés sur diverses lois de transport, notamment celle de Fick qui s'appuie sur la neutralité chimique des ions dans un milieu très dilué, contrairement à celle de Nernst-Planck qui tient compte de l'activité de diverses sortes d'espèces qui se situent et diffusent dans les milieux poreux.

III.3.1 Modèles fondés sur la loi de FICK

C'est à [COL 1970] dont revient l'apanage, car c'était les premiers ayant pris l'initiative de cette démarche décrivant le phénomène de transfert diffusif des chlorures au sein de la solution interstitielle du béton. Fortement construit sur la considération constante de la concentration en chlorures en surface, ainsi que le coefficient de diffusion apparent, le tout est interprété par :

$$C(x, t) = C_i + (C_s - C_i) \operatorname{erf} c \left(\frac{x}{\sqrt{4D_a(t-t_{ex})}} \right) \quad \text{III.27}$$

Où :

$C(x, t)$: concentration en chlorures à la profondeur x de la surface exposée, C_i : concentration en ions chlorures initiale dans la solution interstitielle, D_a : coefficient de diffusion apparent, C_s : concentration en ions chlorures à la surface exposée, t : âge du béton et t_{ex} : temps pendant lequel le matériau était exposé aux chlorures, $\operatorname{erf} c$ est la fonction d'erreur.

Nombre de travaux a été mené à la grâce de ce modèle antérieur et grâce à sa simplicité, seulement qu'il dépend de certaines hypothèses et cela peut limiter son application car [NGU 2007] a constaté que ces conjectures ont aptitude uniquement de mettre en exergue que les ouvrages ancestraux, puisque le coefficient de diffusion s'atténue progressivement dans le temps.

En outre, le retour d'expérience et l'historicité d'usage de cette approche a bien démontré que le modèle surestime la pénétration des ions chlorures puisque le coefficient de diffusion apparent est pris tel une constante alors qu'il a tendance à varier au fil du temps. Alors malgré cet optimisme, cela représente un sérieux désavantage pour le modèle. Sauf qu'il est toujours aussi convoité par plusieurs chercheurs, suite à sa simplicité [Vu 2000], ou bien afin de le coupler à d'autres phénomènes ; on cite [FRA 1998], [GRO 1999], [MAR 2003], etc.

III.3.2 MODÈLES ÉRIGÉS SUR LA LOI DE NERNST-PLANCK

Cette approche dite aussi multi-espèces, est moyennement plus réaliste que la précédente suite à la considération d'autres ions autres que les chlorures. Ainsi, leurs charges qui génèrent une accélération positive pour des espèces paresseuses (diffusivement parlant), et négative pour des contaminants ioniques plus actifs. Et donc la création d'un champ électrique au sein de leur milieu génère l'opposition de signes de certaines espèces ; cela est appelé champ de diffusion électrique, qui en effet, permet d'assurer un mouvement concerté des ions lors des phénomènes diffusifs imposé par le respect de la condition de l'électroneutralité [NGU 2007]. Le modèle semble opportun puisqu'il met en exergue la réelle simulation ou presque de l'état de la solution interstitielle. Ce profil est acquis en résolvant numériquement l'équation de la conservation de chacune des espèces, notamment : Cl^- , Na^+ , K^+ et OH^- . peuvent être également ajoutées les réactions de dissolution et précipitations des hydrates en présence en utilisant leur constante d'équilibre pour rendre le problème encore plus complet [DEB 2008]. Considérant quatre espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle, [MAS 1997] et [TRU 2000] ont utilisé cette approche pour décrire la pénétration des ions chlorures

dans le béton. [MAS 1997] considère la fixation des ions chlorures par une courbe d'isotherme de type Langmuir. Le coefficient de diffusion effectif est identifié par la théorie de la percolation. Par contre, [TRU 2000], utilise une isotherme de type Freundlich pour modéliser les interactions ions-matrice et le coefficient de diffusion est déterminé expérimentalement et considéré comme une fonction du temps cité par [DJE 2012]. Cette approche reste malgré ses qualités, peu lacunaire car les mécanismes d'interactions ions-matrice sont pas assez clarifiés car [DJE 2012] a cité que ces interactions sont décrites par une courbe d'équilibre entre les ions en phase liquide et ceux en phase solide. Il est donc difficile de tenir compte d'autres interactions chimiques telles que la sulfatation, la carbonatation ou la lixiviation car ces phénomènes modifient aussi l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide [NGU 2007]. Ce dernier l'a bien démontré dans une approche dite de type géochimie.

III.4 L'IMPACT DE CERTAINS PARAMÈTRES SUR LA DIFFUSION

La diffusion peut être influencée par divers paramètres pouvant affecter les mécanismes de transport diffusif des chlorures au sein des bétons. On peut citer la nature des ciments utilisés, la cure des bétons, la température, la concentration initiale des chlorures dans le béton, la classe de l'exposition de l'ouvrage, la qualité du béton, etc.

III.4.1 Compacité

De nombreuses recherches ont validé l'effet du rapport E/C sur le coefficient de diffusion effectif. Ce dernier diminue avec la diminution de E/C et inversement. On sait maintenant que le transport des espèces se fait à travers la matrice cimentaire, donc pour un rapport E/C dégressif, la quantité du ciment dans le mélange est moindre; ainsi on a moins de chance d'y trouver des chemins préférentiels favorisant la mobilité des ions. Il reste aussi à déterminer la compacité optimale afin d'atténuer au mieux la porosité du matériau. [HER 2008] a constaté d'après ses résultats que les bétons hautement optimisés présentent une plus grande résistance à la pénétration des chlorures.

III.4.2 Rapport E/C, classe du ciment et durée de cure

Récemment [GHO 2011], ont varié le rapport E/C, la classe du ciment et la durée de cure dans leur étude.

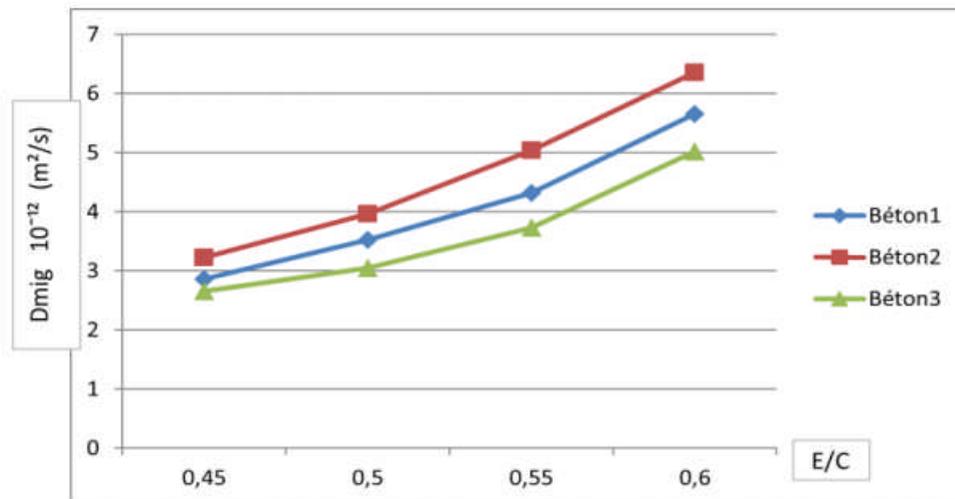


Figure III.6 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de E/C [GHO 2011].

Avec :

Béton1 : béton à base d'un ciment CEM II/A 42.5 de BéniSaf (\approx 01 mois de cure).

Béton2 : béton à base d'un ciment CEM II/A 32.5 de Zahana (\approx 01 mois de cure).

Béton3 : béton à base d'un ciment CEM II/A 42.5 de BéniSaf (\approx 08 mois de cure).

Ils ont constaté que l'influence du rapport E/C et la nature du ciment n'est pas très significative vis-à-vis la fixation des ions chlorures sur le béton, cependant une augmentation du coefficient de diffusion des chlorures avec l'accroissement du rapport E/C (Figure III.6) pour les bétons étudiés. En revanche, ce coefficient diminue avec l'augmentation de la classe de résistance des ciments. De plus, une durée de cure plus longue favorise la diminution relative du coefficient de diffusion.

III.4.3 Additions minérales

Il a été démontré que certains ajouts minéraux ont conduit à la diminution du coefficient de diffusion. [MOU, 10] a montré que l'ajout de la pouzzolane conduit à la formation de gel de deuxième génération résultant de la réaction de la pouzzolane avec la silice, l'alumine et les produits d'hydratation du ciment. Ce gel contribue à la réduction de la perméabilité du béton, de la taille des pores et de la teneur en portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$; atténuant ainsi la pénétrabilité du béton et par conséquent la vitesse de la corrosion des armatures.

D'autres recherches menées sur les pâtes contenant des laitiers ou des cendres volantes [PAG 1981], [FRE 1994], [THO 1998] et [TAN 2003], ont mis en évidence un coefficient de diffusion plus faible que celui des pâtes sans ajouts ; ceci pouvant provenir de la modification de la structure poreuse des pâtes par formation de CSH, CAH et CAFH, créant une microstructure beaucoup plus fine.

[TOU 2012], a travaillé sur la durabilité des bétons aux ajouts de pouzzolane en mesurant plusieurs indicateurs (voir tableau III.1).

Tableau III.1 : Résultats relatifs aux indicateurs de durabilité de différents Bétons [TOU 2012].

Échantillons de béton	Résistance à la compression (MPa) à 28j	Porosité accessible à l'eau P (%)	Perméabilité intrinsèque K_v ($m^2 \cdot E^{-17}$)	Coefficient diffusion D_e ($m^2/s \cdot E^{-12}$)	Classe de durabilité (AFGC, 2004)
BO	34,10	16,08	16	5,13	Très Faible
BP5	38,0	13,06	6,2	3,96	Moyenne
BP10	40,20	13,79	5,5	3,57	Moyenne
BP15	39,5	13,77	3,9	3,75	Moyenne

Sachant que BO : représente le béton de référence (béton ordinaire sans ajout) et BP5, BP10 et BP15 sont les bétons avec additions respectives de 5, 10 et 15% pouzzolane.

III.4.4 La température

Le travail de Perreault [PER 2006] a révélé qu'une hausse de 35° C amplifie la pénétration des chlorures de 70% ; d'ailleurs après six mois d'exposition aux chlorures, la profondeur de pénétration est de 25 mm à 5° C et de 43 mm à 40° C (cf. figures III.7 et III.8).

