

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université de Tlemcen  
Faculté de Technologie  
Département de Génie Civil



Mémoire pour l'Obtention du Diplôme  
de Master en Génie Civil  
Spécialité Ingénierie des Structures

**Thème**

**INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FIXATION DES  
CHLORURES PAR LES BETONS**

**Présenté et soutenu le    Décembre 2012 par**

**M<sup>r</sup> SERGHINE Sidi Mohammed**

**Devant le Jury composé de :**

<b>M<sup>r</sup> HOUTI. F</b>	<b>MCB</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>r</sup> BOUKLI HACENE S. M. A.</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup> TALEB. O</b>		<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup> GHOMARI. F</b>	<b>Pr</b>	<b>Encadreur</b>
<b>M<sup>r</sup> BEZZAR. A</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadreur</b>
<b>M<sup>r</sup> TOUIL. B</b>		<b>Encadreur</b>

## LISTE DES PHOTOS

<i>Photo II.1.</i>	Efflorescences.....	37
<i>Photo II.2.</i>	Faïençage.....	38
<i>Photo II.3.</i>	Éclats du béton.....	39
<i>Photo II.4.</i>	Nid de cailloux.....	39
<i>Photo II.5.</i>	Fissurations.....	40
<i>Photo II.6.</i>	Poteau porteur sous garage électrifiée.....	41
<i>Photo II.7.</i>	Poteau support de ligne.....	41
<i>Photo II.10.</i>	Quai en zone de marnage.....	42
<i>Photo II.11.</i>	Tuyau en béton armé.....	42
<i>Photo IV.2.</i>	Disques du béton ordinaire.....	98
<i>Photo IV.3.</i>	Saturation sous vide (Dessiccateur – Pompe à vide).....	99
<i>Photo IV.4.</i>	Les broyats de l'essai d'isotherme.....	102
<i>Photo IV.5.</i>	Préparation des solutions.....	103
<i>Photo IV.6.</i>	Récipients contenant la solution et la poudre de béton.....	104

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1.</b>	Masse des constituants contenus dans un kg d'eau de mer, rapportée à la salinité.....	35
<b>Tableau III.1.</b>	Constante d'équilibre du sel de Friedel à partir des concentrations des ions dans la solution.....	65
<b>Tableau III.2.</b>	Constante d'équilibre des phases solides considérées dans la simulation.....	66
<b>Tableau III.3.</b>	Composition chimique des ciments CEM I 52,5 PM ES ; 42,5; «HS65 » et « EZ375 » ; 52,5 N.....	79
<b>Tableau III.4.</b>	Composition des matériaux de CEM I étudiés.....	79
<b>Tableau III.5.</b>	Comparaison entre le modèle élémentaire et les données expérimentales issues de matériaux de CEM I.....	80
<b>Tableau III.6.</b>	Propriétés mécaniques et physiques des bétons.....	90
<b>Tableau IV.1.</b>	Composition chimique et minéralogique du ciment utilisé.....	95
<b>Tableau IV.2.</b>	Caractéristiques physiques du ciment de Béni-Saf.....	96
<b>Tableau IV.3.</b>	Composition du béton de référence (E/C=0,55).....	96
<b>Tableau IV.4.</b>	Préparation des solutions pour les températures (5, 22, 30, 40 et 50° C).....	103
<b>Tableau V.1.</b>	Caractéristiques du béton étudié.....	108
<b>Tableau V.2.</b>	Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour T=5° C.....	109
<b>Tableau V.3.</b>	Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour T=22° C.....	109
<b>Tableau V.4.</b>	Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour T=30° C.....	110
<b>Tableau V.5.</b>	Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour T=40° C.....	110
<b>Tableau V.6.</b>	Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour T=50° C.....	111
<b>Tableau V.7.</b>	Coefficients des Isothermes de Freundlich sur un béton ordinaire pour T=5, 22, 30, 40 et 50° C.....	114

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b>	Dégradation due à la corrosion des armatures.....	16
<b>Figure 2.</b>	Éclatement généralisé.....	17
<b>Figure 3.</b>	Un béton armé exposé à un environnement maritime.....	18
<b>Figure I.1.</b>	La diversité des formes du gel CSH.....	22
<b>Figure I.2.</b>	Microstructure de la zone de contact entre la pâte et le granulat :.....	23
	A) béton sans fumée de silice ; les cristaux de portlandite dans la zone de transition sont orientés perpendiculairement aux granulats,	
	B) béton avec fumée de silice, absence de la zone de transition, homogénéité du gel CSH.	
<b>Figure I.3.</b>	Echelle des porosités des matériaux cimentaires.....	26
<b>Figure I.4.</b>	Développement des résistances des bétons en fonction de la température.....	29
<b>Figure I.5.</b>	Micrographies caractéristiques après 1 jour et 1 an d'hydratation.....	31
<b>Figure I.6.</b>	Evolution des degrés d'hydratation (mesurés par analyse d'image).....	32
<b>Figure I.7.</b>	Evolution de la porosité (mesurée par analyse d'image).....	32
<b>Figure II.1.</b>	Evolution dans le temps de la concentration en chlorures au niveau d'une armature.....	46
<b>Figure II.2.</b>	Les étapes et les produits de la corrosion des armatures.....	47
<b>Figure II.3.</b>	Cinétique de dégradation des structures en béton armé.....	48
<b>Figure II.4.</b>	Conditions d'exposition en environnement marin.....	50
<b>Figure II.5.</b>	Processus électrochimique de corrosion par les chlorures.....	51
<b>Figure II.6.</b>	Modèle de PAGE et al. Attaque de l'acier par les ions chlorure.....	52
<b>Figure II.7.</b>	Isotherme de fixation des chlorures et des sulfates sur des C-S-H de synthèse.....	54
<b>Figure II.8.</b>	Représentation du flux de chlorures dans le béton.....	56
<b>Figure II.9.</b>	Exemple de profils en chlorures dans le béton.....	57
<b>Figure II.10.</b>	Isotherme d'interaction ions-matrice.....	58
<b>Figure III.1.</b>	Allure classique d'une isotherme d'interaction.....	61
<b>Figure III.2.</b>	Calibration de l'isotherme d'interaction par différentes formules empiriques.....	62
<b>Figure III.3.</b>	Vue au microscopique électronique à balayage de la structure du sel de Friedel (C), d'après Regourd et al.....	64
<b>Figure III.4.</b>	Evolution de la quantité de Cl <sup>-</sup> fixée au cours du temps.....	67
<b>Figure III.5.</b>	Illustration de l'adsorption des ions chlorures sur les gels de C-S-H.....	67
<b>Figure III.6.</b>	Modèle simplifié des échanges ioniques à la surface de C-S-H.....	68
<b>Figure III.7.</b>	Facteurs influençant la capacité de fixation des ions chlorures.....	70
<b>Figure III.8.</b>	Effet de la nature du ciment sur la capacité de fixation des ions chlorures d'après Tang et Nilsson.....	74
<b>Figure III.9.</b>	Effet de la teneur en SO <sub>2</sub> <sup>-4</sup> de la solution interstitielle et de la nature du sel sur la fixation des ions chlorures.....	75
<b>Figure III.10.</b>	Influence de l'agitation périodique des récipients sur l'évolution de la fixation d'ions chlorure par les trois formulations de béton immergées dans la solution 0,25 M NaCl + 0,1 M NaOH en fonction du temps.....	76
<b>Figure III.11.</b>	Comparaison des valeurs d'ions chlorure fixés par les trois formulations de béton dans des récipients agités avec celles obtenues dans des récipients non agités.....	76
<b>Figure III.12.</b>	Isothermes de fixation des chlorures obtenues sur des hydrates synthétisés.....	77

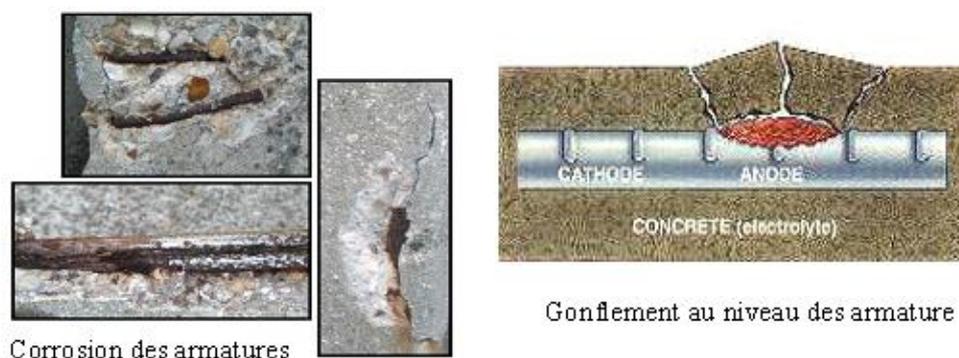
<b>Figure III.13.</b>	Comparaison entre les quantités mesurées de chlorures fixés et le modèle élémentaire proposé pour l'isotherme de fixation.....	81
<b>Figure III.14.</b>	Diminution de la quantité de la fixation des chlorures avec la température d'exposition.....	82
<b>Figure III.15.</b>	Influence de la nature du chlorure et de la température sur la capacité de fixation des chlorures dans les ciments CEM I, CEM III.....	83
<b>Figure III.16.</b>	Fixation des chlorures d'un béton à base de ciment Portland à différentes températures d'essai 5, 20, 40° C.....	84
<b>Figure III.17.</b>	Fixation des chlorures d'une pâte à base de ciment Portland à différentes températures d'essai 5, 20, 40° C.....	84
<b>Figure III.18.</b>	Capacité de fixation des chlorures dans les mortiers et les pâtes conservées à 21 et 80° C, chlorures ajoutés au coulage.....	85
<b>Figure III.19.</b>	Variation des Cl <sup>-</sup> fixés à températures 7 et 20° C en fonction des Cl <sup>-</sup> libres.....	85
<b>Figure III.20.</b>	Formation du sel de Friedel à 23 et 40° C ; décomposition du sel de Friedel à 80° C.....	86
<b>Figure III.21.</b>	Plan expérimental.....	89
<b>Figure III.22.</b>	Tracé des isothermes d'interaction du Béton 1.....	91
<b>Figure III.23.</b>	Tracé des isothermes d'interaction du Béton 2.....	91
<b>Figure IV.1.</b>	Extraction des disques d'une éprouvette.....	98
<b>Figure IV.2.</b>	Schéma de l'essai d'isotherme.....	101
<b>Figure V.1.</b>	Tracé de l'isotherme d'interaction du BO à 5° C, 22° C, 30° C, 40° C et 50° C.....	111
<b>Figure V.2.</b>	Tracé de l'isotherme d'interaction du BO à 5° C type Freundlich.....	113

# INTRODUCTION GENERALE

## 1. Contexte et Problématique

La durabilité du béton, armé ou non, dans de telles conditions, est devenue un sujet d'intérêt majeur et par conséquent, un domaine de recherche largement exploré.

D'ailleurs, en l'absence de sollicitations mécaniques à long terme (fatigue, fluage, abrasion, etc.) ou de réactions chimiques pathologiques de dégradation du béton (alcali-réaction, réaction sulfatique, etc.), c'est la corrosion des armatures qui est le problème majeur susceptible de réduire la durée de vie d'une structure en béton armé (*Figure 1*



**Figure 1.** Dégradation due à la corrosion des armatures (QUANG, 2007).

Plusieurs mécanismes physiques interagissent lors de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires. Dans le cas des ouvrages immergés dans l'eau de mer, la diffusion est le phénomène principal de transport puisque le matériau est en état de saturation totale. Cette diffusion est due à la différence de concentration ionique entre l'extérieur (solution saline) et l'intérieur (solution interstitielle des matériaux poreux).

Dans le cas des ouvrages partiellement saturés, deux mécanismes gouvernent le transport : la diffusion et l'absorption due aux phénomènes capillaires entre les deux phases liquide et gazeuse (DAIAN et MAJDOUDJ, 2000). Ainsi les ions sont transportés par convection de la phase liquide, ensuite par diffusion dans cette même phase due à un gradient de concentration ionique.

Parmi les différents facteurs qui influencent les interactions entre les ions chlorures et la pâte cimentaire, la température a une forte incidence sur le déplacement des ions. La pénétration des chlorures peut aussi être limitée par la présence d'une protection à la surface du béton (*Figure 2*).

Afin de mieux comprendre l'influence de la température de l'environnement sur l'interaction entre les ions chlorures et la matrice évolutive des matériaux bétons, ce travail est consacré à une recherche sur l'adsorption chimique et physique des chlorures par les bétons, et particulièrement l'influence de la température sur l'adsorption.

## 2. Objectif du travail

L'objectif principal du projet de recherche est de générer de l'information afin d'évaluer l'étude des phénomènes d'interaction entre les ions chlorures et la matrice des matériaux bétons à différentes températures.

## 3. Termes de l'étude

Le terme « interaction ions chlorure/béton » désigne tous les phénomènes qui conduisent à la fixation d'ions chlorure dans le béton, soit par réaction chimique directe avec les composants de la matrice cimentaire, soit par adsorption physico-chimique sur la surface des composants solides constituant les parois des pores, soit éventuellement, par précipitation des sels de chlorures en excès dans la phase interstitielle du béton. Quelque soit leur nature, les interactions ions chlorure-béton interfèrent sur le processus de pénétration des ions chlorure de l'environnement dans le béton. Plusieurs méthodes expérimentales existent pour déterminer les isothermes d'interaction ions chlorure-matrice cimentaire ou béton.

Les structures au contact avec des chlorures sont dans des environnements soumis aux variations de température entre l'hiver et l'été, le jour et la nuit. Ceci a motivé notre recherche vers l'étude de la réponse des matériaux cimentaires soumis à différents niveaux de température.

## 4. Organisation du document

En plus de la partie Introduction : Contexte et Problématique, Objectif du travail, Termes de l'étude, une synthèse bibliographique a fait l'objet d'une première partie, qui est scindée en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude sur les caractéristiques de la structure poreuse du béton, il donne aussi un aperçu sur les effets de la température sur la structure du béton.
- Le second chapitre vise, d'une part à expliciter les mécanismes de dégradation des bétons en site maritime et d'autre part la classification des chlorures dans le béton et leur effet sur la corrosion des armatures. En dernier point dans ce chapitre on a présenté un aperçu global sur les interactions entre les chlorures et la pâte cimentaire.

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

- Le quatrième chapitre présente, le programme expérimental et les différentes caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude.

# Chapitre I CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES BETONS

## I.1. INTRODUCTION

Le béton durci est un matériau très hétérogène. Cette hétérogénéité est le résultat de la large étendue granulométrique des granulats mais aussi de la diversité des produits d'hydratation, très sensibles aux conditions d'hydratation et de conservation (température, humidité relative) (GAWESKA, 2004). Le béton hydraulique est constitué essentiellement de deux phases, un squelette granulaire qui lui confère ses propriétés de rigidité et de résistance et une pâte de ciment durci. Celle-ci joue le rôle de « colle », ses propriétés mécaniques dépendent principalement du gel C-S-H (Silicate de calcium hydraté) qui est à l'origine de son pouvoir adhérent (DJERBI, 2007).

## I.2. STRUCTURE POREUSE DU BETON

### I.2.1. Structure de la pâte de ciment hydraté et du béton

#### I.2.1.1. La constitution de la pâte de ciment

La préparation du clinker consiste à cuire un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%) dans un four porté à une température d'environ 1450° C. Ce clinker sorti du four est essentiellement constitué de silicates et d'aluminates de calcium. Son broyage et son mélange avec un certain pourcentage de gypse donne le ciment Portland pur dont la composition minéralogique est constituée essentiellement de :

- Silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_3$  (noté  $\text{C}_3\text{S}$ ) : 60-65 %
- Silicate bicalcique  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (noté  $\text{C}_2\text{S}$ ) : 20-25 %
- Aluminate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_4$  (noté  $\text{C}_3\text{A}$ ) : 8-12%
- Aluminoferrite tétracalcique  $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$  (noté  $\text{C}_4\text{AF}$ ) : 8-10%
- Gypse : 3-8 %

Ce ciment, composé de grains de formes et de dimensions différentes ( $< 100 \mu\text{m}$ ), s'hydrate au contact de l'eau. Cette hydratation débute par une hydrolyse et un passage en solution des éléments protonés tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SiO}^4-$  et s'accompagne principalement d'un dégagement de chaleur. La sursaturation en ions de la solution, qui est atteinte rapidement, favorise la formation de silicate de calcium hydraté C-S-H et leur croissance en forme d'oursins (essentiellement des C-S-H de type I et pour un rapport calcium sur silice ((C/S)  $\approx 1$ ). A la fin de la période dormante (période d'inertie thermique pendant laquelle le flux de chaleur diminue lors de l'hydratation du ciment), les cristaux de Portlandite de forme hexagonale apparaissent et s'agglomèrent autour des grains de ciment anhydre. Ceci se traduit par un pic exothermique caractérisant la formation d'un squelette cohésif que l'on appelle communément « la prise » du ciment. Les grains du squelette se recouvrent alors petit à petit de couches d'hydrates de plus en plus épaisses qui limitent la diffusion d'espèces réactives dans la phase aqueuse et remplissent progressivement l'espace libre entre les grains de ciment hydraté. Ils contribuent ainsi au renforcement de la structure solide de la matrice (BAROGHEL, 1994).

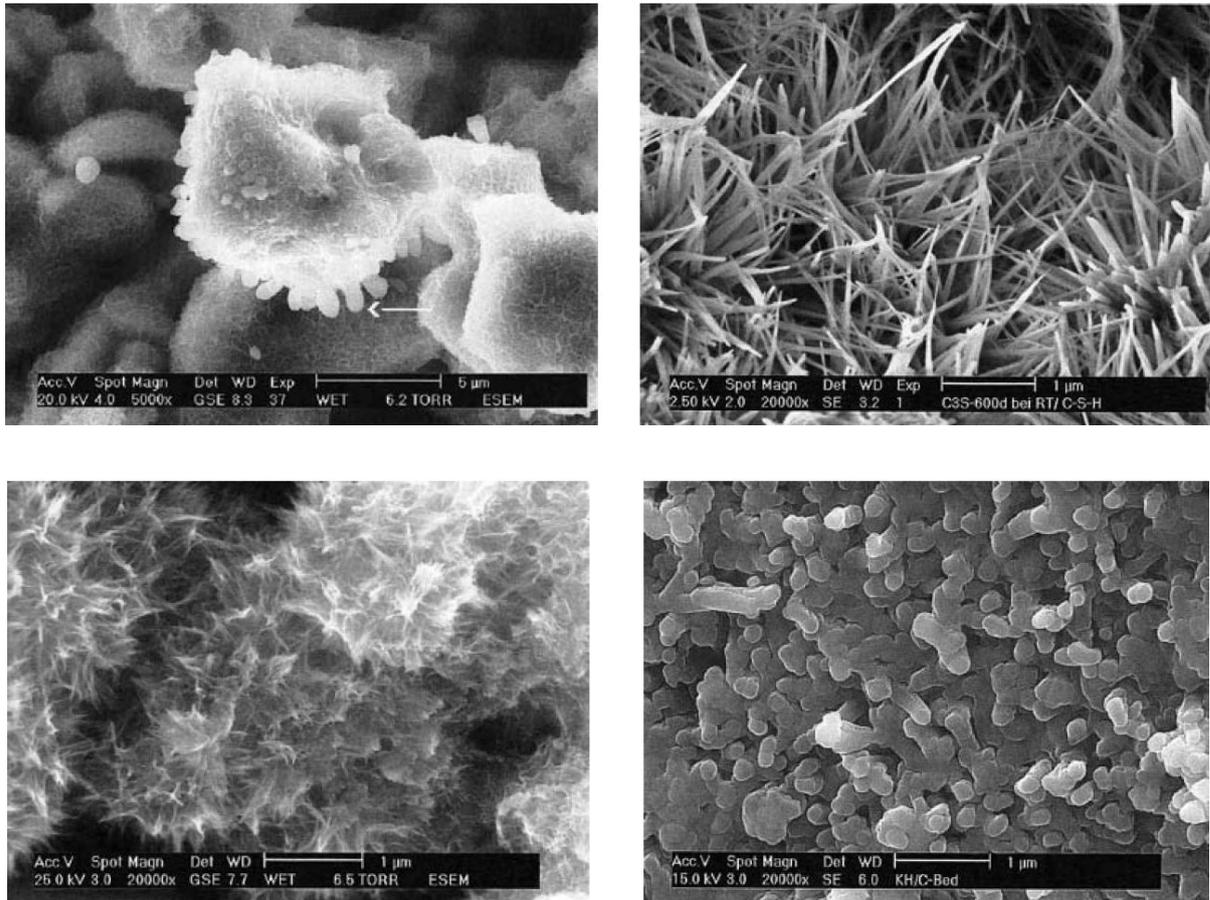
Le gypse ajouté lors de la préparation du ciment permet de réguler la réaction d'hydratation d'aluminate tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$ . Sa réaction avec l'eau forme des précipités

(essentiellement des sulfo-aluminates de calcium hydratés) qui inhibent la réaction d'hydratation des  $C_2S$  et  $C_3S$ . Le  $C_4AF$  participe également à l'hydratation de manière similaire au  $C_3A$ . L'ensemble de ces réactions chimiques entre les éléments anhydres du ciment et l'eau forme des hydrates, et fait passer la pâte de ciment d'un état de suspension à celui du solide durci (BAROGHEL, 1994).

D'après Brouwers (BROUWERS, 2004) le rapport eau sur ciment minimal pour avoir une hydratation complète du ciment (CEM I) est de 0,39. Ces différentes réactions chimiques d'hydratation peuvent se synthétiser par les équations chimiques simplifiées suivantes (équations I.1):

- $2C_3S + 6H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$
- $2C_2S + 4H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$
- $C_3A + 3(CaSO_4, 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow C_3A, 3 CaSO_4, 32 H_2O$
- $2C_3A + C_3A, 3CaSO_4, 32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(C_3ACaSO_4 12H_2O)$  (I.1)
- $C_3A + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow C_3A, Ca(OH)_2, 12 H_2O$
- $C_4AF + 3(CaSO_4, 2H_2O) + 27H_2O \rightarrow C_3(AF) 3CaSO_4 32H_2O + Ca(OH)_2$
- $2C_4AF + C_3(AF) 3CaSO_4 32H_2O + 6H_2O \rightarrow 3\{C_3(AF) CaSO_4 12H_2O\} + 2Ca(OH)_2$
- $C_4AF + 10H_2O + 2Ca(OH)_2 \rightarrow C_3AH-C_3FH_6$  (solution solide)

Les deux premières réactions chimiques, écrites ci-dessus, forment les hydrates de C-S-H et de Portlandite, qui sont les composés quantitativement les plus importants de la pâte de ciment. Pour un ciment donné, les quantités de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et de Portlandite  $Ca(OH)_2$  dépendent essentiellement du rapport eau sur liant (E/C) et du temps de réaction (DIAMOND, 2004), (BENTZ, 2006). Dans une pâte de ciment ordinaire durcie, on retrouve en moyenne, 50 à 70 % de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et 25 à 27 % de Portlandite ( $Ca(OH)_2$ ) (BAROGHEL, 1994). Il est communément observé une plus forte proportion de C-S-H dans le béton à haute performance que dans le béton ordinaire (MENOUE, 2004). Cette présence plus importante de C-S-H favorise l'augmentation de résistance du béton. En effet, la Portlandite a peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique car ses cristaux sont de taille plus importante et forment des agglomérats possédant des plans de clivage caractéristique qui interfèrent défavorablement à la résistance mécanique du béton (Voir figure I.1).



**Figure 1.1.** La diversité des formes du gel CSH (STARK et WICHT, 2001 publié par GAWESKA, 2004).

#### I.2.1.2. L'interface pâte-granulat du béton

Dans le béton durci, autour des granulats, une zone de pâte de ciment hydraté particulière, appelée « auréole de transition » (MASO, 1980), peut être présente en fonction de la forme et de la composition chimique des granulats. La liaison pâte-granulat est trouvée meilleure d'un point de vue mécanique avec des granulats concassés qu'avec des granulats roulés (REGOURD, 1992).

#### I.2.2. Eau dans le béton

L'eau dans le béton peut être présente sous des formes différentes, comme l'eau libre, capillaire, adsorbée à la surface des constituants solides, chimiquement liée avec les hydrates du ciment, absorbée par les granulats. Tous les vides de la matrice sont plus ou moins remplis d'eau. La présence d'eau dans le matériau, mais surtout son mouvement au

cours de la vie de l'ouvrage, est responsable de l'apparition de phénomènes comme : retraits de dessiccation, gonflement, fissuration du béton lors des cycles gel – dégel, etc. L'eau va donc jouer un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci non seulement du point de vue de son comportement mécanique mais aussi de la durabilité. Dans le béton presque la moitié de l'eau de gâchage est consommée par les réactions d'hydratation comme nous l'avons précédemment cité, environ 40% se trouve dans les pores des hydrates, 10% se loge dans les vides présents dans la matrice. L'état hydrique dépend essentiellement de l'humidité relative, du degré d'hydratation, donc de l'âge, du type et de la taille des pores (GAWESKA, 2004).

#### I.2.2.1. Eau libre dans les capillaires

L'eau soustraite des forces d'attraction superficielle à la surface des solides est appelée eau capillaire ou libre et obéit aux lois de la capillarité. Elle se situe généralement dans les pores de dimension supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , où la phase liquide est séparée de la phase gazeuse par un ménisque. Khoury (KHOURY, 1985) démontre que pour une vitesse de montée en température fixée à 1° C/min, seulement 3 % de l'eau s'évapore à 100° C, alors qu'elle augmente à 9 % lorsque cette vitesse est réduite à 0,2° C/min. Ainsi, il observe que la vitesse de chauffage joue un rôle important dans le phénomène de dessiccation du béton. Cette eau fortement ionisée par rapport aux autres éléments présents dans le béton est la première à migrer et à s'éliminer (BAROGHEL, 1994).

##### I.2.2.2.1. Eau adsorbée physiquement

L'eau adsorbée physiquement est le résultat de l'apparition d'une liaison de type Van de Waals entre les granulats, les grains de ciments et l'eau, suite à la condensation de la vapeur d'eau présente dans le matériau (OBERHOLSTER, 1986). L'apparition de cette liaison ne modifie pas la structure de la molécule d'eau d'où le terme d'adsorption physique. Cette eau s'empile sur la surface solide sous forme de couches successives, de moins en moins ordonnées, du fait de la décroissance de l'énergie de liaison au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface des éléments solides (BAROGHEL, 1994). Le nombre de couches adsorbées n'excède pas cinq et dépend du taux d'humidité relative présent dans les pores capillaires. Dès l'augmentation de la température, les liaisons se détruisent et les molécules d'eau se libèrent.

Le diamètre d'une molécule d'eau étant d'environ 2,6 Å <sup>(1)</sup>, il faudrait que l'espace inter – lamellaire soit de 26 Å pour que l'adsorption physique se déroule de manière libre. Cette espace n'étant en réalité que de 17 Å, l'eau ne peut être adsorbée librement. Cette région est appelée zone d'adsorption empêchée. L'eau y est présente sous une forte pression, de l'ordre de 130 MPa (BAZANT, 1972), dite de disjonction. Cette pression s'oppose aux forces d'attraction qui s'exerce entre particules solides des C-S-H et qui permettent le maintien de la structure du squelette solide. Cette eau est ainsi un élément structurel à part entière du matériau, capable de transmettre localement les contraintes.

##### I.2.2.2.2. Eau adsorbée chimiquement

---

<sup>(1)</sup> Ångström : 1 Å = 10<sup>-10</sup> mètre

L'eau est adsorbée chimiquement lorsqu'elle est combinée à d'autres composants dans les hydrates (BAROGHEL, 1994). Sa structure s'en trouve alors modifiée par la dissociation de la liaison covalente (O-H).

Contrairement à l'eau adsorbée physiquement, l'adsorption chimique s'effectue uniquement sur des sites privilégiés (par exemple sur les défauts cristallins) et sur une couche de molécule d'eau.

### I.2.2.3. Eau de constitution

L'eau de constitution représente l'eau qui a chimiquement réagi avec les éléments anhydres du ciment pour former de nouveaux éléments, tels que le silicate de calcium hydraté et la Portlandite. C'est une eau entièrement intégrée à la structure solide des hydrates. D'après les études menées sur la structure des C-S-H, Sierra (SIERRA, 1980) identifie trois grandes classes d'eau dans les C-S-H, et les présente suivant l'ordre décroissant des énergies de liaisons.

- L'eau hydroxylique est liée à des atomes de silice ou de calcium présents sur la surface interne et externe des feuillettes par une association d'un groupement hydroxyle. Cette eau est parfois appelée eau chimiquement liée (KANEMA, 2007).
- L'eau inter – lamellaire est l'eau contenue dans les micropores, liée à la surface externe des feuillettes ou à des molécules d'eau par des ponts hydrogènes. Cette eau est structurale car elle est liée à des groupements hydroxyliques ou à d'autres molécules d'eau (KANEMA, 2007).
- L'eau inter - feuillet se situe dans l'espace interfoliaire et possède un très faible degré de liberté. Ces molécules d'eau interfoliaires sont liées triplement par des ponts hydrogènes comme dans la structure de la glace et interviennent directement dans la cohésion intrinsèque de la lamelle. D'après Diamond (DIAMOND, 1986) seul un puissant séchage permet d'extraire ces molécules d'eau et ceci de manière irréversible.

### I.2.3. Caractéristiques de la structure poreuse

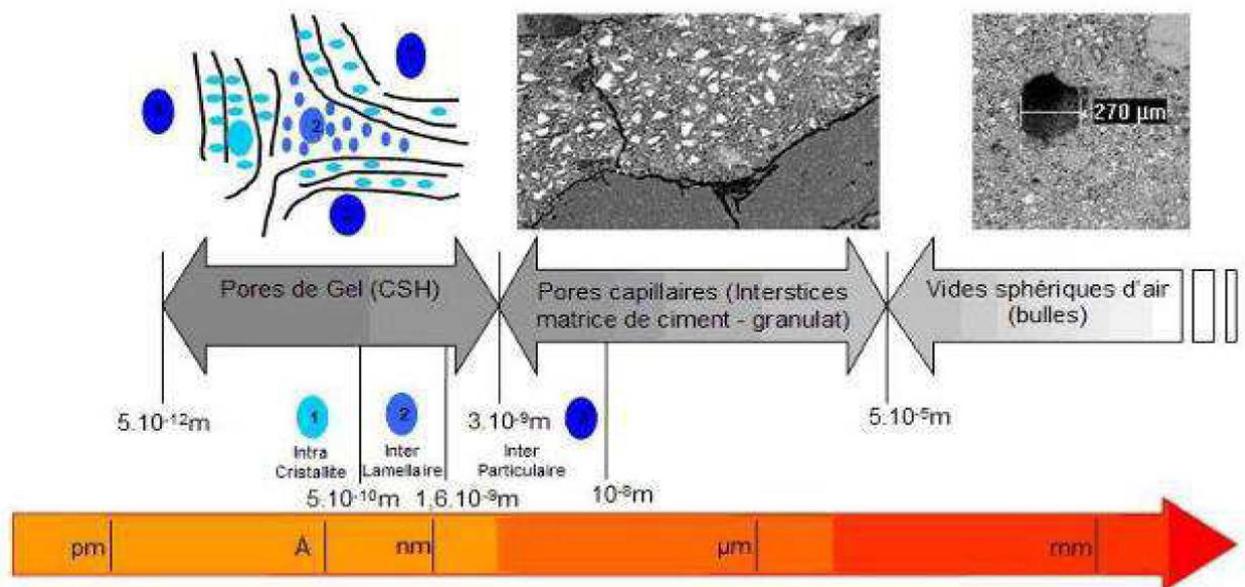
La structure poreuse de la pâte de ciment hydraté et du béton durci peut être caractérisée à travers des paramètres tels que la porosité, la distribution de la taille des pores, la connectivité ou la tortuosité des pores. Ces paramètres influencent aussi bien les propriétés mécaniques que la durabilité du béton par l'intermédiaire des propriétés de transferts (CHOINSKA, 2006).

- *Les pores capillaires* : vestiges des espaces inter-granulaires et sont directement liés au rapport Eau/Ciment du mélange de la pâte de ciment (la pâte fraîche). En raison de la maniabilité du béton (surtout ordinaire), le volume d'eau fourni pour la fabrication du béton est supérieur au volume nécessaire pour l'hydratation. Par conséquent, cet excédent d'eau s'évacue par séchage au cours du temps et laisse des pores capillaires disponibles pour la circulation de gaz. Ils sont détectables par porosimétrie au mercure, ils ont une taille de pores comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ .

Cette porosité occupe jusqu'à 30% du volume d'une pâte de ciment pour le cas d'un rapport E/C = 0,65 (VERBECK, 2005).

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

A ces deux familles de taille de pores, les vides dus aux bulles d'air, et les fissures (diamètre supérieur à 1 µm) sont à ajouter (Figure I.3).



**Figure I.3.** Echelle des porosités des matériaux cimentaires (DELMAS, 2006)

### I.2.3.1. Porosité accessible à l'eau ( $\phi$ )

Nous rappelons que la porosité totale  $P$  d'un matériau poreux est définie par l'équation suivante (équation I.2) :

$$P = \frac{V_P}{V_t} \tag{I.2}$$

Où  $V_p$  est le volume des vides du matériau,  
 $V_t$  est le volume total.

La porosité totale d'un béton ordinaire durci est de l'ordre de 10 % (BAROGHEL, 1994). Cette porosité résulte de celle de la pâte, des granulats (porosité de l'ordre de 2 % pour

certaines granulats calcaires) et de l'interface pâte-granulat. Cependant, différents niveaux de connectivité peuvent exister pour un pore :

- *Les pores interconnectés* : ils forment un espace continue dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau.
- *Les pores aveugles ou bras de morts* : ils sont interconnectés d'un seul côté et peuvent donc être accessibles à un fluide extérieur mais ils ne participent pas au transport de matière.
- *Les pores isolés* : ils ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

### I.2.3.2. Distribution de la taille des pores

Comme nous avons cité précédemment dans la partie « Caractéristiques de la structure poreuse », le béton est caractérisé par un large spectre de taille des pores. Deux familles de taille de pores sont à considérer:

- les pores capillaires
- les pores internes aux hydrates

### I.2.3.3. Connectivité

La connectivité ( $C$ ) est un paramètre de la topologie de la structure poreuse (description de Cairns, puis de Fischermeister, rapportée par Dullien (DULLIEN, 1979) qui caractérise le degré avec lequel une structure poreuse est connectée. Elle correspond au plus grand nombre de branches du réseau poreux pouvant être coupées sans se déconnecter des nœuds du reste du réseau.

En général, il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué des pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible donc, il y a moins de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions agressifs (QUENARD, 1999).

Ce paramètre est défini grâce à la relation suivante (*équation I.3*)

$$C = b - n + 1 \quad (I.3)$$

Où  $b$  : nombre de branches (ou d'orifices d'une cavité).

$n$  : nombre de nœuds (ou de cavité).

### I.2.3.4. Tortuosité

La tortuosité ( $\tau$ ), introduite dans le modèle géométrique de la perméabilité de Carman-Kozeny (CARMAN, 1956), qui caractérise le chemin d'écoulement d'un fluide à travers le réseau poreux par l'*équation I.4* (CARMAN, 1956 cité par PICANDET, 2001) :

$$\tau = \left( \frac{L_e}{L} \right)^2 \quad (I.4)$$

Où  $L_e$  : la longueur effective du déplacement du fluide, c'est à dire la longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon.

$L$  : longueur de l'échantillon poreux ou distance parcourue par le fluide, dans la direction de l'écoulement.

Un matériau poreux constitué d'un réseau de pores fortement tortueux et discontinu est généralement très imperméable aux agents agressifs (HASSOUNE, 2012).

### I.3. EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE DU BETON

Des essais ont été fait par Gallucci et col., (GALLUCCI et col., 2006) sur un béton CEM I 42,5 pour étudier l'influence de la température sur la structure et les propriétés thermiques et physiques du béton. Une seule gâchée a été mixée puis séparée en quatre lots identiques coulés dans des cylindres stockés tout au long de leur maturation dans des chambres ou des bains isothermes à 5, 20, 40 et 60° C. A échéances fixes, les résistances en compression et flexion, module d'Young, sorptivité<sup>(2)</sup> capillaire ont été mesurées. Des pâtes de ciment à E/C équivalent ont été produites pour l'analyse par XRD-Riedvelt et pour les mesures par RMN du solide<sup>(3)</sup>.