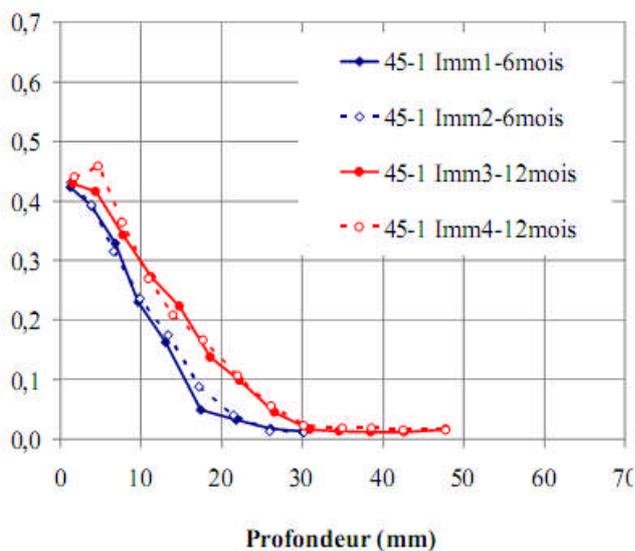


Figure III.7 Profils expérimentaux de pénétration des Cl⁻ à 5° C et E/C=0,45 [PER 2006].

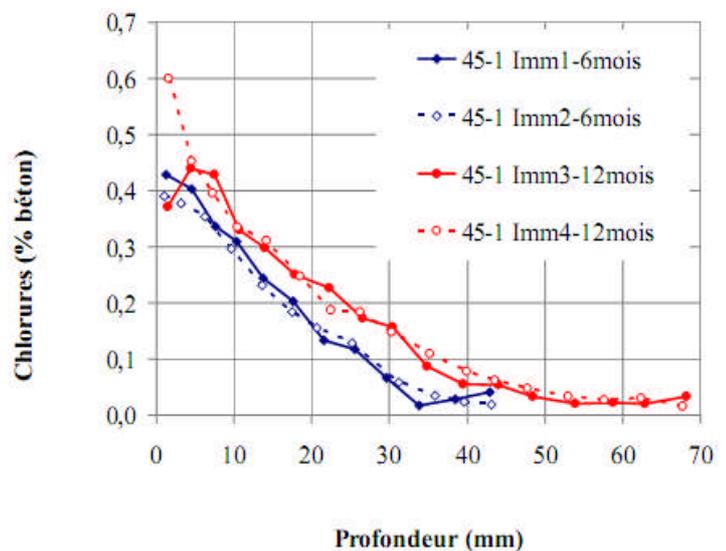


Figure III.8 profils expérimentaux de pénétration des Cl⁻ à 40° C et E/C=0,45 [PER 2006].

[BEL 2011] a constaté qu'une variation du gradient thermique de 0 à 40° C, accroît le coefficient de diffusion de 57% pour un béton ordinaire (figure III.9).

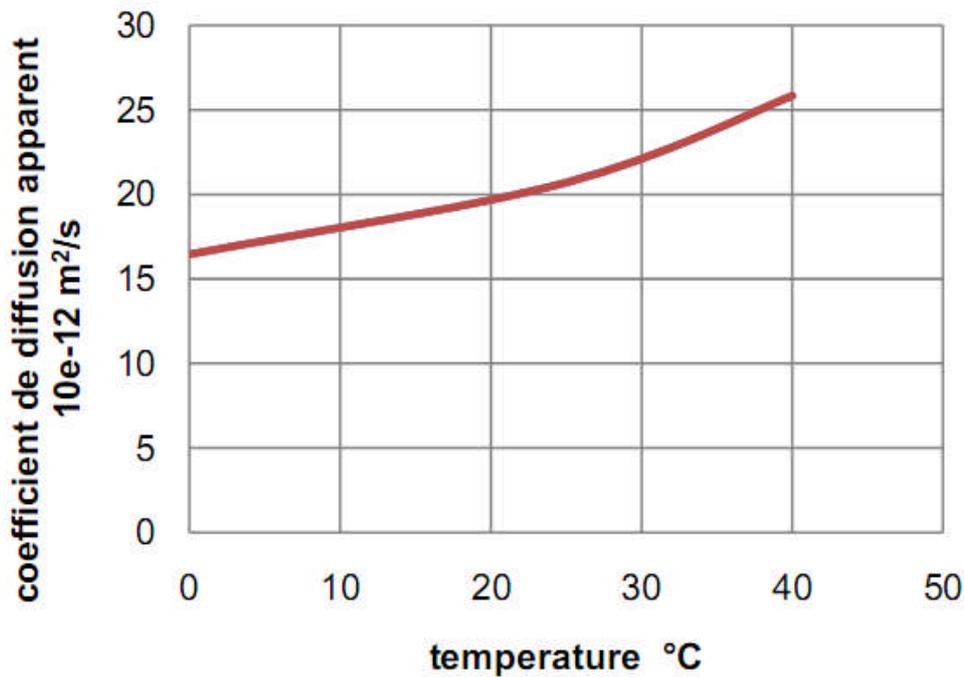


Figure III.9 : Effet de la température sur le coefficient de diffusion [BEL 2011].

III.4.5 L'endommagement (fissuration)

[BEN 2011] a montré suite à l'endommagement volontaire du matériau que l'apparition des microfissures et leur connexions, donne naissance à des chemins préférentiels qui favorisent le transport des chlorures ; de surcroît, cette connexion du réseau poreux abâtardit la capacité de fixation des chlorures par le béton (figure III.10). Ce travail a illustré aussi une diminution du coefficient de diffusion pour des bétons non saturés ; cela laisse à soupçonner un éventuel compactage du au chargement qui semble alanguir la porosité du matériau.

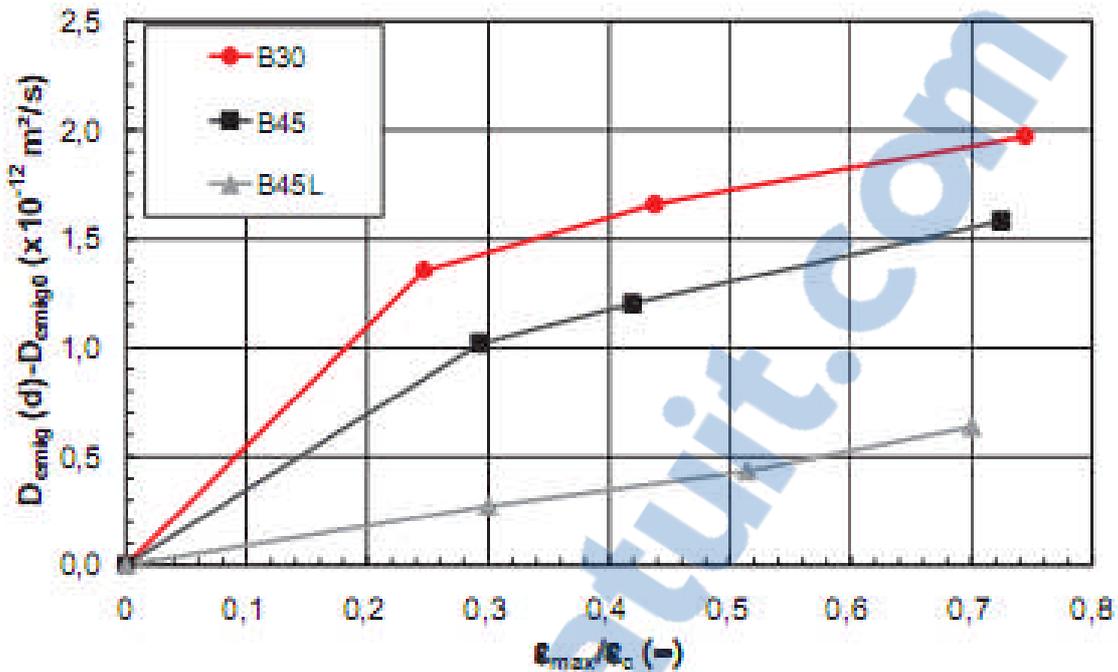


Figure III.10 : Augmentation du coefficient de diffusion en fonction du taux de chargement [BEN 2011].

Aussi, [DJE 2007], a montré que l'endommagement du matériau contribue à augmenter le coefficient de diffusion des chlorures, suite à la création de microfissures connectées au sein du béton, et a précisé que cet accroissement est proportionnel à la largeur de la fissure, jusqu'à une largeur de 80 μm . Au-delà, cette proportionnalité ne suit plus sa tendance puisque le coefficient reste stable.

Pareillement, [4] a indiqué que la diffusivité du béton augmente linéairement avec l'ouverture des fissures. Leurs résultats notent que les valeurs de diffusivité sont pratiquement constantes jusqu'à une ouverture de 60 micromètres, ce qui suggère l'existence d'une valeur critique de l'ouverture de fissures au-delà de laquelle la diffusivité commence à augmenter.

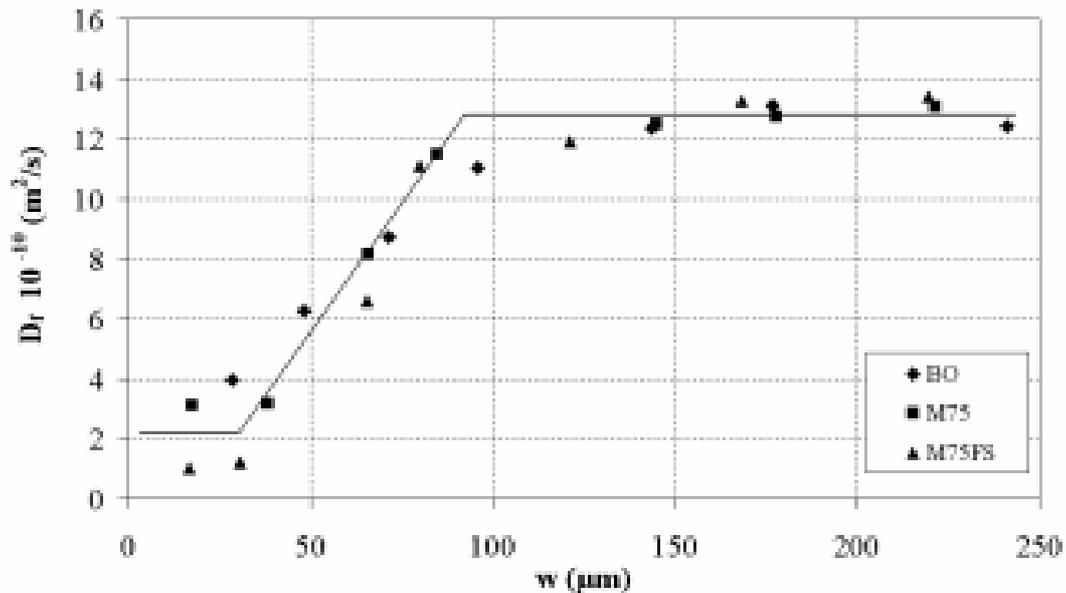


Figure III.11 : Variation du coefficient diffusif en fonction de la largeur de la fissure [DJE 2007].