#### I.3.1 Influence de la température sur la résistance en compression

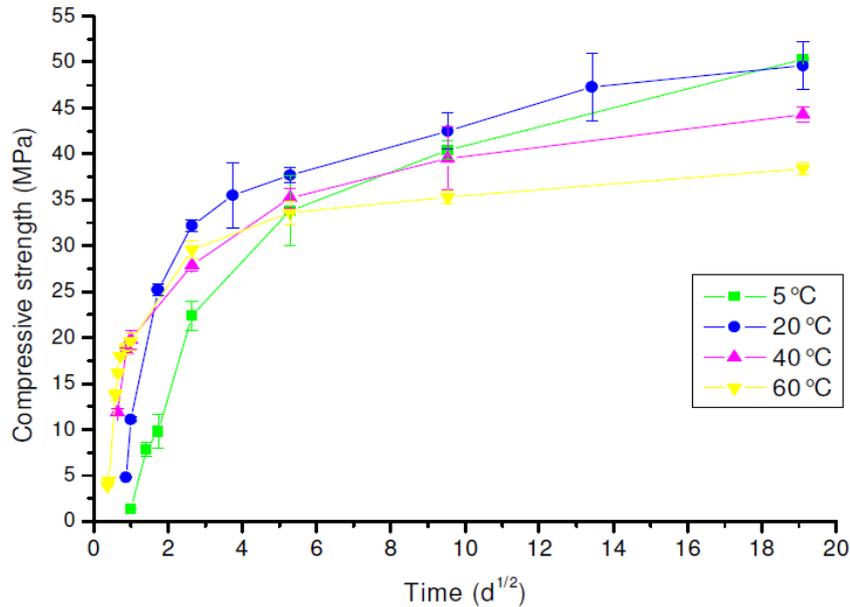
Gallucci a constaté que plus la température est élevée, plus le développement de la résistance à jeune âge est rapide (*Figure I.4*) et après trois jours d'hydratation, la résistance du béton à 20° C rattrape celle des bétons à 40 et 60° C. Après 28 jours, elle les dépasse, alors que le développement du béton à 60° C semble s'arrêter (GALLUCCI et col., 2006). Après un an, la résistance à 5° C rattrape celle à 20° C. La résistance à 60° C est de 25% inférieure.

(VERBECK 1968), (KIM 2002) ces auteurs montrent bien que le développement de résistances optimales passe par un développement microstructural singulier et optimisé.

---

<sup>(2)</sup> **Sorptivité** représente la capacité d'un matériau à absorber l'eau lorsque l'écoulement se produit uniquement sous l'action du gradient de pression.

<sup>(3)</sup> **Spectroscopie RMN** est le nom donné à une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.



**Figure 1.4.** Développement des résistances des bétons en fonction de la température. (GALLUCCI et col., 2006).

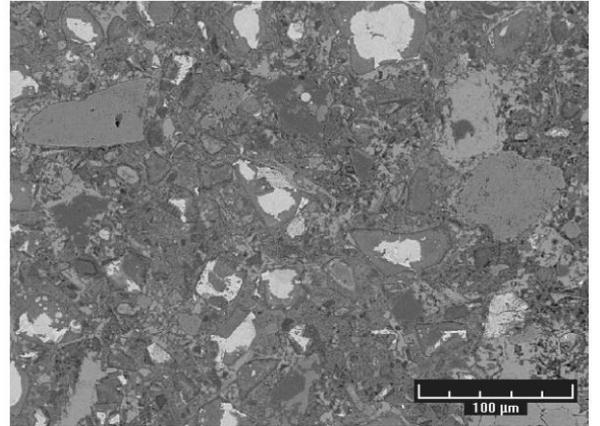
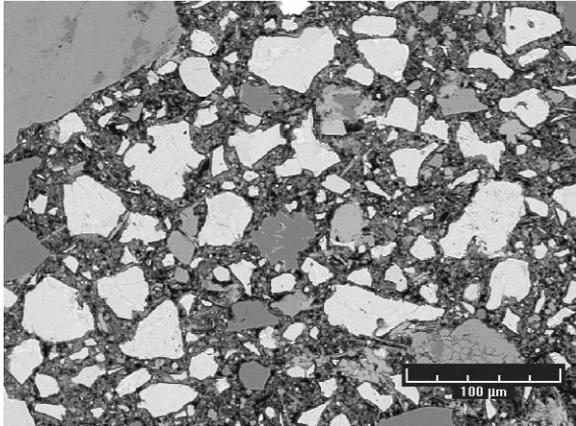
### I.3.2. Influence de la température sur le développement microstructural

#### I.3.2.1. Développement microstructural

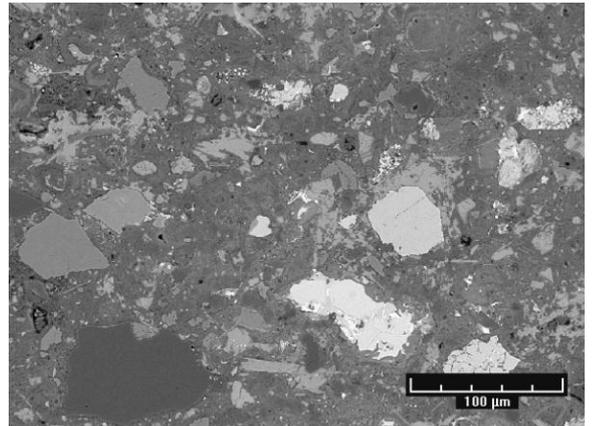
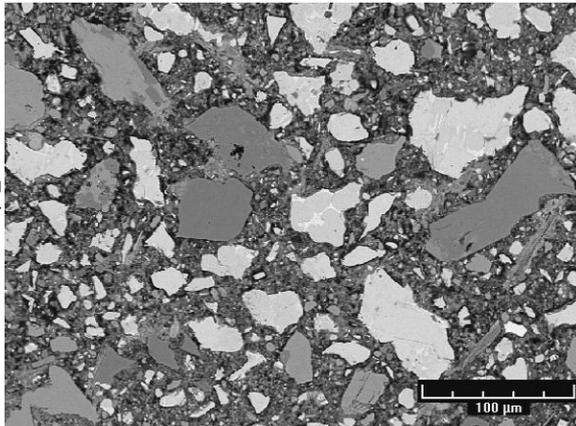
La *figure I.5* présente des micrographies caractéristiques des bétons étudiés en température à 1 jour et à 1 an. A basse température, après un jour d'hydratation, la réaction d'hydratation est moins avancée qu'à haute température : il n'y a pas encore d'inner C-S-H et le 'gap' caractéristique entre les grains anhydres et la première coquille d'hydratation est observé.

A température plus élevée, on observe du inner C-S-H et pour le béton à 60° C, de nombreux Hadley (petits grains totalement hydratés) sont observés. A 40° C, la matrice cimentaire semble remplie de manière plus homogène qu'à 60° C (GALLUCCI et col., 2006).

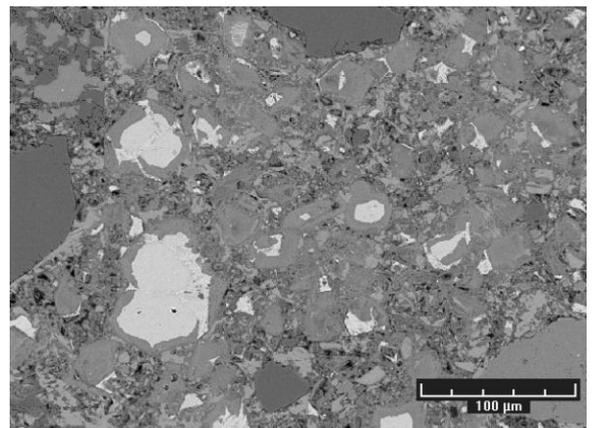
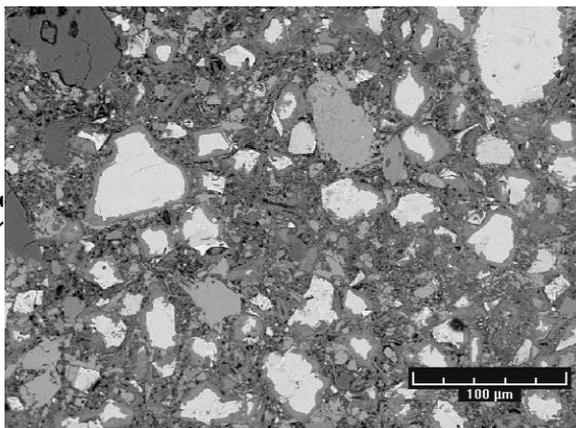
5° C



20° C



40° C

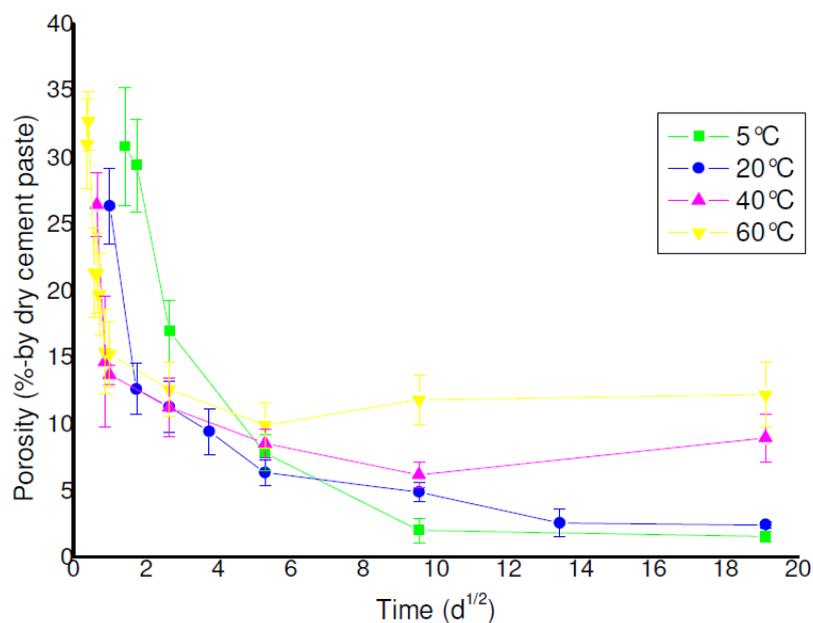


Après 1 an d'hydratation, quelle que soit la température, la microstructure des bétons est plus dense.

L'hydratation est très avancée dans tous les cas (peu d'anhydres et des couronnes d'inner C-S-H épaisses). L'homogénéité des matrices est en revanche significativement différente : plus la température augmente plus les différentes phases sont distribuées de manière hétérogène. A 60° C, la microstructure a peu évolué depuis 1 jour, particulièrement en ce qui concerne la porosité capillaire.

### I.3.2.2. Degré d'hydratation

Les degrés d'hydratation observés ne sont pas directement reliables aux compressions mesurées : à 1 an, plus la température est basse, plus la résistance du béton est haute alors que les degrés d'hydratation plafonnent tous au même niveau. La température affecte donc le développement de résistance sans pour autant limiter l'hydratation du béton. Ces résultats contredisent l'hypothèse de Verbeck et Helmuth (VERBECK, 1968) qui suggéraient que la température avait pour effet d'encapsuler les grains anhydres dans des couches d'hydrate de faible porosité qui limiteraient ainsi leur hydratation (*Figure I.6*).



**Figure 1.7.** *Evolution de la porosité (mesurée par analyse d'image) (GALLUCCI et col., 2006) .*

#### I.4. CONCLUSION

La synthèse des observations et des expérimentations réalisées par différents auteurs a révélé que l'évolution des propriétés mécaniques est fortement liée d'une part à l'évolution de la microstructure, au départ de l'eau qui se présente dans la matrice cimentaire sous forme d'eau libre, d'eau capillaire, d'eau adsorbée et d'eau chimiquement liée aux hydrates de ciment et d'autre part, aux réactions de déshydratation. Ceci se traduit par l'évolution de la porosité et la taille des pores.

La structure du béton étant poreuse, elle permet le transfert d'agents extérieurs agressifs vers le cœur du matériau. Dans le cas de la dégradation des matériaux cimentaires, ces agents extérieurs peuvent être des éléments composés chimiques.

# Chapitre II CHLORURES DANS LES BETONS

## II.1. INTRODUCTION

La durabilité des ouvrages en béton armé dépend de leur comportement face aux conditions climatiques et environnementales qui existent dans les milieux où ils sont construits. Ces ouvrages sont souvent exposés à de nombreuses agressions physico-chimiques auxquelles ils doivent résister afin de remplir de façon satisfaisante pendant leur période d'utilisation, toutes les fonctions pour lesquelles ils ont été conçus. Lorsqu'ils ne peuvent résister à ces agressions, des désordres dont le plus fréquent est la corrosion des armatures apparaissent dans le béton de ces structures. Ces désordres sont généralement dus à des défauts de conception, à une mauvaise mise en œuvre ou à des causes accidentelles ; ils hypothèquent la durabilité, la résistance et la stabilité des ouvrages et peuvent entraîner leur dégradation, leur ruine.

Bien conçu et mis en œuvre suivant les règles de l'art, le béton offre aux armatures une protection à la fois physique et chimique. L'enrobage assure la protection physique en jouant un rôle de barrière vis-à-vis de l'environnement. Sa qualité (compacité, teneur en ciment, imperméabilité, etc.) et son épaisseur (3 cm en milieu non agressif et 5 cm en milieu marin) sont des facteurs essentiels à la bonne tenue des armatures face à la corrosion (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

La durée de vie des ouvrages en béton armé ou précontraint peut être limitée par :

- La pénétration d'agents agressifs qui peut conduire à l'amorçage (et au développement) du processus de corrosion des armatures.
- Les réactions chimiques internes, mettant en jeu des espèces issues du milieu environnant ou déjà présentes dans le matériau, telles que l'alcali-réaction ou les attaques sulfatiques, sources de gonflement et de fissuration du béton.
- Les cycles de gel-dégel qui entraînent gonflements et fissuration du béton par gel interne et un écaillage des surfaces exposées aux sels de déverglaçage. (BAROGHEL et col., 2001 )

Il existe actuellement plusieurs méthodes de protection ou de réparation. Celles-ci agissent directement au niveau de l'acier (revêtements organiques ou métalliques des armatures, inhibiteurs de corrosion, protection cathodique) ou au niveau du béton, soit en empêchant la pénétration d'éléments agressifs (revêtement du béton par des peintures spéciales), soit en réhabilitant la qualité du béton (changement des parements, déchloruration, ré-alcalinisation) (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

l'eau de navires ou de construction navale, des quais et appontements pour le chargement et le déchargement, etc. (DT-T93).

Les ouvrages en béton construits en site maritime présentent de multiples particularités induites par une très grande variété :

- des types de structures et des solutions constructives offertes par le matériau,
- des utilisations des ouvrages,
- des techniques et des méthodes de construction,

- des types de béton utilisés : béton coulé en place, éléments en béton préfabriqués en usine ou sur le site,
- des contraintes climatiques lors des phases de construction, qui imposent la mise en œuvre de dispositions adaptées.

La principale spécificité de ces ouvrages est liée aux conditions et contraintes environnementales et climatiques qu'ils doivent subir pendant leur durée d'utilisation :

- Attaques et agressions chimiques de l'eau de mer,
- Impacts physiques des déplacements de l'eau : vagues, houle, courants, variations de niveaux,
- Agressions liées aux vents, aux taux élevés d'humidité et à l'ensoleillement (DT-T93).

L'eau de mer est constituée de sels chargés en ions chlorures (Cl<sup>-</sup>) de composés sulfatiques contenant les ions sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), etc. Ces ions sont nocifs au béton lorsqu'ils pénètrent en son sein. La grande particularité de l'eau de mer est que les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes (c'est-à-dire indépendante de la salinité (teneur en sels dissous) ; cette propriété a été établie par le chimiste écossais **William DITTMAR** (COUSSY, 2003) et permet de considérer l'eau de mer comme une solution composée des onze constituants, cités dans le *Tableau II.1*.


**Tableau II.1.** Masse des constituants contenus dans un kg d'eau de mer, rapportée à la salinité (COUSSY, 2003).

La salinité moyenne de l'eau de mer est de 35 g/l. Le pH de l'eau de mer est proche de 8,2. Les gaz dissous comprennent principalement : 64% d'azotes, 34% d'oxygène et 1,8% de dioxyde de carbone (soit 60 fois la proportion de ce gaz dans l'atmosphère terrestre) (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

### II.2.1. L'agressivité physico-chimique de l'eau de mer

Le béton est tout d'abord très sensible à l'agressivité physico-chimique de l'eau de mer. Cette action physico-chimique est plus ou moins prononcée selon l'exposition de la structure à l'environnement marin. L'eau de mer contient une diversité importante d'ions et ceux-ci sont présents dans des proportions variables. A titre indicatif, le chlorure de sodium NaCl représente 85% (en masse) des ions. La salinité de l'océan Atlantique ou de

la Manche varie entre 33,5 et 37,4 g/l et celle de la Méditerranée est comprise entre 38,4 et 41,2 g/l. L'agressivité de l'eau de mer augmente avec la température (meilleure dissolution). Les zones estuariennes peuvent présenter des concentrations en chlorure variables dans le temps et dans l'espace. Les espèces ioniques principales qui peuvent interagir avec le béton armé ou non armé sont les suivantes :

Les chlorures, les sulfates, et dans une moindre mesure le magnésium. Soit elles altèrent le béton seul, soit elles provoquent la corrosion des armatures, ou les deux (2) conjugués (CETMEF, 2011).

D'une manière générale, pour caractériser la sensibilité du béton vis-à-vis de l'environnement marin, on définit quatre (4) zones d'exposition principales (**Annexe A**):

- Zone exposée aux embruns
- Zone exposée aux aspersion
- Zone de marnage
- Zone constamment immergée

Ces compositions sont partiellement reprises dans différents documents réglementaires et normatifs, notamment la norme NF EN 206-1 et ses normes associées. L'apparition, l'étendue et l'intensité des processus physico-chimiques d'altération sont ainsi intimement liée aux conditions d'exposition du béton à l'eau de mer (CETMEF, 2011).

### II.2.2. L'action mécanique de la mer

Les infrastructures portuaires et maritimes subissent également les actions mécaniques de la mer, particulièrement pendant les périodes de tempête. Les ouvrages extérieurs sont plus exposés à la houle que les ouvrages intérieurs. La houle génère des actions importantes sur les structures qu'il convient de prendre en compte dans le diagnostic et la réparation des ouvrages. Pour les ouvrages intérieurs comme extérieurs, la houle peut par exemple provoquer l'endommagement de blocs préfabriqués en béton sur le talus d'une digue ou d'une berge par choc entre eux (CETMEF, 2011).