III.5 MOYENS

Faisant suite aux travaux d'optimisation du squelette granulaire, offrant à nos bétons locaux la porosité minimale, notre programme expérimental préconise l'étude de l'effet de la durée de cure ainsi que le rôle de l'ajout de la pouzzolane vis-à-vis de la durabilité de ces bétons. Les moyens utilisés pour ce faire sont décrits dans ce qui suit :

III.5.1 Description du banc d'essai de migration et principe de l'essai

Les bancs d'essais utilisés sont des cellules qui permettent de réaliser des tests sur des échantillons de béton, en vue de déterminer le coefficient de diffusion des chlorures en régime stationnaire ou non à partir d'essais de migration sous champ électrique. Ils permettent donc de simuler au laboratoire les bétons qui sont en contact permanent avec l'eau de mer.

En régime stationnaire, un échantillon cylindrique de béton est placé au centre d'une cellule constituée de deux compartiments qui contiennent, du côté aval, une solution exempte de chlorures (solution basique), et du côté amont, une solution chargée en chlorures. On provoque un champ électrique au moyen d'électrodes placées à chaque extrémité de la cellule pour faire migrer les ions chlorures au travers de l'échantillon vers le compartiment aval. L'essai consiste à mesurer la quantité d'ions chlore qui passe vers le compartiment aval.

En régime non stationnaire, l'essai consiste à mesurer la profondeur de pénétration des chlorures induite par une différence de potentiel électrique pendant un certain temps entre les deux faces de l'échantillon du béton placé entre les deux solutions [5].

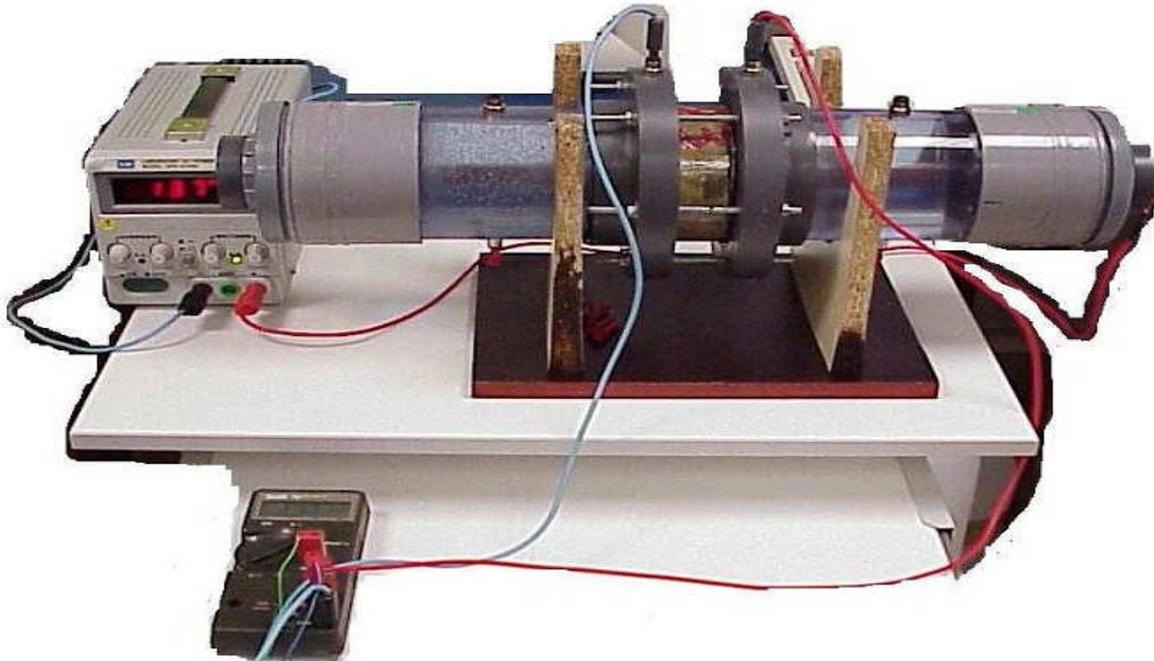


Figure III.12 : Dispositif de migration en régime stationnaire [GRO 2010].

La concentration en chlorures peut être évaluée à partir du dosage des chlorures dans la cellule aval par dosages (analyses chimiques) ou par l'intermédiaire de la conductivité électrique. Cette dernière méthode rend la détermination plus simple et moins coûteuse, mais nécessite l'utilisation d'eau distillée dans la cellule aval et peut s'avérer moins précise. Une autre méthode proposée par [TRU 2000] consiste à évaluer les concentrations à partir de la cellule amont au lieu de la cellule aval. Il présente comme principal avantage d'être rapide, puisque l'on se trouve en régime stationnaire dès le démarrage de l'essai. Elle offre également la possibilité de tester des échantillons déjà contaminés par les chlorures. Le dosage amont peut toutefois se révéler délicat du fait d'une faible variation de la concentration en chlorures en comparaison de la forte concentration initiale [AFGC 2004].

III.6 CONCLUSION

La diffusion des ions chlorures dans le béton, est en effet un phénomène complexe à cerner à cause du comportement aléatoire des ions et de sa dépendance de plusieurs paramètres intrinsèques et extrinsèques. Certes, les lois actuelles traduisent tant bien que mal ce transport ionique ; cependant elles demeurent toujours imprécises, résultats de nombreuses hypothèses. Donc pour simuler la réalité des faits, seule l'expérience du chercheur appréhende le mieux les résultats récoltés au laboratoire, pour ensuite les synthétiser adéquatement dans un contexte réel.

Il est a constaté que ce phénomène est fortement influencé par certains paramètres, comme et en premier lieu la compacité du matériau, aussi la diminution du rapport E/C atténué d'un pourcentage important le coefficient de diffusion, et même l'ajout de quelques suppléments minéraux comme la pouzzolane a de l'incidence sur le phénomène.

Après avoir décrit et définit le phénomène diffusif, ainsi que les lois qui le gouvernent, en outre les modèles servant à la prédiction de la progression des agents agressifs, nous avons défini le mode opératoire préconisé pour notre travail de recherche, afin d'évaluer le comportement des bétons locaux au contact de l'eau de mer. Pour ce faire, le chapitre qui suit est consacré à la mise en revue des différentes étapes de notre recherche, à partir de la confection des bétons et de leur préparation, jusqu'à la détermination du coefficient de diffusion en utilisant un essai de migration sous champ électrique.

IV.1 INTRODUCTION

Durant ces dernières années, l'équipe « Matériaux granulaires » appartenant au laboratoire EOLE (Eau et Ouvrages dans Leur Environnement) a diversifié ses recherches sur le matériau béton qui reste encore un matériau moyennement maîtrisé dans notre pays.

Les travaux entamés par Mr Bouterfas (BOU 2012) ont permis l'optimisation du squelette granulaire des bétons locaux dont la formulation prise en considération auparavant était issue de la méthode de Dreux-Gorisse (BOU 2010) dont le mélange offrait une porosité plus ou moins élevée de l'ordre de 15 à 16% (TOU 2009).

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi la confection d'un béton ordinaire avec un squelette granulaire optimisé (considéré comme la référence) qui permet d'une part l'augmentation de ses résistances mécaniques et d'autre part, l'amélioration de ses performances vis-à-vis de la durabilité. De plus, nous avons substitué la pouzzolane naturelle au ciment (à des taux de 5% et 10%) afin de déterminer son incidence sur les performances du même béton.

Les indicateurs de durabilité que nous avons pu mesurer au laboratoire sont la porosité accessible à l'eau pour tous les bétons confectionnés et le coefficient de diffusion effectif D_e des chlorures en régime stationnaire pour les bétons testés à différentes échéances de cure en utilisant une cellule de migration.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les formulations et les phases de confection des bétons testés. Ensuite, on décrit le programme expérimental de la porosité accessible à l'eau d'une manière détaillée. A la fin, nous exposons la méthode pour déterminer le coefficient de diffusion effectif D_e .

IV.2 LES MATERIAUX UTILISES

IV.2.1 Ciment

Le ciment utilisé pour la préparation des bétons est le ciment CEM II/A 42,5 fabriqué à la cimenterie de Béni Saf « Ain Témouchent ». Sa composition chimique est présentée par le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition chimique du ciment de Béni Saf CEM II/A CPJ 42.5 [TOU 2009].

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CaO libre	R.I	P.F.
Teneur en (%)	27,97	5,43	3,05	56,37	0,71	0,43	0,30	2,53	0,75	9,11	3,11

La composition minéralogique du ciment CEM II/A 42,5 de Béni Saf, déterminée par les équations de Bogue, est présentée par le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Composition minéralogique du ciment de Béni Saf CEM II/A CPJ 42.5 [CHI 2009].

Composition minéralogique	Teneur en (%)
C ₂ S	25,69
C ₃ S	47,15
C ₃ A	2,84
C ₄ AF	16,78

IV.2.2 Granulats

Les granulats utilisés pour la confection des bétons sont :

- Sable de granulométrie 0-4 mm (avec une masse volumique apparente de 1752 kg/m³)
- Gravier de granulométrie 3-8 mm
- Gravier de granulométrie 8-16 mm
- Gravier de granulométrie 16-25 mm
Avec une masse volumique de 1369 kg/m³.

IV.2.3 Pouzzolane :

La pouzzolane utilisée pour substituer une proportion du ciment provient du gisement du Bouhmidi (Béni-Saf), elle est homogénéisée, séchée, concassée et réduite en poudre (80 μ), ayant les caractéristiques physiques et chimiques présentées sur les tableaux 3 et 4 :

Tableau IV.3 : Caractéristiques physiques de la pouzzolane naturelle [ENSET-LTPO] cité par [BEN 2009].

Caractéristiques Physiques	Valeurs
Masse volumique apparente (g/cm ³)	0,98
Masse volumique absolue (g/cm ³)	2,75
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3560
Pouzzolanité (%)	85
Absorption (%)	58,70
Porosité (%)	57,10
Humidité (%)	2,50
Perte au feu (%)	5,60

Tableau IV.4 : Caractéristiques chimiques de la pouzzolane naturelle [BEN 2009].

Les composants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₄	Cl	P,F	Total
Les teneurs (%)	74,48	12,83	1,51	3,92	0,34	Nul	Nul	0,21	100,29

IV.3 LE BETON UTILISE

Cette étude a été réalisée sur :

- une formulation issue des travaux de Mr Bouterfas [BOU 2012] ayant optimisé le squelette granulaire du béton avec un rapport E/L égal à 0,55 pour différentes échéances de cure notés : BR28 pour 30 jours de cure et BR90 pour 90 jours de cure tout en considérant les deux précédents taux de substitution du ciment par la pouzzolane naturelle (BP5 et BP10).

IV.3.1 Préparation du béton

On introduit les constitutions dans un malaxeur par ordre décroissant de granulométrie, puis on mélange à sec pendant 30 secondes. Après, on ajoute la quantité d'eau calculée et on malaxe pendant deux minutes. La mise en place des bétons a été faite suivant les normes françaises, en trois couches, chaque couche subit 25 coups selon les normes française (NFP18-422 et NFP 18-404). Le détail des formulations sont résumés dans le tableau IV.3

Tableau IV.5 : Composition des bétons étudiés.