Dans les zones géographiques au climat très froid, le gel de l'eau peut être à l'origine de désordres sur les structures. De plus, la mer charrie dans ses mouvements du sable et peut générer des mouvements de galets ou d'enrochements, ce qui lui confère un caractère abrasif non négligeable. Selon sa nature, le béton armé ou non armé peut être plus ou moins sensible à ce type d'agression (CETMEF, 2011).

### II.2.3. L'exploitation des infrastructures

Pour la pérennité des structures en béton, la nature de l'exploitation des infrastructures est également fondamentale :

- Importance des sollicitations mécaniques (amarrage, accostage, engins de manutention, stockage, etc.)
- Augmentation de ces sollicitations pendant la durée de vie de l'ouvrage du fait de l'évolution rapide des conditions d'exploitation (taille des navires, engins de manutention, etc.)
- Agressivité chimique de produits stockés sur certains terminaux portuaires.

## II.2.4. Les principales manifestations des altérations du béton en site maritime

### II.2.4.1. Efflorescences et stalactites

Les efflorescences sont des dépôts irréguliers de teinte claire blanchâtre (*Photo II.1*). Elles sont essentiellement constituées par des microcristaux de carbonate de calcium provenant de la dissolution des constituants du béton (ciment essentiellement). Elles apparaissent en général au niveau des fissures, des joints de construction et des reprises de bétonnage. Sur les parements verticaux elles se présentent sous forme de coulures. En sous-face de dalle, ces microcristaux de carbonate de calcium peuvent se rencontrer sous forme de stalactites (CETMEF, 2011).

L'origine possible de cette manifestation est la circulation d'eau à travers le béton et la condensation.

- Reprise de bétonnage

Leurs facteurs aggravants sont les suivantes :

- Traces de rouille
- Caractère actif de l'efflorescence
- Localisation des efflorescences

### II.2.4.2. Faiençage et réseau de fissures

Le faiençage est une fissuration du béton selon un maillage plus ou moins anarchique (*Photo II.2*). La fissuration peut être fine (micro-fissuration) ou importante (jusqu'à plusieurs millimètres). Elle peut concentrer des zones plus ou moins étendues de la structure. La maille peut aller de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres selon l'origine, l'intensité et l'avancement de la pathologie. Lorsqu'elles atteignent quelques dizaines de centimètres, on parle de réseau de fissures (CETMEF, 2011).

- (alcali-réaction ou réaction sulfatique interne)
- Attaque sulfatique externe
- Retrait du béton au jeune âge
- Gel interne
- Dessiccation

Le faïençage est constitué à cause de la formulation du béton (dosage et nature des constituants) et la condition de mise en œuvre (cure insuffisante, bétonnage par temps chaud).

Les facteurs aggravants pour cette manifestation sont les suivants :

- Efflorescences
- Traces de rouille

Les éclats de béton sont des départs superficiels de béton d'enrobage découvrant les armatures (*Photo II.3*). Les éclats se font le plus souvent sous forme de « loupes » et de « délaminations ». Pour les structures telles que les poutres, les éclats peuvent intéresser tout leur talon (CETMEF, 2011).

**Photo II.3.** *Éclats du béton* (CETMEF, 2011).

Une seule origine possible concernant l'éclat du béton qui est le foisonnement des armatures oxydées, limité par des causes qui sont les suivants :

- Corrosion normale des armatures due à la pénétration des agents agressifs (chlorures et dioxyde de carbone).
- Enrobage insuffisant dû à un mauvais positionnement de la cage d'armatures.
- Défaut de compacité du béton (porosité, nid de cailloux (*Photo II.4*): une zone du parement où les granulats sont apparents à cause d'un manque de pâte de ciment en surface).

**Photo II.4.** *Nid de cailloux*

II.2.4.4. Fissuration localisée transversale à mi-travée d'une poutre ou d'une dalle ou au droit de l'encastrement d'un poteau ou d'un pieu

Les fissures peuvent être plus ou moins ouvertes et régulièrement réparties (*Photo II.5*). Elles sont localisées dans les zones tendues de la structure (à mi-travée d'une poutre, au niveau de l'encastrement d'un poteau par exemple) (CETMEF, 2011).

- des armatures due à la corrosion.
- Modification des conditions d'exploitation de la structure (solicitations excessives).

Les facteurs aggravants de cette manifestation sont :

- Efflorescences
- Traces de rouille
- Ouverture des fissures et répartition
- Caractère évolutif du phénomène
- Déformation anormales de la structure (flèche à mi-travée d'une poutre, inclinaison d'un poteau, etc.).

Il n'y a pas mal d'exemples sur la dégradation des ouvrages en béton armé par la corrosion des armatures, parmi ces exemples on a :

**Parkings** : Les poteaux, en milieu maritime ou montagneux. Cela est lié dans les deux cas à la présence des chlorures (provenant respectivement de l'eau de mer et des sels de déverglaçage) (*Photo II.6 et Photo II.7*).

**Photo II.6.** *Poteau porteur sous garage électrifiée* (AFGC, 2003)

**Photo II.7.** *Poteau support de ligne* (AFGC, 2003)

**Photo II.8.** *Pile de pont* (AFGC, 2003)

**Photo II.9.** *Poutre de tablier* (AFGC, 2003)

**Structures portuaires** : Celles situées en bord de mer souffrent de l'agression due aux chlorures. L'intensité de la corrosion est liée à l'agressivité du milieu (zone de marnage, d'éclaboussures, d'embruns). Des défauts d'enrobage ou de qualité du béton sont alors immédiatement mis en évidence (*Photo II.10*).



**Photo II.10.** *Quai en zone de marnage (AFGC, 2003).*



**Photo II.11.** *Tuyau en béton armé (AFGC, 2003).*

### II.3. CLASSIFICATION DES CHLORURES DANS LE BETON

Les chlorures dans le béton sont classés en deux catégories:

- les chlorures externes ou internes,
- les chlorure liés ou libres.

#### II.3.1. Chlorures externes

L'exposition aux chlorures peut se produire dans des zones à basses températures de sorte que les sels de déverglaçage sont souvent appliqués, notamment sur le tablier du pont et/ou des chaussées en béton.

Les ponts en béton armé sont exposés à un risque élevé pour subir une détérioration due à la pénétration des chlorures. Le problème externe de cette pénétration ne s'arrête pas à la chaussée, ces chlorures peuvent adhérer à des voitures et des piétons transportant ces sels et affectant les garages de stationnement, les trottoirs, et même les entrées des bâtiments qui ne peuvent pas être exposés directement à un environnement salin.

La pénétration des chlorures peut aussi être un problème dans les environnements marins, plus particulièrement les quais et les jetées en béton qui sont exposés à une forte teneur en chlorures de l'eau salée. Toutefois, la corrosion est rarement un problème dans les structures qui sont en permanence immergées ; ceci est peut être dû à l'absence d'oxygène diffus disponible. Le béton permet la pénétration des chlorures et de l'eau, mais sans la présence d'oxygène, la corrosion ne se produirait pas (BERKE et col., 1988). Dans ce cas, la couverture de béton sur l'armature fournit généralement une protection significative.

### II.3.2. Les chlorures internes

Dans certains cas, des chlorures sont ajoutés au béton au cours du mélange, soit d'une manière intentionnelle ou non. Aussi, ces chlorures internes peuvent conduire à la corrosion de l'armature.

- Des agrégats contiennent des traces de chlorures dans les pores, qui deviennent des ions libres lorsque l'eau est ajoutée au mélange.
- Certains adjuvants chimiques contiennent des composés de chlorures, ce qui peut ioniser, facilitant ainsi le processus de corrosion. Par exemple, le chlorure de calcium qui est un adjuvant accélérateur le plus couramment utilisé en Belgique (BERKE et col, 1988). Avec la publication de la nouvelle norme sur les bétons (NBN EN 206-1), les habitudes devront changer. En effet, vu les problèmes de corrosion pouvant être initiés par les chlorures, cette norme stipule qu'il est dorénavant interdit d'utiliser du chlorure de calcium dans les bétons armés et précontraints, ainsi que dans les bétons contenant des éléments métalliques. Il existe aujourd'hui des accélérateurs de prise et de durcissement non chlorés. La littérature mentionne :
  - réactifs, ils peuvent contribuer au développement d'une réaction alcalis-granulats (<http://www.cstc.be>).

### II.3.3. Chlorures liés et libres

Les chlorures dans les matériaux cimentaires ont des composants libres et liés. Les composants liés existent sous la forme de chloro-aluminates et apparaissent sur la phase adsorbée sur les parois des pores, ce qui les rend disponibles pour libre transport. Il a été signalé que la quantité des chlorures liés dépend de la matière liante, le potentiel électrique de la paroi des pores, et le niveau de pH en solution interstitielle. En revanche, les chlorures libres sont dissous dans la solution interstitielle. Ils peuvent migrer pour atteindre le renforcement dans le béton (CASTELLOTE et col., 1999).

Les chlorures liés dans les matériaux à base de ciment sont dominés par le contenu d'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ), et peu importe la source des chlorures. Ainsi les sels de Friedel sont souvent formés avec les deux composés  $C_3A$  et  $C_4AF$  et les chlorures de sodium (JUSTNES, 2001). Les sulfates dans le ciment forment des liaisons plus fortes que les chlorures, de sorte qu'une fraction de la teneur initiale de  $C_3A$  et  $C_4AF$  est accessible pour une liaison de chlorure. La sorption des chlorures est dominée par la quantité du gel de C-S-H (JUSTNES, 2001). En outre, la substitution d'une fraction cimentaire par des cendres volantes et des laitiers de haut fourneau augmentent les chlorures liés ; ces additifs minéraux supplémentaires forment des hydrates d'aluminate de calcium dans leur réaction, par contre un remplacement par la fumée de silice diminue les chlorures liés (JUSTNES, 2001).

#### II.3.4. Formation de nouveaux produits à base de chlorures

La plupart des études traitant la formation de nouveaux composés à base de chlorures identifient le  $C_3A$  du ciment comme principal constituant fondamental de ces réactions. Le  $C_3A$  réagit donc avec les chlorures pour former des monochloroaluminates de calcium hydraté ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  ou sel de Friedel) ou des trichloroaluminates de calcium hydraté ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ ). La formation de ces deux types de sels est toutefois grandement influencée par le pH de la solution. Par exemple, lorsque le pH diminue à cause de la carbonatation, la solubilité du sel de Friedel augmente et par conséquent, la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle augmente (ARYA et col., 1990). La formation de ce composé va toutefois dépendre de la finesse du  $C_3A$ , de la teneur en gypse ( $CaSO_4$ ) dans le ciment, et de la concentration en chlorures. La quantité de gypse est effectivement déterminante dans le mécanisme de formation des chloroaluminates (sel de Friedel), car les aluminates réagissent préférentiellement avec le gypse. Alors, seulement une fraction du  $C_3A$  et  $C_4AF$  seront disponibles pour réagir avec les chlorures (RASHEEDUZZAFAR et col., 1992). La formation du sel de Friedel s'effectue normalement dans un ciment riche en  $C_3A$ . On peut cependant voir la formation d'un composé analogue au sel de Friedel dans un ciment pauvre en  $C_3A$  mais riche en  $C_4AF$  (THEISSING et col., 1986).

Les connaissances sur les mécanismes d'interactions sont très limitées et mènent à différentes interprétations du phénomène de formation de liaisons entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment. Par exemple, selon Theissing et col., (THEISSING et col., 1986), la formation du sel de Friedel est due à la réaction chimique entre le  $C_3A$  du ciment n'ayant pas réagi avec le gypse lors du mûrissement et les ions chlorures. D'après Suryavanshi et col., (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY, 1996), les sels de Friedel se forment selon deux mécanismes distincts : par adsorption ou par échange ionique. Dans le dernier cas, la formation du nouveau composé à base de chlorures est expliquée par un mécanisme d'échange entre un ion  $Cl^-$  de la solution interstitielle et un ion  $OH^-$  intercalé dans les feuillettes d'AFm<sup>(1)</sup> ( $C_4AH_{13}$ ). L'ion  $OH^-$  étant libre de se déplacer facilement, l'ion chlorure se substitue alors à l'ion  $OH^-$  dans les espaces interfeuillettes assurant ainsi l'électro-neutralité du système. Dans le cas de l'adsorption, les chlorures de la solution interstitielle se fixent à la structure de la phase d'AFm ( $(Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O)^+$ ) pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium,  $Ca^{2+}$  par un ion aluminium,  $Al^{3+}$ . Ce mécanisme provoque la formation d'un sel

---

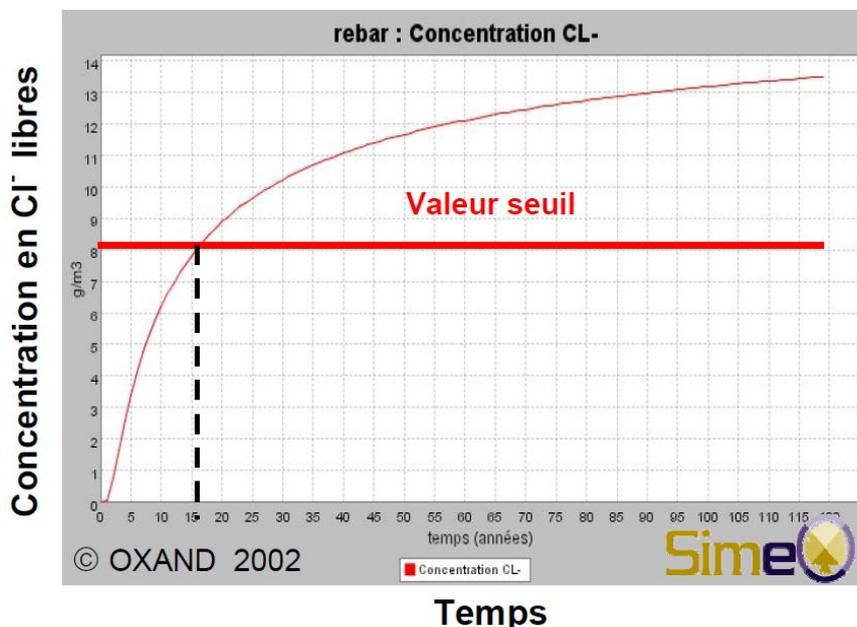
(1) Carboaluminates de calcium

de Friedel, mais provoque aussi un déséquilibre chimique dans la solution interstitielle à cause du départ de l'ion chlorure. Dans ce cas, un ion  $\text{Na}^+$  quitte la solution interstitielle vers le réseau de gel de C-S-H pour assurer l'électro-neutralité du système.

## II.4. LA CORROSION DES ARMATURES

### II.4.1. Les étapes de la corrosion des armatures

Les chlorures libres étant le principal agent de corrosion, conduisant à la formation de la rouille sur les armatures dans les bétons. Ce phénomène comporte deux phases (ANDRADE et SANJUAN, 1994) ; (AFPC-AFREM, 1997) ; (AFGC, 2002). Dans une première phase (ou stade), les éléments agressifs, tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), présents dans le milieu environnant, pénètrent dans le béton. C'est le stade *d'incubation* (Figure II.2) (ANDRADE et SANJUAN, 1994) où l'on mesure la concentration en ions chlorures au niveau des armatures pour la comparer avec la valeur seuil ou concentration critique (Figure II.1), définie comme la quantité minimum de chlorures au niveau de l'armature pouvant provoquer une corrosion de celle-ci. Cette valeur est influencée par de nombreux paramètres, tels la microstructure au contact des armatures, l'alcalinité du béton et l'état de surface de l'acier.



**Figure II.1.** Evolution dans le temps de la concentration en chlorures au niveau d'une armature (OXAND (SOLUTIONS FOR DURABILITY))

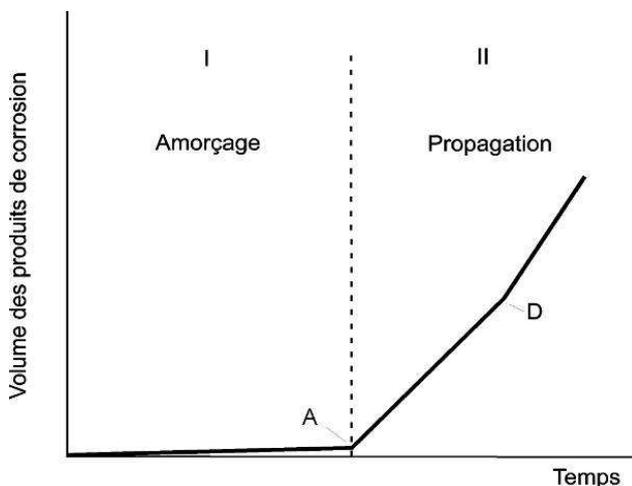
La pénétration des chlorures fait partie d'une problématique impliquant le transport ionique et les interactions avec la matrice. Deux phénomènes principaux sont donc étudiés :

- Le processus de transport des chlorures dans le béton, dont les modes principaux sont : la diffusion (mouvement ionique sous un gradient de concentration), la convection (mouvement ionique avec un flux de fluide) et la migration (mouvement ionique sous un champ électrique naturel ou imposé) ;
- La liaison des ions chlorures dans la pâte de ciment, influencée par la composition du béton et le degré de carbonatation.

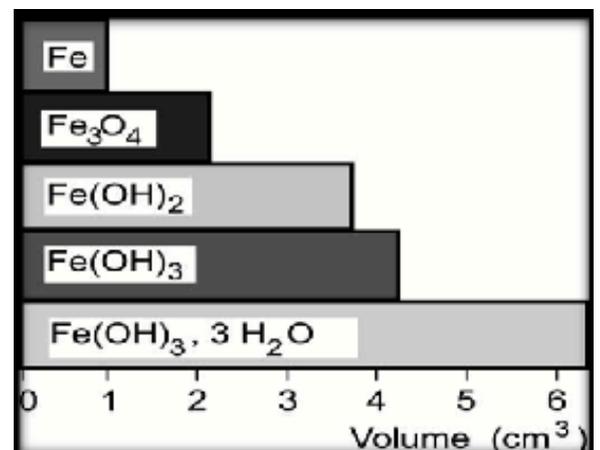
Certains modèles plus complets considèrent le transport couplé des principales espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle (chlorure, sodium, potassium, hydroxyde).

Il existe ainsi deux types de modélisations, aux objectifs différents mais complémentaires :

- Des modélisations théoriques affinées, destinées à la recherche scientifique,
- Des modélisations simplifiées, destinées à une utilisation de type ingénieur et permettant le couplage avec des bases de données et des méthodes probabilistes (OXAND (SOLUTIONS FOR DURABILITY)).