Constituants (kg/m ³)	Béton de Référence	Béton de pouzzolane	Béton de pouzzolane
	BR	BP5	BP10
Gravier 16/25	955	955	955
Gravier 8/16	80	80	80
Gravier 4/8	97	97	97
Sable 0/4	637	637	637
CEM II/A 42.5	350	332,5	315
Eau Totale	192,5	192,5	192,5
E/L	0,55	0,55	0,55
Pouzzolane	0	17,5	35

IV.3.2 Confection des éprouvettes

On a utilisé des moules cylindriques métalliques 16 × 32cm pour les essais d'écrasement et des moules cylindriques en PVC 11×22cm pour la mesure des indicateurs de durabilité (diffusion et porosité).

IV.3.3 Cure des bétons

Toutes les éprouvettes ont subies la même cure conformément à la norme NFP18-404 et aux recommandations de l'AFPC-AFREM (1997). Après 24 heures, ils ont été démoulées et plongées dans l'eau à 20° C (bassin thermostaté) pendant 28 jours.

IV.3.4 Caractéristiques mécaniques

Deux éprouvettes de chaque composition ont été testées en compression à 28 jours en utilisant le soufre pour le surfaçage afin d'assurer la répartition de la charge de compression sur les surfaces latérales de chaque éprouvette. La machine utilisée est une presse automatique du laboratoire de structures suivant la norme EN 206. Les caractéristiques mécaniques obtenues à 28 jours sont présentées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.6 : Propriétés mécaniques et caractéristiques des bétons.

	Béton frais		Béton durci
	Affaissement (cm)	Masse volumique (kg/m ³)	Résistance à la compression (MPa) à 28j
BR	0,5	2395,02	36,1
BP5	1,4	2410,57	30,8
BP10	0,67	2348,36	40,6

IV.3.5 Préparation des échantillons

Pour les essais de diffusion et de porosité accessible à l'eau, on a utilisé les éprouvettes de dimensions 11x22 cm. Après 28 jours dans l'eau, toutes les éprouvettes ont été découpées en 3 disques de 50 ± 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à béton. Chaque disque est numéroté suivant son emplacement initial.

Puisque la somme des épaisseurs des trois disques vaut 15 cm et l'éprouvette fait 22 cm de hauteur donc, en découpant les disques on évite les bords de l'échantillon pour ne pas tomber dans le problème relatif à l'effet de bord. Tous les disques sont mis dans une étuve à 85° C pour séchage afin d'atteindre une masse équivalente qui permet de les utiliser pour les essais de porosité accessible à l'eau ou bien la diffusion après le résinage de leurs surfaces latérales en vue d'assurer un transfert monodirectionnel.

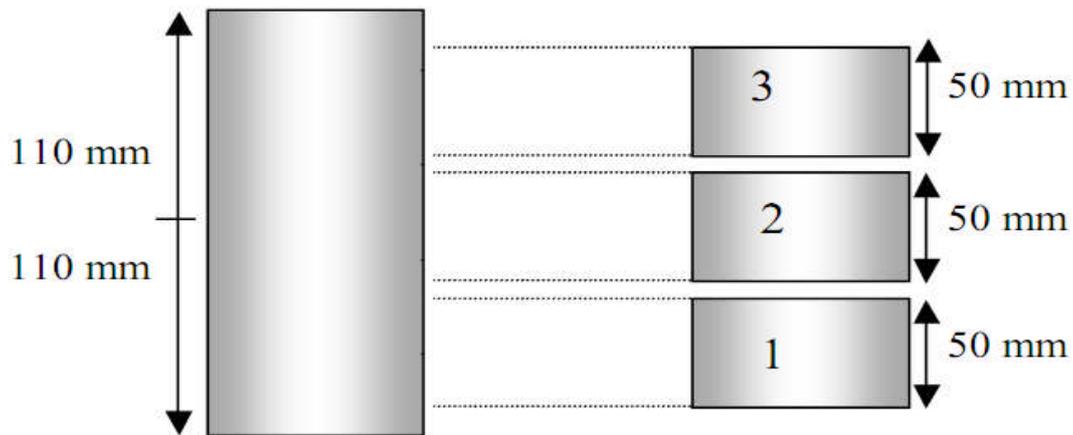


Figure IV.1 : Extraction des disques d'une éprouvette [DJE 2007].



BR



BP5



BP10

Figure IV.2 Disques de béton.

IV.4 POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU

La porosité accessible à l'eau est un paramètre de premier ordre dans l'évaluation et la prévision de la durabilité. C'est en effet un indicateur de durabilité au sens du document publié par l'AFGC en 2004. Parmi les méthodes à disposition, la détermination de la porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique selon le mode opératoire AFPC-AFREM qui est une mesure simple et praticable sur une large variété de matériaux. La masse volumique apparente est généralement déterminée par cette technique.

IV.4.1 Mode opératoire

Le mode opératoire est le suivant [AFREM 97]:

- Saturation en eau sous vide pendant 24 heures. Le corps d'épreuve est placé dans un récipient étanche dans lequel on fait le vide jusqu'à atteindre une pression de

25 mbars. Ensuite, on remplit le dessiccateur avec de l'eau jusqu'à mi-hauteur de l'échantillon. Après on recouvre le corps d'épreuve d'eau (~ 20mm) pendant 20 ± 1 h à pression réduite et à $T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$.



Figure IV.3 DESSICCATEUR.

- Le corps d'épreuve est ensuite pesé immergé (pesée hydrostatique), puis pesé dès qu'il est sorti du récipient (débarrassé toutefois du film superficiel d'eau et des gouttelettes à sa surface).
- Séchage en étuve ventilée à $T=60^\circ \text{C}$ jusqu'à masse constante, c'est-à-dire lorsque deux pesées successives, espacées de 24 heures, ne diffèrent pas plus de 0,05%.
L'épaisseur de l'échantillon doit être égale au moins trois fois celle du plus grand granulat.

IV.5 DIFFUSION DES IONS Cl^-

La diffusion des Cl^- est un des indicateurs très pertinents de la durabilité des ouvrages en béton armé évoluant en milieu marin ou en contact avec le sel de déverglaçage.

Les ions chlorures pénètrent dans le béton selon des processus qui font intervenir la diffusion. La diffusion est étudiée par expérimentation qui tient compte d'un ion principal dans la solution interstitielle (Cl^-) à partir d'un essai de migration sous champ électrique en régime stationnaire. Le transport de cet ion est décrit par l'équation de Nernst-Planck à l'échelle macroscopique avec des paramètres calculés à la même échelle.

Nous avons effectué les essais de diffusion sur trois échantillons de béton, dont deux sont issus de la formulation d'un béton ordinaire (BR28 et BR90) pour voir l'effet de l'âge sur le coefficient de migration et un troisième échantillon issu d'un béton à 10 % de la pouzzolane (BP10) à un âge de 90 jours pour pouvoir le comparer à la référence (BR90) pour voir l'effet de la pouzzolane. La préparation des échantillons est décrite dans les paragraphes suivants.

IV.5.1 Préparation des échantillons

Avant de commencer l'essai de migration, les échantillons doivent être complètement saturés. Le principe consiste à placer un échantillon dans un dessiccateur étanche en le surélevant par des cales afin d'optimiser la surface de contact.

Une fois le dessiccateur fermé, le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à vide selon la procédure AFPC-AFREM [AFR 1997]. On procède au dégazage du disque pendant 24 heures, ensuite, on introduit une solution basique (NaOH, KOH) à mi-hauteur de l'échantillon pendant 24 heures ; enfin et afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon, le corps d'épreuve est immergé environ 2 cm sur sa génératrice supérieure pendant 48 heures.

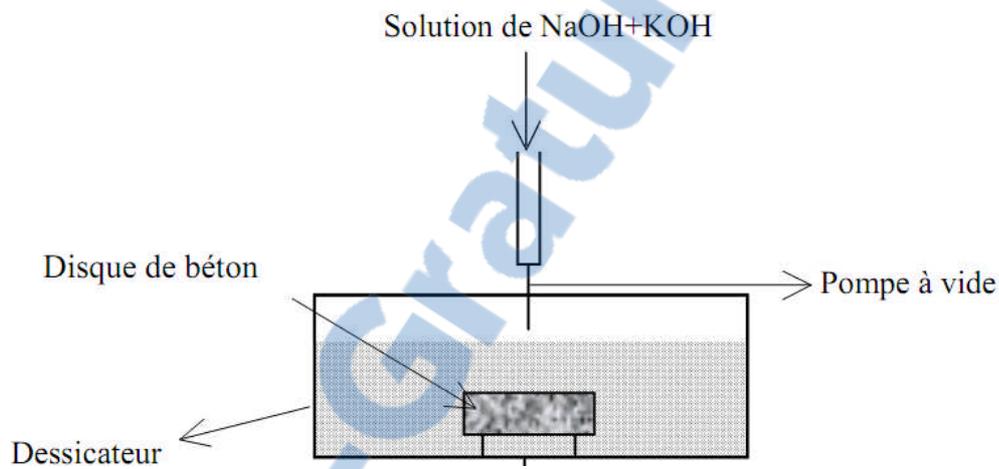


Figure IV.4 : Saturation de l'échantillon [DJE 2007].

IV.5.2 Procédure

Pour la réalisation des essais de diffusion sur les échantillons de béton préparés, on utilise une cellule de migration sous champ électrique. Cette cellule est composée de deux compartiments cylindriques en PVC et plexiglas transparent, avec une capacité de 1,82 l pour chacun. Pour bien fixer les deux conteneurs contre l'éprouvette, on utilise du silicone marin autour de la périphérie de l'échantillon pour assurer l'étanchéité de part et d'autre du corps d'épreuve. Pendant les deux premiers jours, les deux compartiments de la cellule sont remplis d'une solution basique à 1 g/l de NaOH et 4,65 g/l de KOH afin de compléter la saturation et aussi de vérifier l'étanchéité du système. Par la suite, la solution du compartiment amont est remplacée par une solution basique chargée de NaCl à 30 g/l, concentration proche de celle de l'eau de mer méditerranéenne. Ce type de solution est choisi pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton et ainsi limiter les effets de lixiviation.

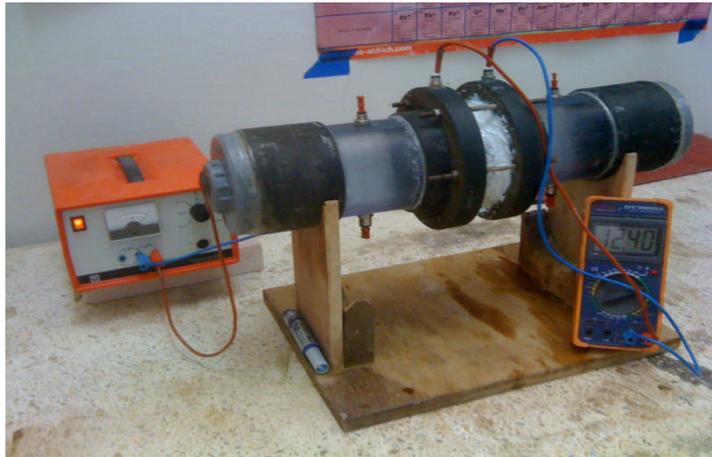
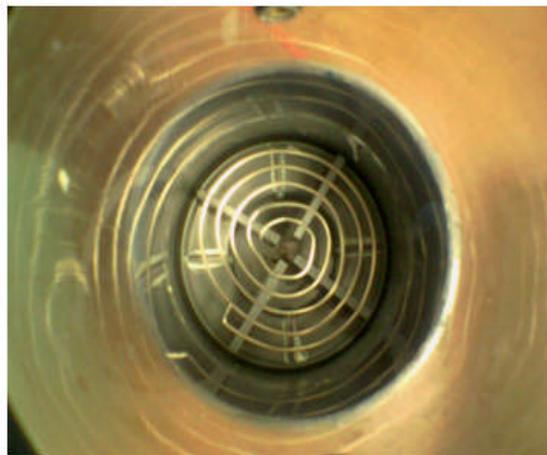


Figure IV.5 CELLULE.

Le champ électrique est apporté par l'intermédiaire de deux électrodes l'une sous forme de disque en acier placé dans la partie amont (cathode) et l'autre sous forme de spirale en cuivre-niobium dans la partie aval (anode), le tout est relié à un générateur de tension continue.



cathode



anode

Figure IV.6 : Electrodes d'alimentation [DJE 2007].

A l'aide d'un générateur on applique un champ électrique pour accélérer le déplacement des chlorures au sein du béton saturé, ce qu'on appelle la migration, et la diffusion se fait sous l'effet du gradient de concentration. Les compartiments amont et aval sont régulièrement vidangés, rincés et remplis de la solution initiale. Durant toute la période de l'essai, on change la solution du compartiment aval chaque jour, et chaque semaine, on change la solution du compartiment amont, en mesurant chaque fois la tension appliquée entre les bords de l'échantillon pour la maintenir constante pendant la durée de l'essai.

Par le dosage des solutions prélevées dans le compartiment aval, on peut déterminer le coefficient de diffusion effectif à partir de la mesure de la concentration en chlorures. La durée de l'essai dépend du niveau de la microstructure et du type du béton. Le temps maximal pour un béton ordinaire est d'environ 15 jours.

En fait, l'arrêt de l'essai est conditionné par une évolution constante de la concentration cumulée en fonction du temps.

IV.5.3 Tension appliquée

Dans le générateur, on applique une tension de 15V pour avoir un potentiel de 12V imposé à l'échantillon. Cette tension est mesurée à l'aide d'un voltmètre en utilisant une électrode de référence (fig. IV.7), elle ne peut pas être constante durant tout l'essai, donc on doit la régler à chaque fois.

L'ordre de grandeur choisi (12V) est adopté dans la littérature afin d'éviter la production d'hypochlorite [PRI 1999], la limitation de l'échauffement par effet de joule [ARS 1999] et la durée de l'essai.



Figure IV.7 : Electrode de référence.

IV.5.4 Titration des solutions

La détermination des concentrations en chlorure est effectuée par dosage manuel en milieu acide. La solution de titration est une solution de AgNO_3 dont la concentration est de 0,05 M. Le matériel utilisé pour ces titrations se compose d'une burette de 50 ml, un bécher de 100 ml, une balance analytique permettant de peser à 0,0001 g près, une microburette graduée au $1/100^{\text{ème}}$ du ml ainsi que des erlens meyer.

- **Préparation des solutions**

Solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0.05 M : dissoudre 8.4935 g de nitrate d'argent dans 1 litre d'eau distillée ou déminéralisée. Homogénéiser et conserver en flacon teinté;

Chromate de Potassium (KCrO_4) à 10 % : dissoudre 10 g de Chromate de potassium dans 100 ml d'eau distillée ou déminéralisée. Homogénéiser et conserver en flacon.

- **Titration**

A chaque échéance, trois échantillons (par prélèvement) d'environ 5 ml sont dosés à chaque fois afin de déterminer la concentration en chlorures. Les prélèvements sont stockés dans des flacons en polyéthylène fermés et placés à la température de $20 \pm 5^\circ \text{C}$ avant dosage. La solution prélevée est pesée pour déterminer son volume exact.

A l'issue du prélèvement effectué de la solution chlorurée en Cl^- incolore et de concentration molaire C_{Cl^-} , (exprimé en mol/l), on note son volume V_{pCl^-} (exprimé en ml), et on ajoute 2 ou 3 gouttes de solution de chromate neutre de potassium de couleur jaunâtre servant d'indicateur de fin de réaction.

Pour doser notre solution, on commence à ajouter progressivement la solution de nitrate d'argent (incolore) contenant l'ion Ag^+ de concentration molaire C_{Ag} (exprimé en mmol/l). Le dosage se termine lorsque la solution à titrer, vire vers une couleur rouge brique (point d'équivalence), on note le volume V_{eq} (exprimé en ml).



Photos IV.8 : Titration des solutions.

Le calcul de la concentration en chlorures s'appuie sur l'équation suivante :

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Ag}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{pCl}^-}} 1000 \quad (\text{mmol/l}) \quad \text{IV.1}$$

Où C_{Cl^-} est la concentration en chlorure de la solution, V_{eq} est le volume équivalent, C_{Ag} est la concentration de nitrate d'argent et V_{pCl^-} le volume de prélèvement de la solution à doser.

Ou encore :

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{Ag}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{pCl}^-}} 1000 M_{\text{Cl}^-} \quad (\text{mg/l}) \quad \text{IV.2}$$

Avec : N_{Ag} : normalité du nitrate d'argent = 0.05 M,

M_{Cl^-} : masse molaire de Cl prise égale à 35.5 mol/l.

La réalisation des dosages en chlorures par la méthode de titration manuelle peut mettre en évidence des incertitudes de mesures d'autant plus grandes que les solutions à doser sont concentrées et les volumes prélevés petits.

Pour cela, pour chacune des solutions à doser, 3 prélèvements au moins sont effectués. Le résultat du prélèvement de la solution est obtenu en effectuant la moyenne des résultats de chacun des dosages. Si l'un des échantillons présente une variation supérieure à 5 % par rapport à la valeur moyenne des 3 échantillons, de nouveaux dosages sont effectués.

Cette expérience, nous permet de déterminer J , le flux d'ions chlorures passant à travers les échantillons de béton. Connaissant J , il est ensuite possible de calculer D_{mig} , le coefficient de diffusion des ions Cl^- .

IV.5.5 Calcul du coefficient de diffusion

Lorsque la vitesse de déplacement des ions chlore est constante (figure II.9) la diffusion de ces ions dans le béton est sous régime stationnaire.

Le coefficient de diffusion est obtenu en régime stationnaire à l'aide de l'équation IV.5 de Nernst Planck simplifié :

$$D_{mig} = \frac{RTL}{zFEc_0} J \quad \text{IV.3}$$

Avec

J : Le flux des ions chlorures ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)

z : Valence de l'ion chlore égale à 1

E : Champs électrique mesuré (12 ± 1) V

L : Epaisseur de l'échantillon $0,48 \pm 0,02$ m

C_0 : La concentration du compartiment amont ($0,513 \text{ mol/m}^3$)

D_{mig} : le coefficient de diffusion de l'espèce ionique

F la constante de Faraday ($96480 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$)

R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/ (mol} \cdot \text{K)}$),

T la température thermodynamique ($293,15 \pm 2$) K

Le flux des ions chlorures est calculé à partir de l'équation suivante :

$$J = \frac{(\Delta c)V}{St} \quad \text{IV.4}$$

Avec :

(Δc) : La différence de concentration dans le compartiment aval (mol/m^3) pendant un temps t (s).

V : Le volume du compartiment aval ($1.82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$).

S : La section de l'échantillon ($78.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

IV.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre on a présenté tout le programme expérimental que nous avons réalisé au niveau de notre laboratoire notamment les essais de la porosité accessible et la migration des chlorures au sein du béton.

On a travaillé avec le squelette granulaire optimisé de Mr Bouterfas, avec un rapport E/L égal à 0,55. Et pour quelques comparaisons, on a utilisé la même formulation avec des ajouts pouzzolaniques (5% et 10%).

La titration a été faite manuellement, on utilisant les nitrates d'argent et les chromates de potassium afin de bien voir le point de virage et la couleur rouge brique.

D'après ces essais, les résultats obtenus sont affichés d'une façon très claire dans le chapitre suivant ainsi que leurs interprétations.

Très important :

Nos résultats sont comparés à ceux trouvés par Mr. Touil dans son travail de magistère qui date de 2009 car il a testé le béton de référence noté ici BO suivant le même procédés expérimental que nous avons cheminé aussi.

V.1 INTRODUCTION

En vue de prédire la durabilité du béton, sujet de notre étude [Bouterfas, 2010], nous avons choisi dans le cadre de notre programme expérimental de déterminer, au laboratoire, le coefficient de diffusion des chlorures en régime permanent et d'étudier à la fois, l'effet de la durée de cure du béton et l'impact de la pouzzolane comme addition au ciment sur la migration des chlorures.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats des essais effectués ainsi que leurs interprétations. On abordera, dans un premier temps, les résultats relatifs à porosité ouverte des différents bétons étudiés et nous discuterons ensuite, des résultats des essais de migration obtenus. De plus, la validation de nos essais se fera en les comparant aux résultats de la littérature.

V.2 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Au terme de cette campagne de caractérisation des bétons étudiés, le tableau V.1 récapitule les propriétés mécaniques et les différents indicateurs de durabilité déterminés dans le cadre de ce travail.

Tableau V.1: Propriétés mécaniques et indicateurs de durabilité des bétons étudiés.

Échantillons	Masse volumique apparente (kg/m ³)	F _{c 28} (MPa)	Porosité accessible à l'eau (%)		D _{mig} 10 ⁻¹² (m ² /s)	Temps de retard (h)
			(85° C)	(65° C)		
BR (28 jours)	2332,60	36,1	12,41	12,02	1,84 1,86 ^[3]	60,63
BR (90 jours)	–	–	12, 30	–	1,42 1,20 ^[3]	79,26
BP5 (28 jours)	2265,66	30,8	13,80	–	–	–
BP10 (28 jours)	2266,04	30,1	13,99	13,16	–	–
BP10 (90 jours)	2242,54	–	13,89	–	2,27 2,26 ^[3]	40,71
BO (TOUIL) (28 jours) [TOU, 2009]	2383	34,50	15,16	–	2,89	55,76

^[3] les coefficients de migration calculés après corrélation des courbes du régime stationnaire.