**A- Phase I: Amorçage, Incubation**



**B- Produits de corrosion**

## Phase II: Propagation

**Figure II.2.** Les étapes et les produits de la corrosion des armatures (TUUTTI, 1982 cité par AFPC-AFREM, 1997).

Des zones anodique et cathodique, reliées par l'électrolyte que constitue la solution interstitielle de la pâte de ciment durci, se forment. Les ions ferreux  $Fe^{++}$ , chargés positivement, passent en solution à l'anode tandis que des électrons libres  $e^-$ , chargés négativement, se déplacent à travers l'acier jusqu'à la cathode, où ils sont absorbés par les constituants de l'électrolyte et se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyle  $(OH)^-$ . Ceux-ci se déplacent à travers l'électrolyte et se combinent avec les ions ferreux pour former de l'hydroxyde ferrique qui, par la suite, est transformé en rouille (Figure II.2.B).

Les réactions se déroulent de la façon suivante :

- réactions anodiques :
  - $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$
  - $Fe^{++} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2$  (hydroxyde ferreux)
  - $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$  (hydroxyde ferrique)
- réaction cathodique :
  - $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$

Ainsi, pour décrire la corrosion des aciers dans les bétons, il convient de préciser, d'une part, la pénétration des agents agressifs à travers le béton et, d'autre part, les conditions de dépassivation de ces armatures, puis la vitesse de dissolution du métal et la croissance de la rouille.

Carbonatation, Chlorures

Corrosion

**Figure II.3.** Cinétique de dégradation des structures en béton armé (BAMFORTH, 1997) ; (DANGLA, 2009).

Bamforth (BAMFORTH, 1997) a expliqué le phénomène en proposant un modèle de propagation divisé en quatre stades (*figure II.3*). La corrosion démarre en un premier temps avec une dissolution des armatures qui se produit, sans aucune trace visible sur le parement, mais atteint un niveau conséquent au deuxième temps, marqué par l'apparition des fissures parallèlement au lit d'armatures longitudinales ou de la formation d'une fine couche de rouille sur l'acier avec des traces nettement visibles, la perte de section est effective au troisième stade, il s'agit aussi du début d'un éclatement (dé laminage) de l'enrobage du béton, tandis que la structure perd de son intégrité au dernier temps, par la constatation de certaines dégradations pathologiques tels les éclatements, les épaufures et des fissures avec la perte d'adhérence acier-béton.

#### II.4.2. Les mécanismes de la corrosion des armatures

Les processus de corrosion des armatures sont les principales causes de dégradation des ouvrages en béton armé et précontraint. Ils touchent tous les domaines de la construction : Le Bâtiment (balcons, façades,), le Génie Civil (réservoirs d'eau potable, ouvrages d'assainissement, silos, aéro réfrigérants, ouvrages industriels ou nucléaires), les ouvrages d'art (ponts, viaducs, barrages), les monuments historiques, les ouvrages portuaires etc. Le mécanisme général est identique à celui des processus généraux de corrosion des métaux en contact avec un environnement: ce sont des phénomènes électrochimiques, nécessitant la présence simultanée d'eau, oxygène et d'un ou de plusieurs agents corrosifs.

Il y a toutefois des particularités dont les propriétés des armatures d'être protégées à la fois dès la mise en place du béton, par l'alcalinité créée par l'hydratation du ciment (pH entre 12 et 14) ; et tout au long de la vie de la structure, par leur enrobage (distance entre le parement et la surface de l'armature) (ANDRADE et SANJUAN, 1994).

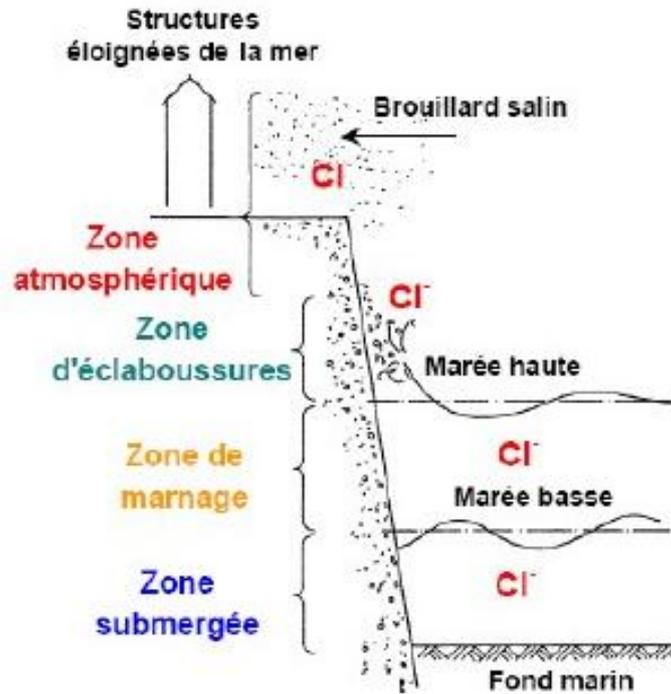
Les principaux paramètres susceptibles d'assurer la protection des armatures sont donc : la qualité du béton (béton moins poreux) et l'enrobage des armatures. L'environnement joue un rôle néfaste bien sur, mais la plupart du temps accélérateur (AFPC-AFREM, 1997). Deux mécanismes principaux, très différents, conduisent à la dépassivation des armatures : la carbonatation, qui correspond la neutralisation de l'alcalinité du béton par le gaz carbonique de l'air, et l'action des chlorures (ceux-ci proviennent de très nombreux milieux : marin, sels de déverglaçage, industrie) (AFPC-AFREM, 1997) et (AFGC, 2002).

#### II.4.3. Cause de la corrosion : Pénétration des ions chlorures

Une approche quantitative de la durabilité est nécessaire pour prédire le comportement à long terme des structures en béton. La corrosion des armatures est le problème majeur en l'absence de sollicitations mécaniques où des réactions chimiques se produisent. Alors que les sulfates ou carbonates peuvent aussi conduire à la détérioration du béton, l'ion chlorure est probablement le plus agressif et le plus répandu corrosif (BARBERON et col., 2005). Il est donc essentiel de comprendre les interactions entre les chlorures et le béton afin d'identifier et de prévoir tous les mécanismes impliqués.

Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en permettant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la

couche  
 corrosion qui  
 forme de  
 surface de  
 corrosion  
 chlorures  
 zones  
 surface bien  
 celles des  
 cathodiques,  
 corrosion sur  
 anodiques  
 fortement  
 fois la  
 amorcée, il  
 difficile d'y  
 dans le cas de  
 car le



superficielle. La  
 en résulte sous  
 piqûres à la  
 l'acier est une  
 localisée. Les  
 agissent aux  
 anodiques, de  
 plus petite que  
 zones  
 et la vitesse de  
 les zones  
 s'en trouve  
 augmentée. Une  
 corrosion  
 est bien plus  
 remédier que  
 la carbonatation  
 processus est  
 autocatalytique.

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes. Soit ils sont présents au moment du gâchage : utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés. Soit ils proviennent de l'environnement (atmosphère marine, sels de déverglaçage, produits chimiques) et ont diffusés dans le béton (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

Les conditions d'exposition de la structure sont des éléments prépondérants dans le mécanisme de dégradation : suivant le type d'exposition, on considère différents mécanismes de transports des ions chlorures (MEMBRES DU GT1, 2008).

Figure II.4. Conditions d'exposition en environnement marin (CEB 1989).

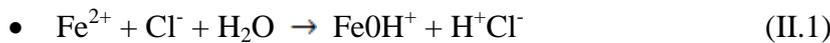
En environnement marin par exemple (*Figure II.4*), on distingue les zones submergées pour lesquelles le béton est saturé et le transport des chlorures se fait uniquement par diffusion, de celles où le transport se fait par diffusion et convection lorsque le béton n'est que partiellement saturé.

La concentration en hydroxydes dans la solution interstitielle agit de façon significative sur la proportion des chlorures liés : plus la concentration en hydroxydes est élevée, moins il y aura de chlorures dans la solution. Une élévation de température, quant à elle, diminue la capacité de chlorures à se lier. Typiquement, 40 à 50% des chlorures totaux sont liés.

***Donc, seuls les chlorures libres participent à la corrosion des armatures.***

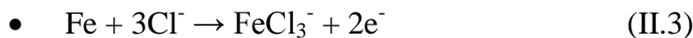
Les chlorures ayant atteint l'armature attaquent l'acier initialement passivé, en certains points localisés. Le film passif est alors détruit localement et laisse apparaître des zones anodiques où l'acier est dissout. Le reste de la surface qui est encore passivée correspond aux zones cathodiques. La surface des zones cathodiques étant bien plus importante que celle des zones anodiques, la dissolution de l'acier croît en profondeur plutôt qu'en surface de l'acier formant ainsi des piqûres ou des cavernes. Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe car la composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure.

Au sein de la piqûre, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique (*Equations II.1 et II.2*) :



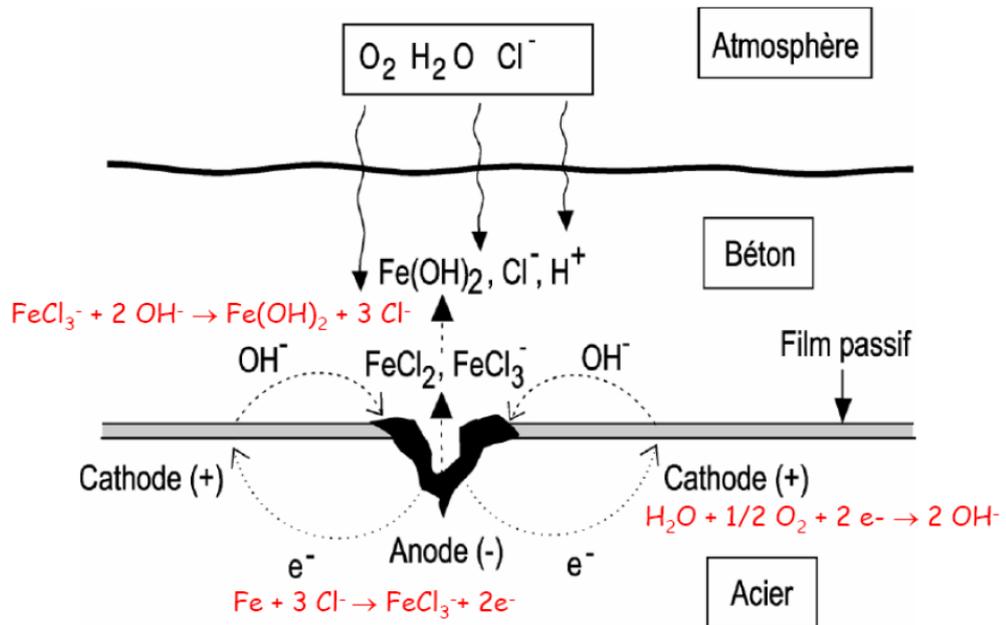
Ces réactions acidifient la solution dans la piqûre, abaissant fortement le pH entre 3,8 et 5.

Les ions chlorures régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi autocatalysé. Les ions hydroxyde de la phase interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ayant diffusé hors de la piqûre tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de corrosion en absence de chlorure (AKONGO et TCHOUMI, 2007). Donc 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  $\text{FeCl}_3^-$  ou  $\text{FeCl}_2$  (*équations II.3 et II.4*) qui consomment les ions  $\text{OH}^-$  présents (*équations II.5 et II.6*).



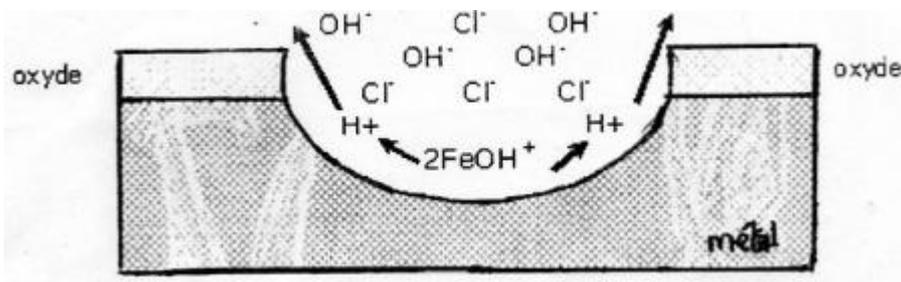
Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques. D'après les réactions précédentes, le processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlore.

Les produits de corrosion occupent un volume plusieurs fois supérieur au volume initial de l'acier. Leur formation, lorsqu'elle a atteint un volume suffisant, peut alors entraîner une fissuration du béton (généralement, on observe un faciès caractéristique, parallèlement à la direction du lit d'armatures) puis son éclatement ou son feuilletage. En termes de caractéristiques mécaniques, la corrosion crée une diminution de la section d'acier mais surtout une perte d'adhérence acier-béton (MEMBRES DU GT1, 2008).



**Figure II.5.** Processus électrochimique de corrosion par les chlorures (BARON ET OLLIVIER 1992) ; (AFGC 2002).

Tant que la solution à l'intérieur de la piqûre est acide, la dissolution de l'acier reste active et les piqûres croissent en profondeur. Ce mécanisme est schématisé (Figure II.6) par le modèle de **PAGE et col.** Les piqûres continuent de croître si la concentration locale en ions chlorure est suffisante (la concentration des chlorures doit augmenter tandis que celle des ions hydroxyde doit diminuer). Si ce n'est pas le cas, la repassivation de l'acier est possible.



**Figure II.6.** Modèle de PAGE et col. Attaque de l'acier par les ions chlorure (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

Ainsi, une trop faible concentration en ions chlorures dans la solution interstitielle ne détruira pas le film passif. Il existe donc une teneur critique en ions chlorure ou un rapport en concentration chlorures/hydroxydes noté  $(Cl^-) / (OH^-)$ . Dès que le rapport  $(Cl^-) / (OH^-)$  dépasse le seuil critique égal à 1, la solution est instable : elle devient plus acide. Cette

instabilité correspond à la formation de produits de corrosion qui, en présence d'oxygène ne protègent pas l'acier. Mais lorsque ce rapport est inférieur à 1, les chlorures n'ont pas d'effet sur cette solution qui reste donc stable.

Sur le plan pratique, les paramètres qui peuvent influencer sur cette teneur critique en chlorure sont : le dosage en ciment (et le rapport Eau/Ciment), la valeur du pH, la nature du ciment (fixation de chlorures, etc.) et celles des additifs éventuels (cendres, etc.), la température moyenne, la teneur en oxygène et l'humidité du béton. L'état d'enrouillement initial des armatures a également un effet sur la valeur de la teneur critique en chlorure.

Le seuil critique est considéré atteint s'il y a 0,2 à 0,4% d'ions chlorure par rapport à la masse du ciment.

Il est à noter que la teneur en chlorure qui amorce une corrosion n'est pas reliée à la vitesse de corrosion des armatures, une fois dépassivées (AKONGO et TCHOUMI, 2007).

## II.5. INTERACTIONS ENTRE LES CHLORURES ET LA PÂTE CIMENTAIRE

Il est nécessaire d'identifier les chlorures libres correspond par la capacité de fixation des chlorures par les C-S-H et béton. La pénétration des 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. La diffusion 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 dans un premier temps par absorption capillaire et migrent avec la phase liquide par convection dans la zone concernée. La progression se fait ensuite par diffusion dans la partie à saturation constante. Lors de la diffusion des chlorures dans le béton, une partie des ions chlorures réagit avec les hydrates de la pâte de ciment, c'est pour ce là il convient de distinguer les trois types de chlorures comme nous l'avons cité précédemment : les chlorures libres ( $c$ ) sous forme ionique dans la solution interstitielle, les chlorures liés ( $c_b$ ), fixés par le béton, et enfin les chlorures totaux ( $c_t$ ) qui constituent la somme des chlorures libres et liés (*équation II.7*)

$$c_t = c + c_b \quad (\text{II.7})$$

A priori, seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépassivation et de corrosion des armatures. Cependant, les seuils d'amorçage de la corrosion sont souvent exprimés en chlorures totaux et plus rarement en chlorures libres ( $(\text{Cl}^-) / (\text{OH}^-) \geq 1$ ). Il apparaît en fait que la fixation des chlorures est très importante puisqu'elle reflète la capacité du béton à piéger les chlorures et conditionne donc la quantité de chlorures libres disponibles pour initier la dégradation. Que l'on travaille donc en chlorures libres ou totaux pour les critères d'amorçage, il faudra quoiqu'il en soit connaître la capacité de fixation par le matériau (MEMBRES GT1, 2008).

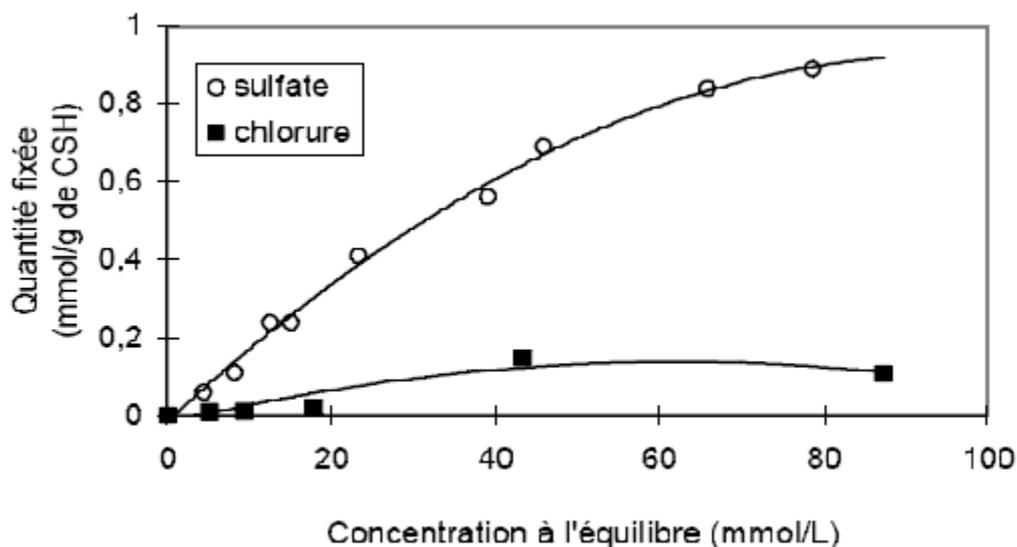
Certains chercheurs prétendent qu'en plus de se lier chimiquement avec la phase alumineuse du béton, une quantité significative de chlorures se fixe au gel de C-S-H (BEAUDOIN et col., 1990) ; (BAROGHEL et col., 1995). Par exemple, Baroghel-Bouny a montré que même avec des matériaux contenant très peu de  $C_3A$  et  $C_4AF$ , la proportion de chlorures fixés était assez importante. D'après ces chercheurs, ces ions peuvent être

adsorbés physiquement à la surface des produits de l'hydratation s'il existe des sites d'adsorption positifs sur les hydrates chargés négativement. Ils peuvent également être incorporés dans la structure des amas de C-S-H, dans la mesure où les C-S-H se trouvent sous forme de feuillets où les ions chlorures pourraient être piégés.

Afin de séparer les deux types de fixation mettant en jeu les chlorures, les auteurs (BEAUDOIN et col., 1990) ; (DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998) ; (HENOCQ, 2005) ont tenté une étude sur des hydrates synthétisés à partir de constituants purs du ciment. La figure II.7 présente les isothermes de fixation des chlorures et des sulfates, obtenues par Divet et Randriambololona sur des C-S-H de synthèse. Ces auteurs notent l'influence importante de la charge de l'ion sur son affinité avec la surface des C-S-H. En ce qui concerne les chlorures, ils obtiennent une capacité maximale de fixation de 0,15 millimoles par g de C-S-H, ce qui correspond à 5 mg de chlorures par g de C-S-H, ce qui est en accord avec les résultats de Tang (TANG et NILSSON, 1993).

Malheureusement, les méthodes synthétiques des C-S-H nécessitent une mise en œuvre très lourde pour une masse de produits obtenus de quelques grammes. De plus, le tracé de l'isotherme aux concentrations supérieures à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  présente des difficultés insurmontables.

D'après (BEAUDOIN et col., 1990) ; (WOWRA et SETZER, 1997), la présence de charges en surface des C-S-H est à l'origine de la création d'une double couche électrique dans laquelle il existe un certain nombre de sites d'échanges. L'épaisseur de la double couche est fonction du type et de la concentration des ions en solution. Pour les matériaux cimentaires, la double couche a une épaisseur de quelques nanomètres.

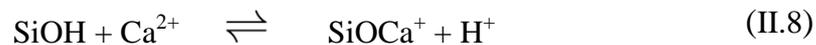


**Figure II.7.** Isotherme de fixation des chlorures et des sulfates sur des C-S-H de synthèse (HENOCQ, 2005).

La concentration d'un ion dans la double couche est fonction de sa concentration en solution et de sa valence. **Beaudouin et col.**, (BEAUDOIN et col., 1990) ont réalisé une étude portant sur l'interaction du chlorure de calcium avec les C-S-H, qui les a conduit aux conclusions suivantes : les chlorures sont capables de se lier aux C-S-H et il existe deux types de fixations pour ces ions. Le premier type de fixation est instable dans l'alcool, le deuxième type est stable dans l'eau.

La quantité de chlorures fortement liés ne dépend pas de la composition du matériau. En revanche, la quantité de chlorures insolubles dans l'alcool dépend à la fois du rapport  $H_2O/SiO_2$ , du rapport C/S et de la surface spécifique du matériau. En particulier, la quantité de chlorures fixés diminue lorsque le rapport C/S diminue (VIALLIS, 2000). Là encore, ce comportement des chlorures en fonction du rapport C/S peut être relié à l'état de surface des C-S-H, dont la charge est de plus en plus négative lorsque le C/S diminue, conduisant à une répulsion des anions.

Wowra et Setzer (WOWRA et SETZER, 1997) ont, quant à eux, comparé l'adsorption des chlorures associés au sodium et au calcium. L'adsorption augmente sensiblement avec la concentration en chlorures à l'équilibre. Dans le cas du calcium, une capacité de rétention plus forte est à noter. Par ailleurs, dans le même cas, la présence concomitante de sulfates dans la solution tend à diminuer l'adsorption des chlorures, ce qui montre une compétition entre les deux anions pour un nombre de sites limités. Une étude pH-métrique a montré que la présence de NaCl n'influence pas le pH de la solution d'équilibre, qui reste constant quelle que soit la concentration en sel. En revanche, l'ajout de  $CaCl_2$  tend à diminuer fortement le pH de la solution. L'interprétation proposée par les auteurs repose sur une réaction d'échange d'ions à la surface des C-S-H (Equation II.8):



Cette réaction conduit à une inversion de la charge de surface en présence de grande quantité d'ions calcium, et donc à une concentration plus élevée en contre-ions (chlorures) dans les couches de Stern ou de Gouy<sup>(2)</sup>. Le sodium n'étant, quant à lui, pas susceptible d'inverser la charge à la surface des C-S-H, la quantité de chlorures adsorbés en présence de NaCl est plus faible.

Selon Ramachandran et col., (RAMACHANDRAN et col., 1984), en considérant que le principal constituant des hydrates de la pâte de ciment est le silicate de calcium hydraté (C-S-H), la quantité de chlorures qui pénètre dans les espaces interfeuilletés est d'environ 40%. Les ions se retrouvant dans ces endroits ne sont pas nécessairement liés fortement à la surface des hydrates, mais ils sont piégés d'une certaine façon. Ce mécanisme n'est malheureusement pas facilement quantifié.

Aussi, Beaudoin et col., (BEAUDOIN et col., 1990) estiment que la plupart des chlorures liés aux C-S-H se trouvent adsorbés sur les parois des hydrates. De plus, les résultats de leurs travaux ont démontré que les rapports  $CaO/SiO_2$  et  $H_2O/SiO_2$  avaient un effet sur la quantité de chlorures adsorbés. Cependant, ils ne notent aucune influence de ces rapports sur la quantité de chlorures liés chimiquement aux produits de l'hydratation sous forme de nouveaux composés.

Les travaux de Theissing et col., (THEISSING et col., 1978) effectués sur des phases pures ont effectivement démontré la capacité des phases de  $C_2S$  et de  $C_3S$  à lier des chlorures supportant ainsi l'hypothèse de Beaudoin et col., voulant qu'une certaine quantité de chlorures soit fixée par adsorption aux parois de C-S-H.

Blunk et col., (BLUNK et col., 1986) présumant également que la proportion de chlorures liés chimiquement est beaucoup plus faible que celle des chlorures liés physiquement. Ils rapportent que, dans la plupart des cas, l'observation de chloroaluminates n'a été faite qu'en présence d'une concentration très élevée en  $CaCl_2$ .

D'après (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY, 1996), les ions  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  pourraient se substituer au  $Si^{4+}$  des C-S-H provoquant ainsi le départ de certains cations, par exemple le  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $K^+$ , de la solution interstitielle vers le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système. Ceci expliquerait le fait que plusieurs auteurs aient noté une diminution de la concentration en cations dans la solution interstitielle en présence de chlorures. Enfin, selon Divet (DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998) l'adsorption des ions sur les C S-H est un phénomène totalement réversible.

Les isothermes d'adsorption et de désorption ne présentent pas de boucle d'hystérésis et les deux courbes se superposent parfaitement jusqu'à l'origine. Par conséquent, dans les bétons ayant subi un changement d'équilibre chimique, les ions peuvent être piégés sur les parois des C-S-H et être libérés dans la solution interstitielle du béton.

Du point de vue mathématique, les interactions sont souvent exprimées suivant la somme de deux fonctions, l'isotherme type Langmuir corrigée par une fonction puissance type Freundlich (Equation II.9):

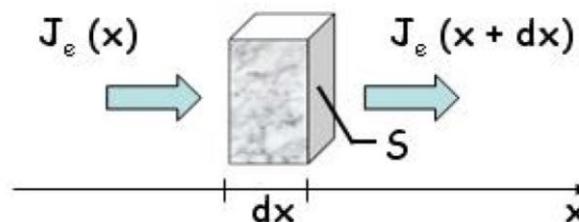
$$C_b = \frac{\alpha_1 \beta_1 c}{1 + \beta_1 c} + \alpha_2 c^{\beta_2} \quad (II.9)$$

Où  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  sont des coefficients déterminés par calage aux résultats expérimentaux.

Certains auteurs considèrent également que l'isotherme est linéaire pour une simplification ultérieure des calculs de prédiction comme nous le verrons dans la partie (Prédiction de la durabilité) (MEMBRES DE GT1, 2008).

### II.5.1. Équation de conservation des chlorures en milieu saturé

Considérons un élément de volume  $dv$  de béton saturé, de section  $S$  et d'épaisseur  $dx$ , soumis à un flux de chlorures unidimensionnel. Pour écrire l'équation de conservation des chlorures, on peut travailler avec les chlorures libres ou les chlorures totaux (Figure II.8)



**Figure II.8.** Représentation du flux de chlorures dans le béton (MEMBRES DE GT1, 2008).

Si l'on raisonne en termes de chlorures totaux  $C'_t$  ( $mol/m^3$  de béton), il n'existe pas de terme source dans ce volume élémentaire, donc la variation de concentration en chlorures totaux dans le temps est égale à la différence entre le flux effectif entrant  $J_{e\ x}$  et le flux effectif sortant  $J_{e\ x+dx}$  ( $mol/m^2.s$ ) (MEMBRES DE GT1, 2008).

L'équation de conservation de chlorures totaux s'écrit donc (équation II.10):

$$\frac{\partial c_t'}{\partial t} S dx = (J_{ex} - J_{ex+dx}) S \quad (II.10)$$

Ce qui permet d'écrire alors l'équation (II.11) :

$$\frac{\partial c_t'}{\partial t} = - \frac{\partial J_e}{\partial x} \quad (II.11)$$

Si on exprime la quantité de chlorures totaux  $C'_t$  (mol/m<sup>3</sup> de béton) en fonction des chlorures liés  $C'_B$  et des chlorures libres  $C'$ , et en introduisant les notations déjà respectivement proposées  $C_b$  (mol/kg de solide) et  $c$  (mol/m<sup>3</sup> de solution), on a alors l'équation (II.12) suivante :

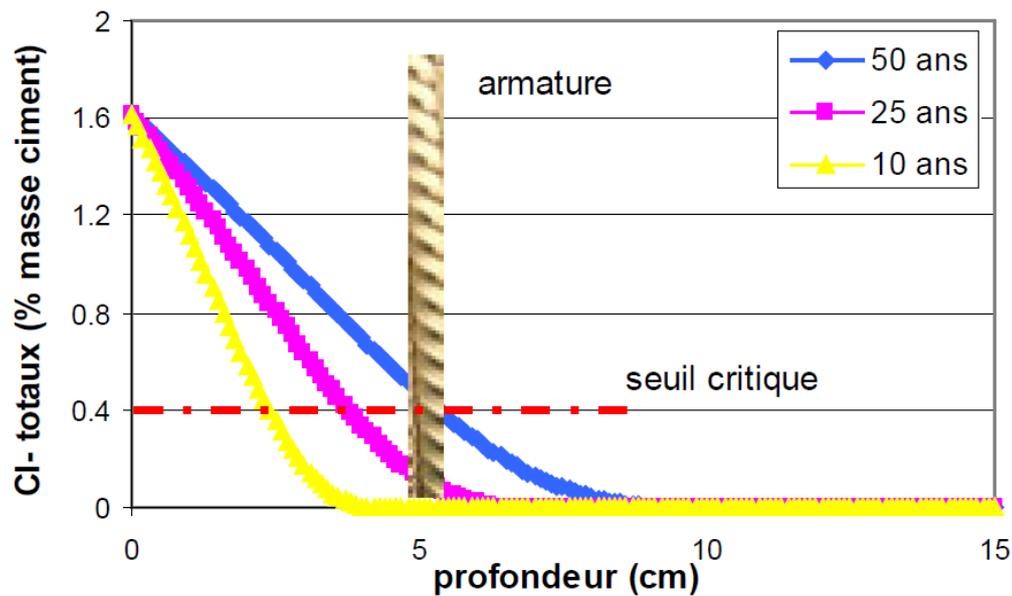
$$C'_t = C'_B + C' = \rho_d C_b + pc \quad (II.12)$$

Où  $\rho_d$  est la masse volumique sèche du béton (kg/m<sup>3</sup>) et  $p$  sa porosité. L'équation de conservation devient donc (voir équation II.13) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \left( p + \rho_d \frac{\partial c_B}{\partial c} \right) = - \frac{\partial J_e}{\partial x} \quad (II.13)$$

## II.5.2. Prédiction de la durabilité

La dépassivation des aciers est amorcée lorsque les chlorures traversent le béton d'enrobage : au fur et à mesure du temps, les chlorures progressent dans le béton et atteignent le premier lit d'armatures à hauteur d'un certain seuil, appelé concentration critique. Si l'état limite considéré est l'initiation de la corrosion, prédire la durabilité consiste donc à connaître la durée d'exposition aux chlorures pour laquelle la concentration critique est atteinte au niveau des aciers. La Figure II.9 illustre la prédiction d'évolution du profil en chlorures dans le temps d'un béton immergé dans l'eau de mer (MEMBRES DE GT1, 2008).



**Figure II.9.** Exemple de profils en chlorures dans le béton (MEMBRES DE GT1, 2008).

Les modèles de prédiction permettent donc de calculer un profil en chlorures à un temps d'exposition donné. Les modèles peuvent être classés suivant la description physique du transport des chlorures.

### II.5.3. Exemple numérique et comparaison avec des résultats expérimentaux

Le modèle est testé sur trois matériaux : pâte de ciment CN, mortier M1N et béton BO ( $E/C = 0,5 ; 0,43 ; 0,49$  respectivement) préparés avec un même ciment CEMI-52.2.

L'isotherme d'interaction ions-matrice, est déterminée par l'essai d'immersion selon (TANG et col., 1993). Les courbes obtenues par Chaussadent et col., (CHAUSSADENT et col., 2000) pour CN et MIN sont présentées sur la *figure II.10*. Ils ont supposé que la présence des granulats n'avait pas d'influence sur la capacité de fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire. Les résultats présentés sur la *figure II.10* confirment cette supposition.

En traçant la quantité des chlorures fixés sur la teneur en ciment dans le matériau en fonction de la concentration en chlore libre, les courbes d'interaction obtenues sur le mortier et sur la pâte de ciment se coïncident. Par conséquent, la courbe d'isotherme d'interaction du béton peut être déterminée en multipliant celle de la pâte de ciment avec la fraction massique de ciment dans le béton.

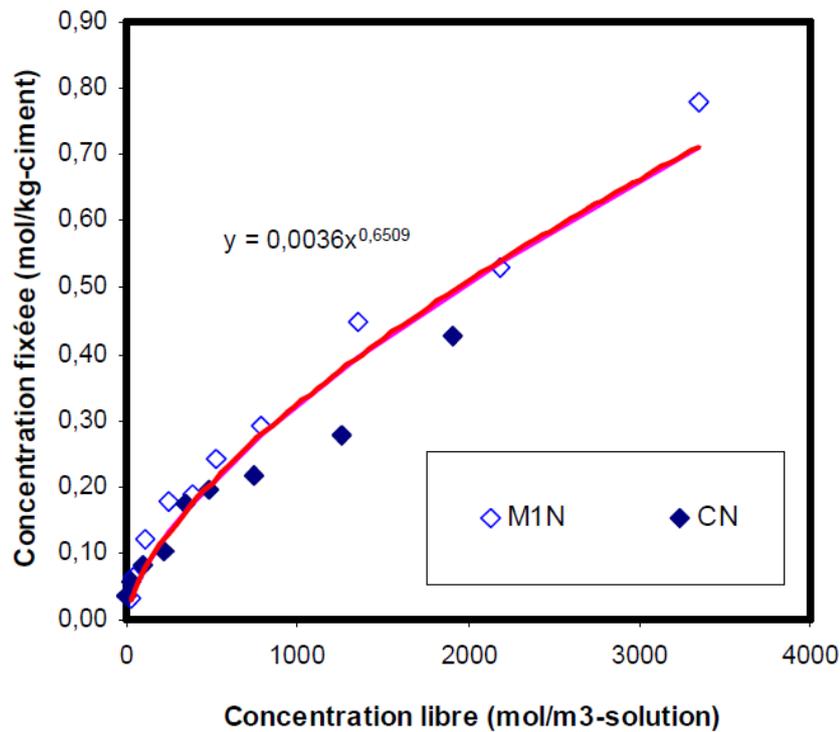


Figure II.10. Isotherme d'interaction ions-matrice (THAI et col.,)

## II.6. CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre, élaboré un état des lieux concernant l'identification des principaux agents responsables des altérations du béton en site maritime, le développement du processus de corrosion et les interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire.

# Chapitre III MECANISMES & METHODES DE FIXATION DES CHLORURES

## III.1.INTRODUCTION

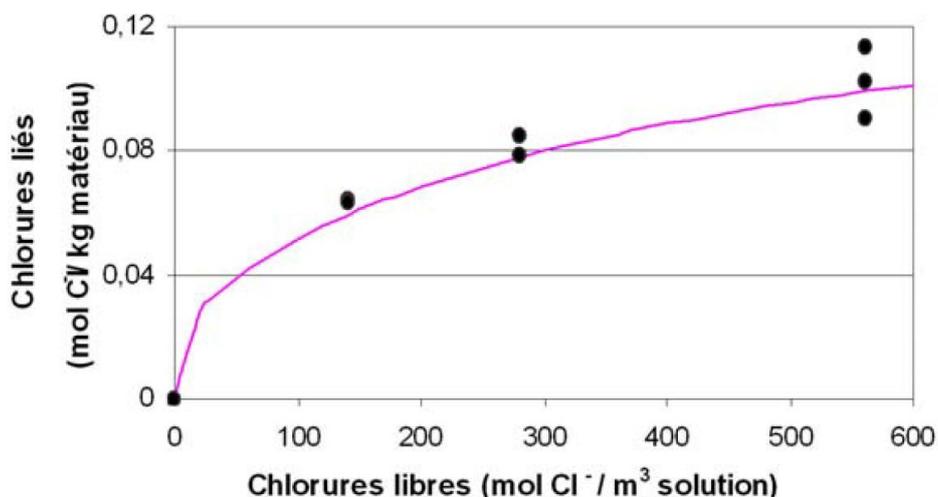
Plusieurs études ont démontré que de nombreux facteurs pouvaient affecter les mécanismes de fixation des ions chlorures, comme par exemple, la nature du ciment (THEISSING et col., 1978) ; (PAGE et VENNESLAND, 1983) ; (JENSEN et PRATT, 1989) ; (ARYA et col., 1990) ; (TANG et NILSSON, 1993) ; (RASHEEDUZZAFAR et col., 1992) ; (ARYA et XU, 1995), l'âge du matériau (ARYA et col., 1990), la composition de la solution du milieu environnant (ENEVOLDSEN et col., 1994),....etc. Les caractéristiques de la structure poreuse qui permettent au diffusant de pénétrer dans le matériau peuvent également influencer diverses interactions. Le type d'ions associés aux chlorures et la durée d'immersion sont aussi des facteurs susceptibles d'affecter les interactions.