V.2.1 Évaluation de la porosité accessible à l'eau

La porosité est considérée comme un paramètre extrêmement important pour caractériser les bétons à cause de son rôle majeur. En effet, la porosité gouverne d'une part, les caractéristiques mécaniques des bétons et d'autre part, la résistance à la pénétration des agents agressifs.

V.2.1.1 Influence de la durée de cure

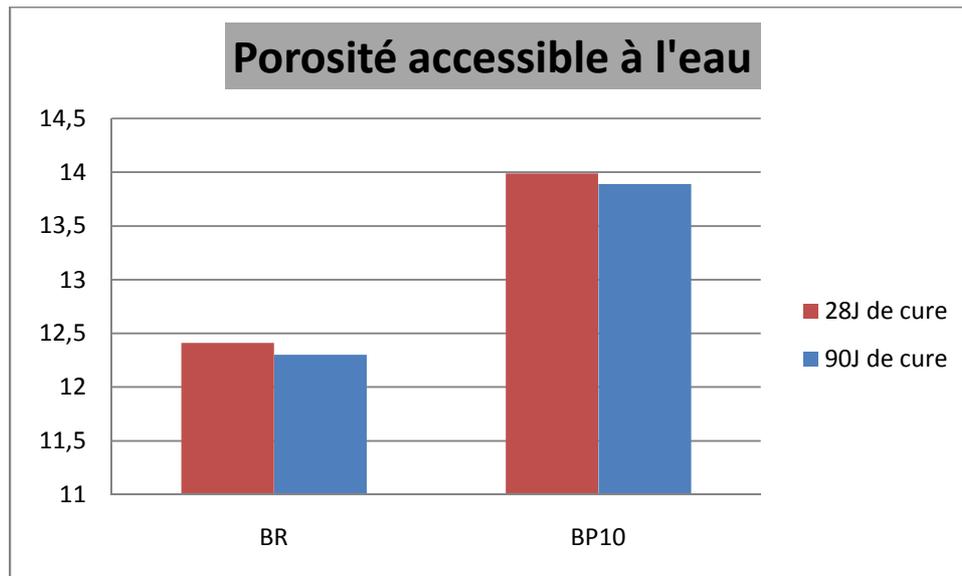


Figure V.1: Influence de la durée de cure sur la porosité.

La figure V.1 montre clairement que la porosité des bétons étudiés est en étroite relation avec la durée de cure. En effet, le temps permet une plus grande hydratation de la matrice cimentaire permettant la formation de plus d'hydrates responsables de la modification de la structure des pores. Seulement, pour notre cas d'étude, la diminution n'a guère dépassé 1% pour deux mois de cure supplémentaires. Il faudra attendre plus de temps, dans des conditions favorables, pour avoir une atténuation des vides.

V.2.1.2 Influence de l'ajout pouzzolanique

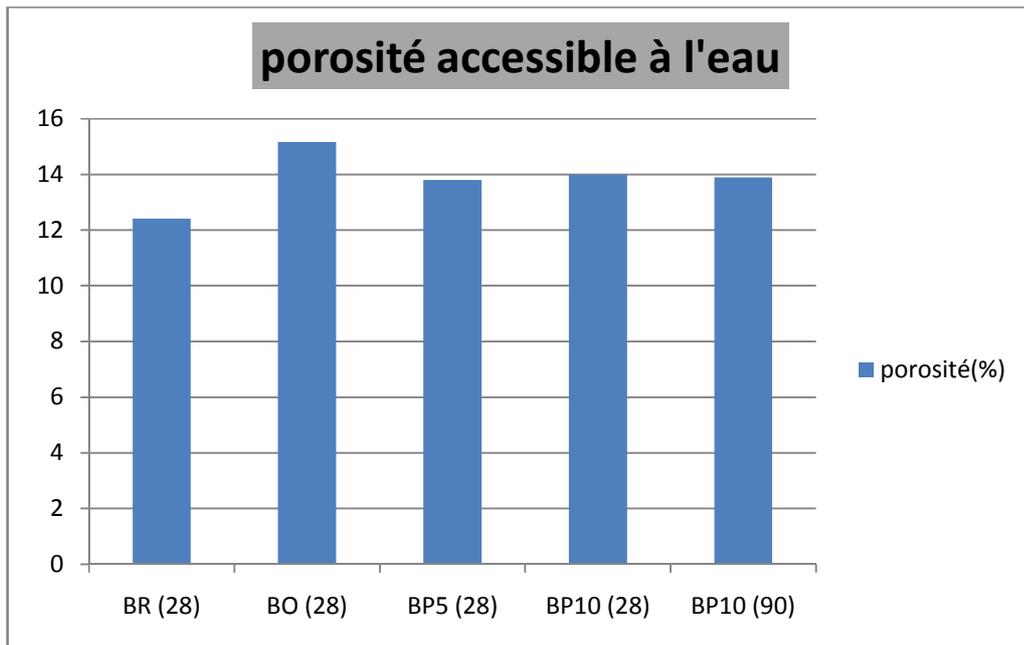


Figure V.2: Influence de la pouzzolane sur la porosité.

L'évolution de la porosité accessible à l'eau corrobore l'effet non-immédiat de la pouzzolane, car la porosité la plus petite est celle du béton de référence (12,41%).

L'addition de la pouzzolane a induit une augmentation de la porosité, elle est d'autant plus importante que le taux d'addition est plus grand. L'augmentation est respectivement de 11 et 13 % pour des taux d'addition de 5 et 10% de pouzzolane qui se substitue, en masse, au ciment.

V.2.1.3 Relation porosité – résistance

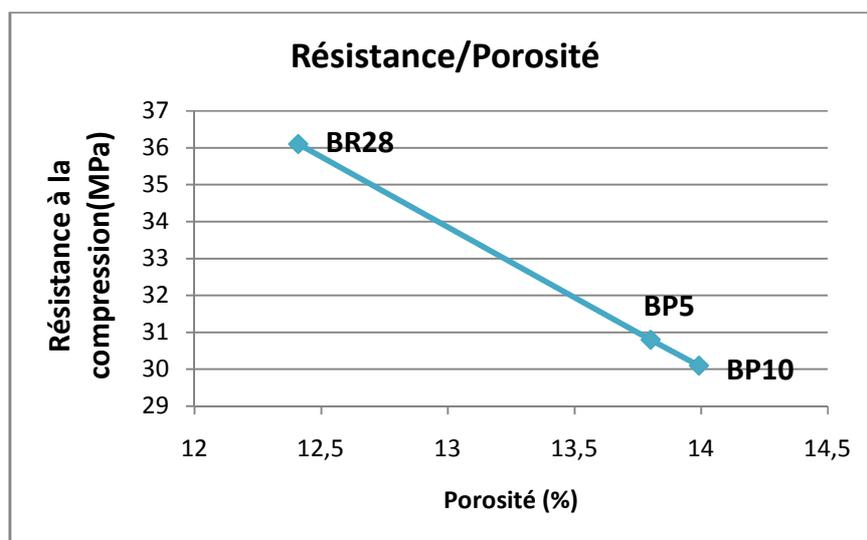


Figure V.3: Corrélation porosité accessible à l'eau et résistance à la compression.

La figure V.3 présente la relation linéaire qui existe entre la résistance à la compression et la porosité accessible à l'eau des bétons étudiés. Il est clair que l'ajout de la pouzzolane n'est pas

favorable à l'amélioration de la porosité du béton local étudié. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Touil dans son mémoire de magister [TOU 2009]

V.2.2 Évaluation des résultats de l'essai de migration

Après avoir discuté les résultats de la porosité, on présente les résultats de la diffusion des chlorures au sein du béton.

Le coefficient de diffusion est calculé en condition saturée dans le compartiment aval en régime permanent. Ceci permet d'éliminer en outre l'influence sur le coefficient de diffusion des interactions des chlorures avec la matrice cimentaire. L'évolution en fonction du temps de la concentration des chlorures traversant l'échantillon de béton et arrivant au compartiment anodique, est déterminé par dosage titrimétrique manuel. La pente de la droite de cette variation avec le temps permet de calculer le coefficient de diffusion effectif correspondant à chaque type de béton testé et le temps de retard correspond à l'asymptote linéaire de la phase du régime permanent, prolongée sur l'axe des abscisses de [TOU, 2009]. Les résultats sont présentés sur la figure V.4.

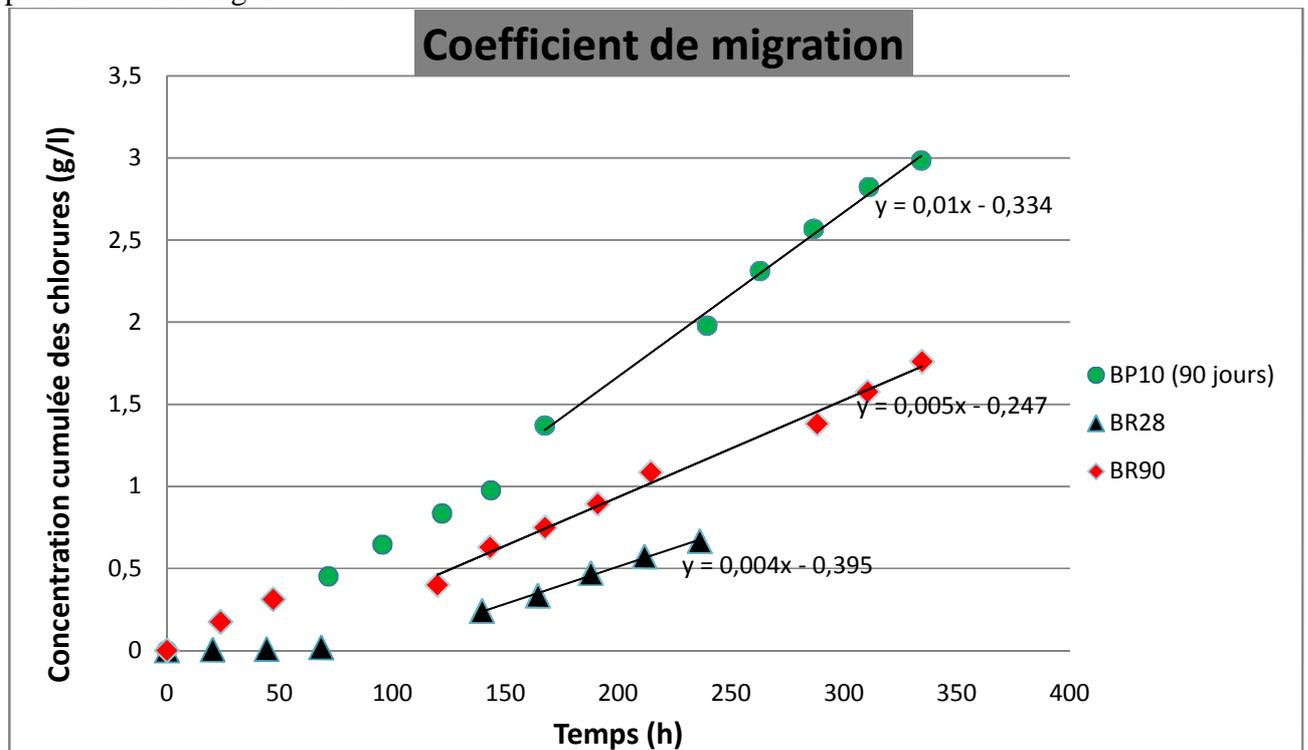


Figure V.4: Évolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps des trois types du béton.