Il est important de souligner que la plupart des travaux portant sur l'influence de certains facteurs sur les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydratée ont été effectuée sur des mélanges dans les quels une certaine quantité de sels de chlorures était introduite lors du gâchage afin de reproduire l'effet des accélérateurs de prise. Quelques chercheurs ont plutôt travaillé sur la capacité de fixation des chlorures des matériaux cimentaires immergés dans des solutions salines afin de mieux reproduire le mécanisme de diffusion des chlorures observé par exemple sur des structures de béton immergées dans l'eau de mer.

Dehghanian et Locke (DEGHANIAN et LOCKE, 1981) ont rapporté que la concentration en chlorures totaux dans la matrice était dix fois moins importante dans un béton où les chlorures avaient diffusé, que dans un mélange où les chlorures avaient été ajoutés lors du malaxage.

### III.2.1. Modélisations des interactions ions-matrice

Les interactions sont habituellement décrites par un isotherme d'adsorption qui exprime la quantité d'ions chlorures fixés à l'équilibre sur le solide en fonction de la quantité d'ions chlorures en solution (*figure III.1*). Cette relation est établie dans des conditions précises, notamment de pH, de température et de force ionique. L'isotherme d'interaction traduit globalement les différents effets de substitutions ioniques dans la matrice, de réactions chimiques et d'échanges ioniques à la surface de C-S-H (QUANG, 2007).



**Figure III.1.** Allure classique d'une isotherme d'interaction (NGUYEN, 2006).

En réalité, en l'absence d'une réelle compréhension des phénomènes mis en jeu dans ces processus d'interactions, les interactions ion-matrice sont souvent modélisées en calibrant les courbes de l'isotherme d'interaction obtenues expérimentalement par des formules empiriques dont les plus courantes sont l'isotherme linéaire, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir (QUANG, 2007).

- *L'isotherme linéaire* : La concentration des ions chlorures fixés est considérée comme directement proportionnelle à la concentration dissoute à l'équilibre (équation III.1) :

$$s_{Cl} = Kc_{Cl} \quad (III.1)$$

Où K est un coefficient empirique.  $s_{Cl}$  et  $c_{Cl}$  sont les concentrations en chlorures respectivement en phases solide et liquide.

Cette relation est applicable à la description des réactions d'adsorption. Sa formulation mathématique simple permet d'introduire le terme K dans les modèles de transport. Cependant, le domaine d'application de cette relation est limité aux conditions physico-chimiques du milieu (QUANG, 2007).

Cette relation est souvent utilisée pour décrire des isothermes non linéaires, car elle permet d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales (QUANG, 2007).

- *L'isotherme de Langmuir* : la concentration des ions chlorures fixés est décrite dans l'équation III.3 suivante :

$$S_{cl} = \alpha \frac{C_{cl}}{1 + \beta C_{cl}} \quad (III.3)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients empiriques.

Cette relation décrit une adsorption sur des sites de surfaces qui possèdent la même énergie d'adsorption. La réaction concerne des sites localisés et n'introduit pas d'interaction entre les ions adsorbés.

**Figure III.2.** Calibration de l'isotherme d'interaction par différentes formules empiriques (NGUYEN, et col., 2006).

Bien que, plusieurs travaux expérimentaux aient montré que la relation entre la quantité de chlorures fixés et les chlorures libres dans la solution interstitielle est non linéaire (TANG et NILSSON, 1993) ; (TANG, 1996) ; (FRANCY, 1998), souvent, pour des raisons de simplifications (SAETTA et col., 1993), on suppose que cette relation est linéaire. Cependant, comme précisé par Nilsson et col. (NILSSON et col., 1996), une relation linéaire simplifie trop le mécanisme de fixation. En effet, une relation linéaire sous-estime

la quantité de chlorures fixés aux faibles concentrations en chlorures, tandis qu'elle surestime la quantité de chlorures fixés aux concentrations en chlorures importantes comme illustrées dans la *figure III.2*. Par ailleurs, Tang (TANG et NILSSON, 1993) indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations inférieures à  $50 \text{ mol.m}^{-3}$ . Pour Bigas (BIGAS, 1994), l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à de basses concentrations en chlorures ( $<560 \text{ mol.m}^{-3}$ ) et l'isotherme de Langmuir à de concentrations importantes ( $>560 \text{ mol.m}^{-3}$ ). En réalité, avec un même matériau, le choix du type d'isotherme dépend du nombre de point expérimentaux que l'on considère pour ajuster la courbe (*figure III.2*). De plus, les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme d'interaction sont spécifiques et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions. Une seule courbe d'isotherme ne permet pas d'identifier le processus responsable de la fixation des ions chlorures : réactions chimiquement ou physiquement adsorbé

Différentes études ont été menées pour établir et modéliser les isothermes d'adsorption des ions chlorures sur des matrices cimentaires. Cependant, la prédiction de l'isotherme d'interaction basée sur les formules empiriques n'est valable que pour une gamme limitée de matériaux ou de formulations. L'étude des interactions basée sur les modèles d'équilibre thermodynamique et associée à des essais expérimentaux semble être un bon outil de recherche dans le domaine de la quantification des interactions (QUANG, 2007).

### III.2.2. Description des mécanismes d'interaction physicochimique ions-matrice

Les chlorures peuvent interagir avec les hydrates de la pâte de ciment. Ces interactions entre les ions chlorures et le solide modifient leur vitesse de pénétration dans le béton. Il est donc essentiel, pour la prévision de la durée de vie des ouvrages, d'être à même de quantifier ces interactions et de les introduire dans un modèle numérique.

Même s'il permet, dans la plupart des cas, de modéliser les interactions des chlorures ou des sulfates, il ne permet cependant pas de tenir compte d'autres réactions chimiques se produisant simultanément comme la dissolution de la portlandite ou la précipitation du sel de Friedel. En conséquence, l'utilisation d'une courbe simple limite la possibilité de considérer quelques réactions chimiques qui peuvent avoir un effet important sur le transport ionique dans le matériau. En outre, ces modélisations mélangent dans une courbe unique les réactions chimiques (où des produits sont formés ou dissous) avec les interactions à la surface des solides (où des ions sont adsorbés sur la surface) (QUANG, 2007).

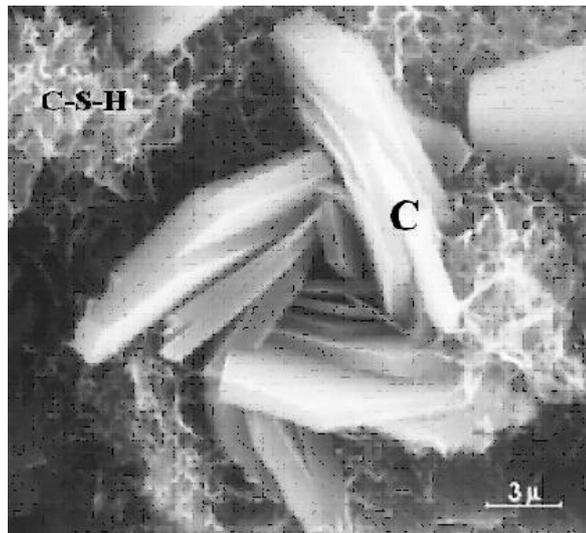
La plupart des modèles trouvés dans la littérature considèrent l'adsorption physique, mais écartent les réactions de précipitation/dissolution.

#### III.2.2.1. Réactions chimiques

Dans cette partie, on se focalise sur les réactions chimiques avec les composés hydratés du béton. La solution interstitielle du béton est définie comme une solution ionique dont la composition est liée à la nature des composés solides et plus particulièrement aux produits de solubilité de ces composés. Par conséquent, la présence d'ions chlorures (et des cations qui les accompagnent) peut rompre cet équilibre chimique et entraîner la dissolution de certains composés existants et la précipitation de nouveaux composés. L'hypothèse la plus

plausible est une combinaison des ions chlorures avec les aluminates de calcium de la pâte de ciment durcie (RASHEEDUZZAFAR et col., 1991) ; (NILSSON et col., 1996) (*figure III.3*).

On parle aussi dans cette partie sur la modélisation de la formation du sel de Friedel car c'est la phase solide principale formée dans les matériaux cimentaires exposés aux solutions de chlorure (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY, 1996) ; (BROWN et BOTHE, 2004) ; (NIELSEN et col., 2005) ; (BARBERON et col., 2005).

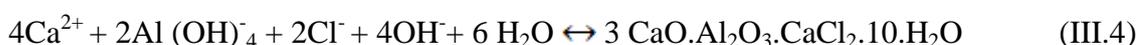


**Figure III.3.** Vue au microscopie électronique à balayage de la structure du sel de Friedel (C), d'après Regourd et col., (REGOURD et HORNAIN, 1975).

Sachant que le béton est composé d'une ou plusieurs phases solides et d'une phase aqueuse, il tend à être localement et globalement en équilibre thermodynamique. Cet équilibre, à conditions de pression et de température définies, se caractérise pour toutes les phases solides par des lois d'action de masse qui définissent des relations non-linéaires entre les ions qui composent les phases solides.

Le passage d'un état quelconque du système à un état d'équilibre se traduit par des dissolutions ou des précipitations de phases solides lorsque la solution aqueuse est respectivement sous-saturée ou sur-saturée vis-à-vis de cette phase solide. Dans un système composé de plusieurs phases solides, la dissolution d'une espèce et la précipitation d'une autre peuvent apparaître simultanément (QUANG, 2007). En effet, la formation du sel de Friedel, provient simplement d'un équilibre de précipitation, en compétition avec d'autres hydrates de la pâte de ciment. Ce phénomène est à priori tout aussi réversible que la sorption proprement dite, puisqu'une diminution de la concentration en ions chlorures entraînera un décalage de l'équilibre dans le sens de la disparition du précipité.

On considère généralement que le chloro-aluminate préférentiellement formé est le monochloro- aluminate :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (QUANG, 2007) (*Equation III.4*).



Du point de vue thermodynamique, ce sel est soumis à une réaction de dissolution-précipitation mettant en jeu le sel sous forme solide et sous forme dissoute, dont le produit dissous étant susceptible de se dissocier en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . L'équilibre est atteint lorsqu'on a égalité des potentiels chimiques, (Equation III.5) ce qui nous conduit à :

$$\{\text{Ca}^{2+}\}_4 \{\text{Al}(\text{OH})_4^-\}_2 \{\text{OH}^-\}_4 \{\text{Cl}^-\}_2 = K_{\text{SF}} \quad (\text{III.5})$$

Où, les parenthèses {...} représentent l'activité chimique  $a_i$ . L'activité d'un ion est définie par le produit décrit dans l'équation III.6 :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (\text{III.6})$$

Où  $c_i$  : la concentration de l'espèce  $i$  en solution.

$\gamma_i$  : son coefficient d'activité.

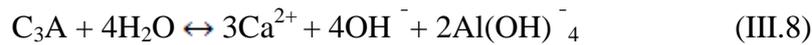
$K_{\text{SF}}$  est défini comme la constante d'équilibre de la réaction, baptisé produit de solubilité. La constante d'équilibre, définie dans des conditions thermodynamiques de pression et de température, permet de déterminer l'état d'équilibre d'une espèce au contact de la phase aqueuse au sein de laquelle se trouvent les ions qui composent cette espèce solide. Si le produit d'activité des ions est supérieur à la constante d'équilibre, la solution aqueuse est dite sur-saturée, ou inversement sous-saturée. Le tableau III.1, rassemble quelques valeurs de  $K_{\text{SF}}$  trouvées dans la littérature (QUANG, 2007).

Référence	Concentration (mmol.L <sup>-1</sup> )						- log K
	OH <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Abate and Sheetz	38,99	0,00	0,00	0,15	20,00	0,86	28,88
Damidot and Glasser	6,58	0,00	0,00	3,29	6,58	3,29	28,99
Damidot and Glasser	42,20	0,00	0,007	0,007	25,90	9,58	29,14
Damidot and Glasser	8,90	0,00	0,008	0,28	10,50	11,80	29,04
Damidot et col.	147,82	250,00	0,00	0,07	1,40	104,90	29,51
Moyenne							29,10

**Tableau III.1.** Constante d'équilibre du sel de Friedel à partir des concentrations des ions dans la solution (QUANG, 2007).

Lorsqu'un système n'est plus en équilibre thermodynamique, à la suite, par exemple, d'un échange de matière ou une modification des conditions thermodynamiques, il tend à retrouver un nouvel état d'équilibre. Donc, la formation de nouveaux produits consomme les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{OH}^-$  de la solution interstitielle. La précipitation du sel de Friedel provoque à la suite un décalage de l'équilibre de la portlandite et de  $\text{C}_3\text{A}$ . (Equation III.7 et III.8) (QUANG, 2007).





Pour un système multiphasique, où plusieurs réactions apparaissent, le système global est en équilibre si tous ses sous-systèmes sont en équilibre, c'est à dire que pour toutes les réactions considérées, les produits d'activité sont égaux à leurs constantes d'équilibre respectives (*Equations III.9 et III.10*)

$$\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{OH}^-\}^2 = K_P \quad (\text{III.9})$$

$$\{\text{Ca}^{2+}\}^3 \{\text{Al}(\text{OH})_4^-\}^2 \{\text{OH}^-\}^4 = K_C \quad (\text{III.10})$$

Le tableau III.2, indique les valeurs des constantes d'équilibre des différentes phases solides dans le mécanisme de fixation chimique des ions chlorures dans le béton (QUANG, 2007).

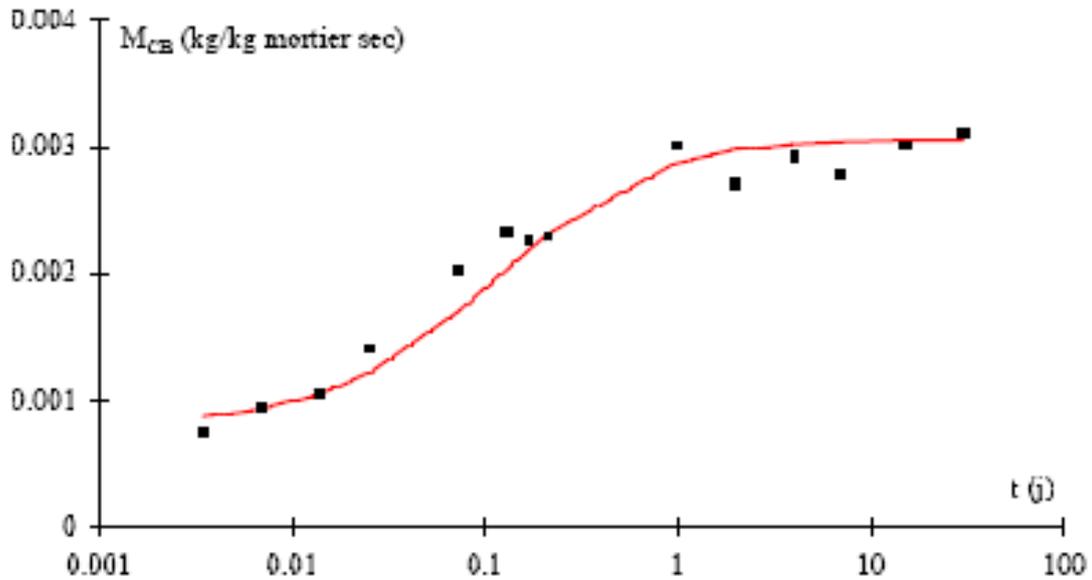
Phases solides	-log K
Portlandite	5,2
C <sub>3</sub> A	20
Sel de Friedel	29,1

**Tableau III.2.** Constante d'équilibre des phases solides considérées dans la simulation (QUANG, 2007).

En ce qui concerne la vitesse de la réaction des chlorures et C<sub>3</sub>A, il est difficile de trouver des références. Une étude a toutefois été réalisée au LCPC (*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris*) sur différents ciments CPA-CEM I présentant des teneurs variables en C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF et qui ont été gâchés avec une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% (CARTRON et CHAUSSADENT, 1999). On trouve une relation de proportionnalité entre C<sub>3</sub>A et chlorures piégés. En fait, la quantité de chlorures fixés augmente avec la teneur en C<sub>3</sub>A du ciment mais à partir d'une certaine teneur, cette quantité n'évolue plus quel que soit le ciment ou l'échéance considérés. Les observations expérimentales montrent que le facteur limitant le piégeage est la surface accessible de C<sub>3</sub>A.

A priori, quelle que soit l'origine physico-chimique des interactions, une réversibilité des processus de fixation est envisageable.

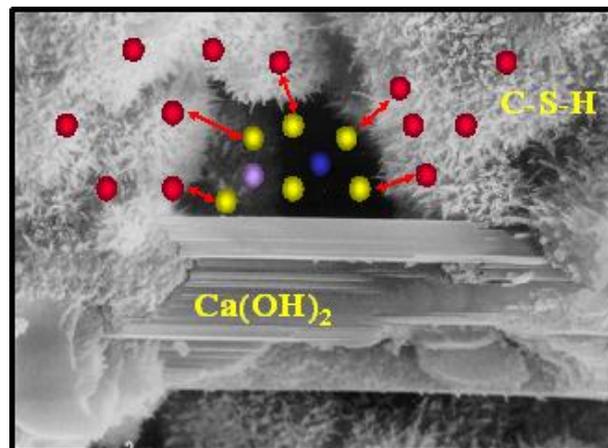
De ce fait, l'évolution de la microstructure passe par une succession d'équilibres rétablis par les réactions à chaque point du système après le transport par diffusion.



**Figure III.4.** Evolution de la quantité de  $Cl^-$  fixée au cours du temps (FRANCY, 1998).

#### III.2.2.2. Adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H

Les gels de C-S-H sont le siège d'une adsorption physico-chimique des ions chlorures ainsi que d'un piégeage au sein des feuillettes (*figure III.5*). Ce phénomène a été vérifié par de nombreux chercheurs (BEAUDOIN et col., 1990) ; (TANG et NILSSON, 1993) ; (WOWRA et SETZER, 1997). L'adsorption possédant une faible énergie d'activation et une faible chaleur de réaction, elle est très facilement réversible. Les chlorures intercalés dans les feuillettes sont probablement beaucoup plus fermement liés.