Le tracé des droites présentées sur la figure V.4 a été effectué à l'aide du logiciel Excel. Ces droites nous ont permis de calculer les coefficients de diffusion de chaque béton ainsi que leurs temps de retard (voir tableau V.1).

Les bétons avec additions présentant des porosités plus grandes vis-à-vis du béton de référence montrent des coefficients de diffusion relativement plus importants et un temps de retard moindre qui se traduit par une faible tortuosité facilitant le transport diffusif des

chlorures. Par rapport aux résultats de Touil [TOU, 2009], le béton que nous avons étudié, présente de meilleures performances.

V.2.2.1 Influence de la durée de cure

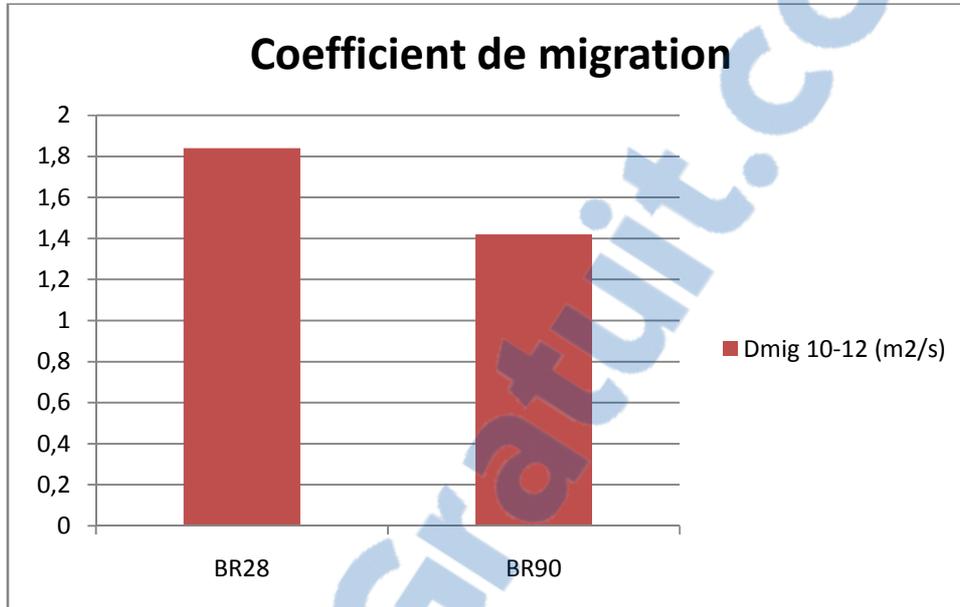


Figure V.5: Influence de la durée de cure sur le coefficient de diffusion.

La figure V.5 montre qu'une durée de cure plus longue va dans le sens d'une diminution du coefficient de diffusion, et cela revient à une production nettement plus substantielle des C-S-H, qui comblent les pores en rendant les chemins plus tortueux, et mieux affermir ainsi le matériau en fractionnant sa porosité capillaire.

V.2.2.2 Influence de l'ajout pouzzolanique

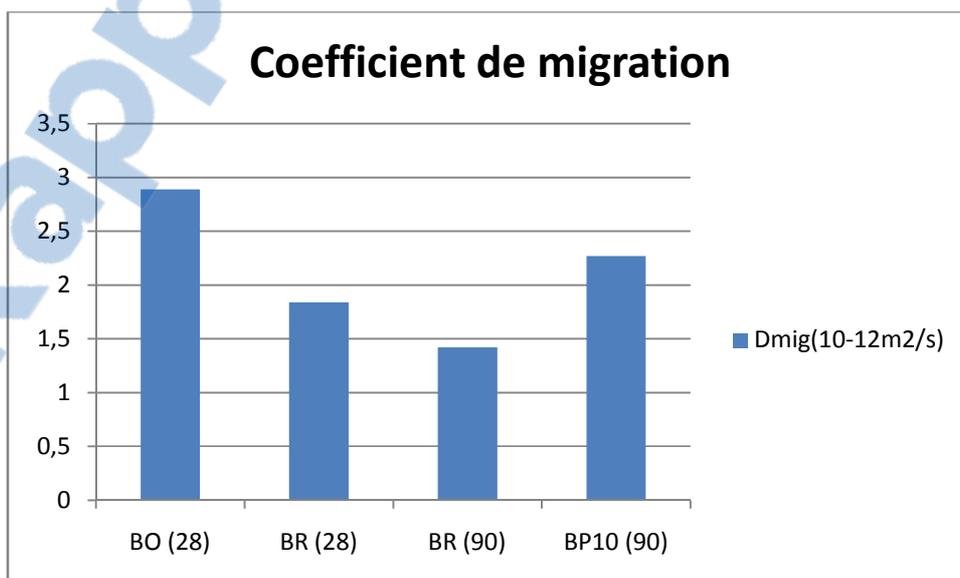


Figure V.6: Influence de la pouzzolane sur le coefficient de diffusion.

On remarque sur la figure V.6, une augmentation du coefficient de diffusion dans le béton avec l'ajout pouzzolanique (10%), même pour une durée de cure de 90 jours, ce qui reflète une modification de la microstructure du béton étudié.

On constate aussi que notre de béton de référence a présenté des coefficients de diffusion situé dans l'intervalle : 10^{-12} et 2.10^{-12} m^2/s , ce qui le caractérise -selon le tableau II.1- par une durabilité moyenne. En revanche, le béton ordinaire formulé par Touil [TOU, 2009] et le béton aux additions pouzzolaniques à 10% sont caractérisés par une durabilité médiocre ($D_{mig} > 2.10^{-12}$ m^2/s).

V.3 CONCLUSION

L'étude expérimentale nous a révélé que les bétons sans additions que nous avons étudiés, présentent une durabilité moyenne qui les prédestinent à la réalisation des ouvrages marins.

L'ajout pouzzolanique dépassant la proportion de 5% au ciment de Béni Saf, qui à l'origine contient environ 12% de pouzzolane naturelle, peut être néfaste vis-à-vis des performances des bétons dont ils sont formulés. La porosité et la diffusivité du béton s'en trouvent augmentées, en revanche sa résistance à la compression diminue car cette quantité de pouzzolane ajoutée au béton désordonne sa microstructure. Aussi, les résultats ont montré que le coefficient de diffusion de notre matériau béton est légèrement atténué avec une durée de cure plus longue.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La résistance mécanique n'est plus le seul facteur pris en compte par l'ingénieur, dans le calcul de la stabilité des structures en béton armé. La performance durabilité qui traduit le vieillissement de ces structures dans des milieux agressifs, est d'actualité car elle peut être à l'origine de la diminution de la durée de vie du béton armé soumis à des milieux d'agressivité sévère. Nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail expérimental à l'attaque des chlorures des milieux marins sur les constructions en béton armé, qui reste un phénomène complexe.

Notre recherche expérimentale s'est focalisée sur la détermination des coefficients de diffusion d'un béton ordinaire dont le squelette a été récemment optimisé, simulant ainsi la diffusion par gradient de concentration des chlorures dans un milieu saturé. Tout le long de cette recherche, nous avons mesuré deux indicateurs de durabilité : la porosité accessible à l'eau et le coefficient de diffusion effectif issu d'essais de migration en régime stationnaire à l'aide d'une cellule réalisée dans le cadre des travaux de B. Touil. Aussi, nous avons étudié l'influence d'un ajout pouzzolanique à diverses proportions : 5 et 10% sur ces indicateurs de durabilité ainsi que la durée de cure du béton : 28 et 90 jours.

Nos résultats ont montré que le béton ordinaire testé présente une durabilité plutôt moyenne et peut être préconisé dans la réalisation d'ouvrages marins, vu sa porosité relativement faible qui traduit résistance à la compression supérieure à 30 MPa à 28 jours.

Aussi, nous avons montré que la pouzzolane avec un ajout supérieur à 5% au ciment composé étudié, affecte négativement la structure granulaire du matériau en augmentant la porosité et le coefficient de diffusion quand on passe d'un béton ordinaire (BR) à un béton à 10% d'addition de pouzzolane (BP10). Néanmoins, une durée de cure plus longue est favorable à l'amélioration du comportement de ce matériau car elle a contribué à la diminution du coefficient de diffusion; où nous avons enregistré une réduction du coefficient de diffusion d'un rapport de 77% quand on passe d'une cure de 1 à 3 mois.

➤ **PERSPECTIVES :**

- La recherche d'une meilleure compacité du béton ordinaire que nous avons étudié en vue de voir passer sa durabilité de la classe moyenne à bonne.
- Tester d'autres ajouts minéraux, avec différents rapports E/L.
- Étudier l'effet d'adjuvants et son impact sur le phénomène de transport ionique.
- En plus des bétons de laboratoire, on peut examiner des bétons provenant de divers ouvrages existants afin d'estimer leur durabilité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[**AAS 1998**] AASHTO (1998) « Standard method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration », T259-80, American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C., U.S.A.

[**AFGC 2004**] AFGC, Association Française de Génie Civil, Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages. Documents scientifiques et techniques, 2004.

[**AFR 1997**] AFREM : groupe durabilité des bétons, « Mode opératoire recommandé, essai de perméabilité au gaz du béton durci », Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », Toulouse, 1997, p. 283

[**AMI 1997**] AMIRI et col., (1997) « A complement to the discussion of Xu A., Chandra S., calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurement by Andrade C. » Cement and Concrete Research, 27, pp. 951-957.

[**AMO 2009**] AMOR B. (2009), « Transfert dans les bétons non saturés : Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique », Thèse de doctorat, Université de Nantes, p. 189

[**AND 1993**] ANDRADE C. (1993) « Calculation of chlorides diffusion in concrete from migration measurements », Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 724-742.

[**ARS 1999**] ARSENAULT J. (1999) « Etude des mécanismes de transport des ions dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration », Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse et université Laval,

[**BAM 1987**] BAMFORTH P., (1987) « The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gaz », Magazine of Concrete Research, Vol. 39, no. 138, pp. 3-11.

[BAR 1992] BARON J. et OLLIVIER J. P. (1992) « Durabilité des bétons », Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, France.

[BAR 1995] BARON J. et col. (1995) « Le béton hydraulique (connaissance et pratique) », Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, France,

[BAR 2004] BAROGHEL-BONY V. (2004) « Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages –Maitrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction- Etat de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité », Document scientifique et technique de l'Association Française de Génie Civil.

[BAR 2006] BAROGHEL et col. (2006) « Assessment of transfert properties of cementitious materials. A major challenge as regards durability ». Colloque national sur les propriétés de transfert des géomatériaux, Transfert 2006, Ecole centrale de Lille, 1-2 février.

[BEA 1990] BEAUDOIN J.J., RAMACHANDRAN V.S. et FELDMAN R.F. (1990) "Interaction of chloride and C-S-H", Cement and Concrete Research, 20, pp.875-883.

[BEL 2011] BELAROUCI A. (2011), « Influence de la température sur le transfert des ions chlores dans les bétons », Magister, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, p. 131

[BEN 2009] BENKADDOUR M., KAZI AOUAL F., SEMCHA A. (2009) « Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle »

[BEN 2011] BEN FRAJ A., HOUHOU N. , BONNET S. , KHELIDJ A. (2011) « Interaction Endommagement/ transfert dans les bétons saturés et partiellement saturés », AUGC, Université de Tlemcen, pp. 329-338.

[BIG 1994] BIGAS J.P. (1994) « La diffusion des ions chlores dans les mortiers », Thèse de doctorat en Génie civil, INSA de Toulouse, France,

[BOG 1952] BOGUE R.H. (1952), « La chimie du ciment Portland », Edition Eyrolles, France.

[BON 1999] BONNET S., PERRIN B. (1999) "Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers". *Materials and Structures*. Vol 32, N° 221, Août-Septembre, pp. 492-499

[BOUK 2010] BOUKLI HACENE S. M. A. (2010) « Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, Janvier, p. 234.

[BOU 2012] BOUTERFAS M. (2012), « Optimisation de la compacité du squelette granulaire », Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, 10 Mars.

[BUE 1995] BUENFELD N.R, SHURAFDA-DAOUDI M.T. and Mc LOUGHLIN I.M. (1995) « Chloride transport due to wick action in concrete » *Proceedings of the International RILEM workshop: « Chloride penetration into concrete »* Saint-Rémy-Lès-Chevreuse, France.

[CAN 2009] CANESCO VLADMIR (2009) “ ??? » MEMOIRE EN CHIMIE (A COMPLETER)

[CEN 2001] CENTRE D'INFORMATION SUR LE CIMENT ET SES APPLICATIONS, La normalisation française des ciments, Norme NF EN I 97-1, 2001.

[CHI 2009] Chihaoui R., Khelafi H., Mouli M., Senhadji Y. (2009) « EFFETS DE LA POUZZOLANE NATURELLE SUR LA DURABILITÉ DES MORTIERS EXPOSÉS AUX ATTAQUES SULFATIQUES »

[COL 1970] COLLEPARDI M., MARCIALIS A. et TURRIZIANI R. (1970) “The kinetics of chloride ions penetration in concrete”, *Il Cemento*, Vol. 67, pp. 157-164,

[DEB 2008] DEBY F. (2008) « Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin », Thèse de Doctorat, université de Toulouse, 183 p.

[DRO 1982] DRON R. et VOINOVITCH I.A. (1982) « L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres volantes in «Le béton hydraulique Paris », Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées,

[DJE 2007] DJERBI A. (2007), « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorures », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 195 p.

[DJE 2012] DJELIL M. (2012) «Étude Bibliographique et numérique des phénomènes de transport dans le béton», Magister, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, 153 p.

[DJR 2007] DJERBI A. (2007) «Effet de l'endommagement mécanique sur la diffusion des ions chlorure dans les bétons», XXV^{ème} Rencontres Universitaires de Génie Civil, IUT de Saint Nazaire, 8 p.

[FRA 1998] FRANCY O. (1998) « Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau », PhD Thesis, Université Paul Sabatier, France.

[FRE 1994] FREY R., BALOGH T. et BALAZS G. L. (1994) “ Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes”, Cement and Concrete Research, Vol. 24, N° 5, pp. 863-873,

[GDB 2007] ?

[GHO 2011] TOUIL B., GHOMARI F., BEZZAR A. et KHELIDJ A. (2011), « Etude des performances de durabilité des bétons locaux », AUGC, Université de Tlemcen, Algérie, p. 12,

[GOS 1999] GOSPODINOV P. N., KAZANDJIEV R. F., PARTALIN T. A. et MIRONOVA M.K. (1999) “Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects”, Cement and Concrete Research, Vol. 29, N° 10, pp. 1591-1596,

[GRO 2001] GRONDIN F. et COUTABLE S. (2010) « Caractérisation de matériaux de réparation pour ouvrages en béton armé corrodés » Rapport de stage, Ecole centrale de Nantes, France

[HAS 2012] HASSOUNE M. (2012) « Etude de la durabilité du béton au contact du milieu marin : Effet du rapport E/C », Magister, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, 89 p.

[HAU 1967] HAUSMANN D.A. (1967), « Steel corrosion in concrete », Materials protection, Vol. 4, pp.19-22.

[HAW 2002] HAW M. D. (2002) “Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history”, Journal of Physics: condensed Matter, 14, pp. 7769-7779.

[HEN 2000] HENRY D., BAROGHEL-BOUNY V. et CHAUSSADENT T. (2000) “ Détermination des profils de pénétration et de la diffusivité apparente des ions chlorure dans les bétons en régime stationnaire”, Actes des journées scientifiques du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, pp. 47-55,

[HER 2008] HERMIDA G. (2008) « Influence du volume de pâte et de la concentration en ciment sur la performance du béton: vers le développement d'un béton à contenu minimal en pâte », Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France.

[HSN 2012] HASSOUNE M., GHOMARI F., BEZZAR A. et KHELIDJ A. (2012) « Étude de l'effet du rapport E/C, de la classe de résistance du ciment et de la durée de cure sur la diffusion des bétons », AUGC, Chambéry, France, 11 p.

[IZQ 2004] IZQUIERDO et col. (2004) “Potentiostatic chloride threshold values for rebar depassivation: experimental and statistical study”, Electrochimica Acta, 49,2731-2739.

[KAY 1995] KAYYALI O.A. and HAQUE M.N. (1995) « The Cl-/OH- ratio in chloride contaminated concrete: a most important criterion » Magazine of Concrete Research, Septembre, 47, N° 172, pp. 235-242.

[KHE 2008] KHELLIDJ A., BONNET S., (2008) « La durée de vie des ouvrages en béton armé situés sur la façade atlantique » Report n° 2-1 Concrete in marine environment MEDACHS – Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197, p. 33

[MAH 2006] MAHMOUD I. (2006) « Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures (ponts, centrales nucléaires) » Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France, Avril, 225 p.

[MAR 2003] MARTIN-PEREZ B. et LOUNIS Z. (2003) "Numerical modelling of service life of reinforced concrete structures", in Workshop Life Prediction and Aging Management of Concrete Structures, Paris, France.

[MAS 1997] MASI M., COLELLA D., RADAELLI G. et BERTOLINI L. (1997) "Simulation of chloride penetration in cement based materials", Cement and Concrete Research, Vol. 27, N° 10, pp. 1591-1601,

[MOU 2010] MOULI M., SENHADJI Y., BENOSMAN A. S., KHELAFI H. (2010) « Résistance aux acides et à la pénétration des ions chlorures des mortiers avec pouzzolane et fine calcaire », ??

[NEV 2000] NEVILLE A. M. (2000) « Propriétés des bétons », Edition Eyrolles, France.

[NGU 2006] NGUYEN T.S., (2006) « Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, France, p. 220

[NGU 2007] NGUYEN T.Q. (2007) « Modélisation physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires », Thèse de Doctorat, ENPC, France.

[NIE 1991] NIELSEN (1991)« Salts in porous materials », Technical Report of the building materials laboratory. The technical university of Denmark.

[NT BUIL 1999] NT Build 443, Nordtest, Concrete, hardened : accelerated chloride penetration, 1995.ou 1999 ??

[**NT BUIL 1999**] NT Build 443, Nordtest, Concrete, mortar and cement based repair materials : chloride migration coefficient from non steady state migration experiments, 1999

[**PAG 1981**] PAGE C.L., SHORT N.R. et EL TARRAS A. (1981) “Diffusion of chloride ion in hardened cement pastes”, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 395-406,

[**PER ?**] PERREAULT-CHABOT J., JOLIN M., SAMSON E. (?) « Influence des conditions d’exposition des stationnements multiétagés sur la pénétration des chlorures dans le béton », ??

[**RAH 1987**] RAHARINAIVO A., BREVET P., GRIMALDI G., and PANNIER G. (1987) «Relationship between Concrete Deterioration and Reinforcing-Steel Corrosion » Durability of Building Materials, Vol. 4, pp. 97-112.

[**RUS 1989**] RUSSEL W. B., SAVILLE D. A., SCHOWALTER W. R. (1989), Colloidal dispersions, Cambridge University press, ??

[**TAN 1993**] TANG L. et NILSSON L.O. (1993) “Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars”, Cem. Concr. Res., 23, pp. 247-253.

[**TAN 1999**] TANG L. (1999) “Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions”, Part 2 : experimental evaluation, Cem. Concr. Res., 29, pp. 1469-1474.

[**TAN 2003**] TANG L. (2003) “Chloride ingress in concrete exposed to marine environment-field data up to 10 years exposure”, SP Report 2003:16, Building Technology, Swedish National Testing and Research Institute, Boras, Sweden,

[**TAY 2004**] TAYLOR H.F.W. (2003), “Cement chemistry”, Thomas Telford edition, Reprinted 2003, 2004.

[**THO 1998**] THOMAS M.D.A., BAMFORTH P.B. (1998) “Modelling chloride diffusion in concrete. Effect of fly ash and slag”, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 487–495,

[TOU 2009] TOUIL B., (2009) « Etude de la diffusion des chlorures dans les bétons locaux », Magister, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, p. 182

[TOU 2012] TOUIL B., GHOMARI F., BEZZAR A., KHELIDJ A. et BONNET S. (2012) « Effet de la pouzzolane sur les paramètres de transport des bétons locaux », IV^{ème} Séminaire National, Matériaux, Procédés et Environnement, Université de Boumerdès, 15-16 Mai, Algérie,

[TRU 2000] TRUC O. (2000) “Prediction of chloride penetration into saturated concrete – Multi-species approach”, Thèse de doctorat, Toulouse, France, 200 p.

[34]APPLET 1-6 2010

[35]APPLET 1-4 2010

[36] RAPPORT LE BRIS 2010

[VAN 1981] VAN BRAKEL et col. (1981) « Mercury Porosimetry: State of the Art ». Powder Technology, 29, pp. 127-145.

[VU 2000] VU K.A.T., STEWART M.G. (2000) “Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models”, Structural Safety, Vol. 22, N° 4, pp. 313-333,

[1] www.cetu.equipement.gouv.fr, 23 avril 2010

[2] www.planete-tp.com, 23 avril 2010

[3]

[4] <http://trid.trb.org/view.aspx?id=941026>, 05 aout 2012

[5] www.pole-geniecivil-ecoconstruction.fr/test_engines/737/to_pdf.pdf, 05 aout 2012