**Figure III.5.** Illustration de l'adsorption des ions chlorures sur les gels de C-S-H (REGOURD et HORNAIN, 1975)

L'hypothèse à poser est un mécanisme d'adsorption des chlorures sur les C-S-H par des phénomènes d'échanges. Pour expliquer ces mécanismes d'adsorption, un modèle de la triple couche de Stern et Graham est appliqué à l'interface C-S-H/solution interstitielle (DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998). La structure électrostatique de la triple

couche au voisinage des C-S-H en milieu basique est complexe. L'interprétation des courbes de potentielle électrocinétique s'explique bien si l'on admet que les ions  $\text{Na}^+$  forment au niveau des sites  $\text{SiO}^-$  de surface une couche condensée (couche interne de Stern) à forte densité de charge qui est due à la nature très fragmentaire des C-S-H. La compensation électrique est assurée à la fois par les  $\text{SiO}^-$  et, en moindre proportion, par une couche rigide externe (couche externe de Stern) formée majoritairement d'ions négatifs  $\text{OH}^-$  et d'ions  $\text{Cl}^-$  en présence des chlorures. Cette couche externe est moins rigide, ce qui permet les échanges ioniques avec la solution (*figure III.6*).

**Figure III.6.** *Modèle simplifié des échanges ioniques à la surface de C-S-H (QUANG, 2007).*

L'adsorption des ions chlorures sur les C-S-H peut donc être expliquée par un mécanisme d'échange entre un ion chlorure  $\text{Cl}^-$  de la solution interstitielle et un ion  $\text{OH}^-$  des feuillets de C-S-H. L'ion  $\text{OH}^-$  étant faiblement lié, l'ion chlorure se substitue alors à l'ion  $\text{OH}^-$  dans les espaces interfeuillets en assurant ainsi l'électroneutralité du système. On peut donc écrire de manière simplifiée le mécanisme d'échanges anioniques comme suit (*équation III.11*):



Où l'indice (s) représente la phase solide. Les interactions ioniques à la surface des C-S-H constituent un système complexe entre une surface chargée, lieu de complexités de surface, et une solution d'équilibre qui influence ces phénomènes physico-chimiques de surface. Pour un ion chlorure adsorbés à la surface, un équilibre s'installe entre les quantités d'ions adsorbés et en solution ; à une certaine concentration en solution correspond une quantité bien définie d'ions adsorbés. D'après la théorie d'échange d'ions (APPELO, 1996), la constante d'équilibre s'écrit comme suit (*équation III.12*):

$$K_{\text{Cl}/\text{OH}} = \frac{c_{\text{OH}} [\text{C-S-H-Cl}]}{c_{\text{Cl}} [\text{C-S-H-OH}]} \quad (\text{III.12})$$

Avec  $c_{\text{OH}}$  et  $c_{\text{Cl}}$  les concentrations en  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , respectivement ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $[\text{C-S-H-Cl}]$  et  $[\text{C-S-H-OH}]$  étant des densités molaires de site ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

$$N_s = [\text{C-S-H-Cl}] + [\text{C-S-H-OH}] \quad (\text{III.13})$$

En faisant la combinaison des deux *équations* (III.12) et (III.13), nous obtenons :

$$s_{\text{Cl}} = N_{\text{CSH}} S_{\text{CSH}} [\text{C-S-H-Cl}] = N_{\text{CSH}} \frac{S_{\text{CSH}} N_s K_{\text{Cl}/\text{OH}} c_{\text{Cl}}}{c_{\text{OH}} + K_{\text{Cl}/\text{OH}} c_{\text{Cl}}} \quad (\text{III.14})$$

Où :  $S_{\text{Cl}}$  représente la quantité de chlorures fixés sur les C-S-H ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  de matériau),

$S_{CSH}$  est la surface spécifique du C-S-H ( $m^2 \cdot mol^{-1}$ ).

$N_{CSH}$  est la teneur de C-S-H dans le matériau ( $mol \cdot m^{-3}$  de matériau).

L'équation III.14 est l'expression de l'isotherme de sorption et donne la quantité du composé fixé en fonction de sa concentration dans la solution à l'équilibre. On a les hypothèses suivantes :

- la charge de surface demeure constante (la constante d'équilibre  $K_{Cl/OH}$  est constante. En effet, elle varie en fonction du potentiel de surface qui dépend de la charge de surface),
- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante du recouvrement de surface,
- le nombre de sites d'échange disponibles pour l'adsorption est fixé ( $N_s$  est constant),
- L'adsorption a uniquement lieu sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules ou les ions adsorbés,
- l'adsorption est une réaction instantanée et réversible.

L'équation (III.14) peut être réécrite (équation III.15):

$$s_{Cl} = N_{CSH} \frac{\alpha c_{Cl}}{c_{OH} + \beta c_{Cl}} \quad (III.15)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres adimensionnels qui ne dépendent que des propriétés intrinsèques des C-S-H et qui sont constants d'une formulation du béton à l'autre. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  seront estimées en calibrant le modèle avec une isotherme d'interaction obtenue par un essai d'immersion, puis validées par comparaison avec d'autres mesures effectuées sur différents matériaux (QUANG, 2007).

### III.3.1. Les facteurs d'impact

Les chlorures se présentent dans les matériaux cimentaires sous deux formes : en solution interstitielle (chlorures libres) et liée (chlorures fixés). Les chlorures se fixent dans le béton de deux façons : physiquement, adsorbés sur les parois solides dans les pores, ou chimiquement par réaction avec certains composés du ciment.

#### III.3.1. 1. Interactions physiques

##### III.3.1. 1.1. Surface offerte par les pores et nature de ces surfaces

Les interactions physiques sont caractérisées par deux paramètres principaux : surface offerte par les pores et nature des hydrates : forme, composition,... Les hydrates formés vont donc conditionner la surface de contact offerte aux chlorures.

Les CSH (Silicate de calcium hydraté) (produits de l'hydratation de  $C_3S$ ,  $C_2S$  et des réactions pouzzolaniques), les CAH et CAFH (produits de l'hydratation de  $C_3A$ ,  $C_4AF$  et des réactions pouzzolaniques) ayant une grande surface spécifique, contribuent à la fixation physique des chlorures par adsorption (NGUYEN, 2006).

##### III.3.1. 1.2. Rapport $CaO/SiO_2$

Le durcissement hydraulique du ciment est principalement dû à l'hydratation de silicates de calcium, mais d'autres composés chimiques peuvent également intervenir dans le processus de durcissement, tels que, par exemple, les aluminates. La somme des proportions d'oxyde de calcium ( $CaO$ )<sup>(1)</sup> et de dioxyde de silicium ( $SiO_2$ )<sup>(1)</sup> réactifs doit être d'au moins 50 % en masse dans les ciments couverts par la présente norme (CIMENTIS C.T.2, 1994).

La capacité de fixation physique des chlorures dans le béton dépend du rapport  $CaO/SiO_2$ . Un faible rapport  $CaO/SiO_2$  conduit à une faible fixation des chlorures car la charge positive à la surface des pores est petite, ce qui réduit l'adsorption des ions négatifs (BEAUDOIN et col., 1990).

Ce rapport est plus petit dans les matériaux à base des CEM V que dans ceux fabriqués avec des CEM I. Ceci conduit à une plus faible fixation physique des chlorures dans les matériaux à base des CEM V.

chlorures vers les particules de ciment non-hydraté C<sub>3</sub>A. Cependant, selon Tang et Nilsson (TANG et NILSSON, 1993) et Delagrave et col., (DELAGRAVE, et col., 1997), le rapport eau/liant n'a aucun effet sur la capacité de fixation lorsque l'échantillon de béton est immergé dans une solution saline.

#### III.3.1. 1.4. Carbonatation

Plusieurs travaux confirment que la carbonatation conduit à une diminution de la quantité de chlorures fixés (SURYAVANSHI et col, 1996) ; (LARSEN, 1998). La carbonatation décompose certains produits d'hydratation (la portlandite, les CSH...), ce qui diminue la fixation physique de chlorures.

#### III.3.1. 1.5. Le flux de liquide

Si la teneur en eau ne gêne pas la fixation des ions chlorures, les mouvements d'eau sont à même de réduire cette fixation. Des essais d'imbibitions capillaires par solution saline menés par (FRANCY, 1998) montrent que les ions chlorures sont transportés par l'eau.

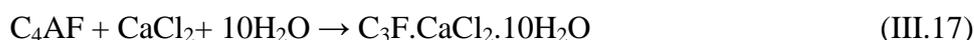
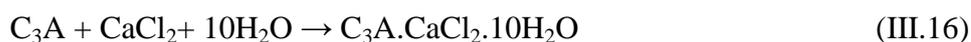
De plus, ces essais montrent également qu'une durée d'imbibition insuffisante ne permet pas d'atteindre l'équilibre de fixation du chlorure. Plusieurs explications sont plausibles :

- Le liquide progressant d'abord dans les plus gros pores, les chlorures n'ont pas tout de suite accès aux hydrates avec lesquels ils interagissent ;
- La vitesse imposée aux ions peut réduire le nombre de chocs avec les parois des pores et donc le nombre de rétentions efficaces;
- La forte énergie cinétique communiquée aux ions peut favoriser la désorption par rapport à la fixation ;
- Un état initial sec du matériau peut rendre les hydrates inaptes à une fixation immédiate.

Ainsi, un flux convectif rapide gêne (ou retarde) la fixation des chlorures sur la matrice.

#### III.3.1. 2. Interactions chimiques

La fixation chimique des chlorures peut avoir lieu sur les aluminates de calcium et les aluminoferrites de calcium en formant des monochloroaluminates de calcium hydratés (sel de Friedel) (*Equation III.16*) ou monochloroferrites de calcium hydratés (*Equation III.17*) (SURYAVANSHI, 1996) ; (YAURI et GLASSER, 1998) ; (TAYLOR, 2003-2004).



Plusieurs études ont démontré que de nombreux facteurs pouvaient affecter les mécanismes de fixation chimique des ions chlorures, comme par exemple : le type de ciment, la composition de la solution interstitielle et l'influence de l'agitation des récipients.

### III.3.1. 2.1. Type de ciment

Les chercheurs ne s'entendent pas tous sur le rôle que peut jouer les constituants du ciment sur les mécanismes d'interactions. Certains affirment que l'addition du  $C_3A$  augmente la capacité de la matrice cimentaire à fixer des chlorures (MIDGLEY et ILLSTON, 1983) ; (RASHEEDUZZAFAR et col., 1991), tandis que d'autres sont convaincus que la formation de nouveaux composés est fonction de la quantité totale d'aluminates dans le ciment (i.e.  $C_3A+C_4AF$ ) (THEISSING et col., 1978).

Parmi les recherches concernant l'effet des aluminates du ciment sur la capacité de fixation, on note, entre autres, celles de Byfors (BYFORS, 1986) et Arya et col., (ARYA et col., 1990), qui ont montré, à l'aide d'études comparatives sur des ciments Portland ordinaires et des ciments résistants aux sulfates, que la teneur en  $C_3A$  n'avait que très peu d'influence sur la capacité de fixation de la pâte de ciment hydraté.

Rasheeduzzafar et col., (RASHEEDUZZAFAR et col., 1992) attribuent cette constatation à la réaction des  $C_3A$  avec la totalité des sulfates disponibles lors de l'hydratation. Ainsi, la majeure partie du  $C_3A$  a déjà réagi avec les sulfates et il ne reste presque plus de  $C_3A$  pour réagir avec les chlorures. D'un autre côté, toujours selon ces auteurs, les  $C_4AF$  réagissent à long terme pendant l'hydratation du ciment de manière comparative au  $C_3A$ , qui réagit très rapidement au début de l'hydratation. Dans ces conditions, les réactions entre le  $C_4AF$  et les chlorures se feront sur une plus grande période de temps.

Enfin, bien souvent les techniques d'analyse utilisées pour déterminer la composition des hydrates de la pâte de ciment ne permettent pas de faire la distinction entre les monochloroaluminates ( $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ ) et les composés analogues, comme par exemple la chloroferrite ( $C_3F.CaCl_2.10H_2O$ ) (THEISSING et col., 1986), (JENSEN et PRATT, 1989). Il est alors difficile de déterminer avec exactitude l'effet du  $C_3A$  et du  $C_4AF$  sur la capacité de fixation.

D'autres recherches sur l'effet des ajouts cimentaires sur la capacité de rétention des chlorures ont permis de voir que d'autres constituants que les aluminates du ciment pouvaient affecter les interactions. Ils ont conclu que la nature de l'addition influence significativement la capacité de fixation des ions chlorures par différentes matrices cimentaires (*Figure III.8*).

Par exemple, la fumée de silice diminue significativement la capacité de fixation de la matrice cimentaire, car, selon Bérubé et Carles-Gibergues (BERUBE et CARLES-GIBERGUES, 1992), elle diminue l'alcalinité de la solution interstitielle et entraîne une augmentation de la solubilité des chloroaluminates. D'autres part, on rapporte que les cendres volantes ont une très grande capacité de rétention des chlorures parce que les chlorures s'adsorbent à la surface des grains de cendre (RASHEEDUZZAFAR et col., 1991).

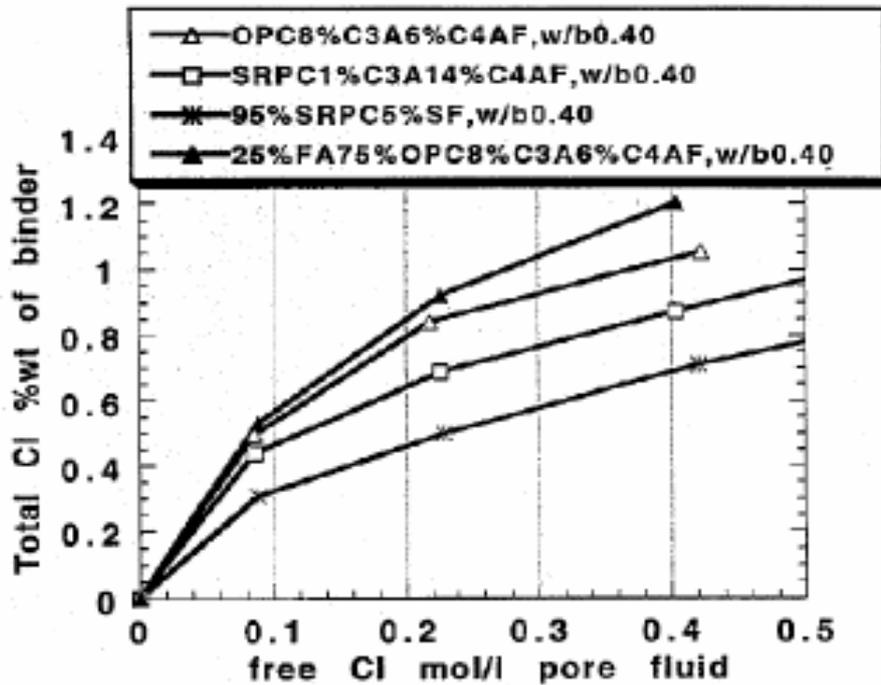
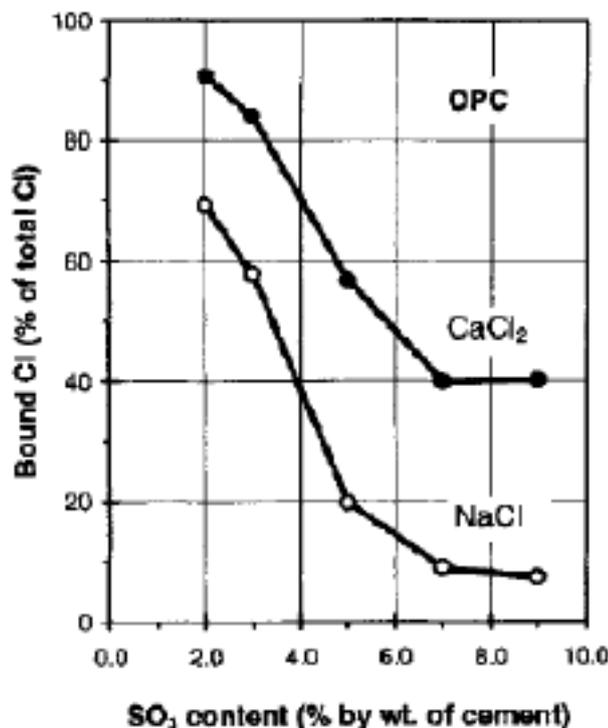


Figure III.8. Effet de la nature du ciment sur la capacité de fixation des ions chlorures d'après Tang et Nilsson (TANG et NILSSON, 1993).

III.3.1. 2.2. La composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires est un facteur important dans le mécanisme d'interaction des ions chlorures avec la matrice cimentaire. Bayfors (BYFORS, 1986) et (XU, 1997) assurent qu'une concentration élevée en ions OH<sup>-</sup> et en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la solution interstitielle peut réduire significativement la capacité de fixation des ions chlorures des pâtes de ciment hydraté (Figure III.9) car les hydroxyles et les sulfates se lient plus facilement à la pâte de ciment hydratée que les chlorures. En effet, les ions sulfates réagissent plus facilement que les ions chlorures, avec le C<sub>3</sub>A disponible en formant des sulfoaluminates, diminuant ainsi la capacité de fixation des chlorures. Ces résultats expliquent pourquoi les ciments à forte teneur en C<sub>3</sub>A sont résistants aux milieux chlorés, mais peu à l'eau de mer, à cause de la présence des sulfates.

Dans ces conditions, les ions OH<sup>-</sup> offrent une grande compétition sur les sites surface des gels de structure du C-S-H et dans la formation des sels de Friedel (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY, 1996).



conditions, les ions OH<sup>-</sup> offrent une grande compétition sur les sites surface des gels de structure du C-S-H et dans la formation des sels de Friedel (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY, 1996).

**Figure III.9.** Effet de la teneur en  $SO_2^{-4}$  de la solution interstitielle et de la nature du sel sur la fixation des ions chlorures (XU, 1997).

### III.3.1. 2.3. Influence de l'agitation des récipients

Dans cette perspective, des essais ont été fait par Kakamin et col sur un nombre d'échantillons testés des trois formulations de béton (B30-CEM I, B30-CEM III et B60-CEM I) qui ont au contact de la solution, doublé 0,25 M NaCl + 0,1 M NaOH (KAKAMIN et col., 2007) :

- L'autre moitié a été agitée manuellement, pendant une minute environ, tous les deux – trois jours jusqu'aux échéances.

Les résultats obtenus présentés sur *la Figure III.10*, permettent de constater que l'effet de l'agitation est loin d'une simple accélération de la fixation d'ions chlorure par les broyats. L'agitation augmente globalement les valeurs d'ions chlorure fixés à toutes les échéances.

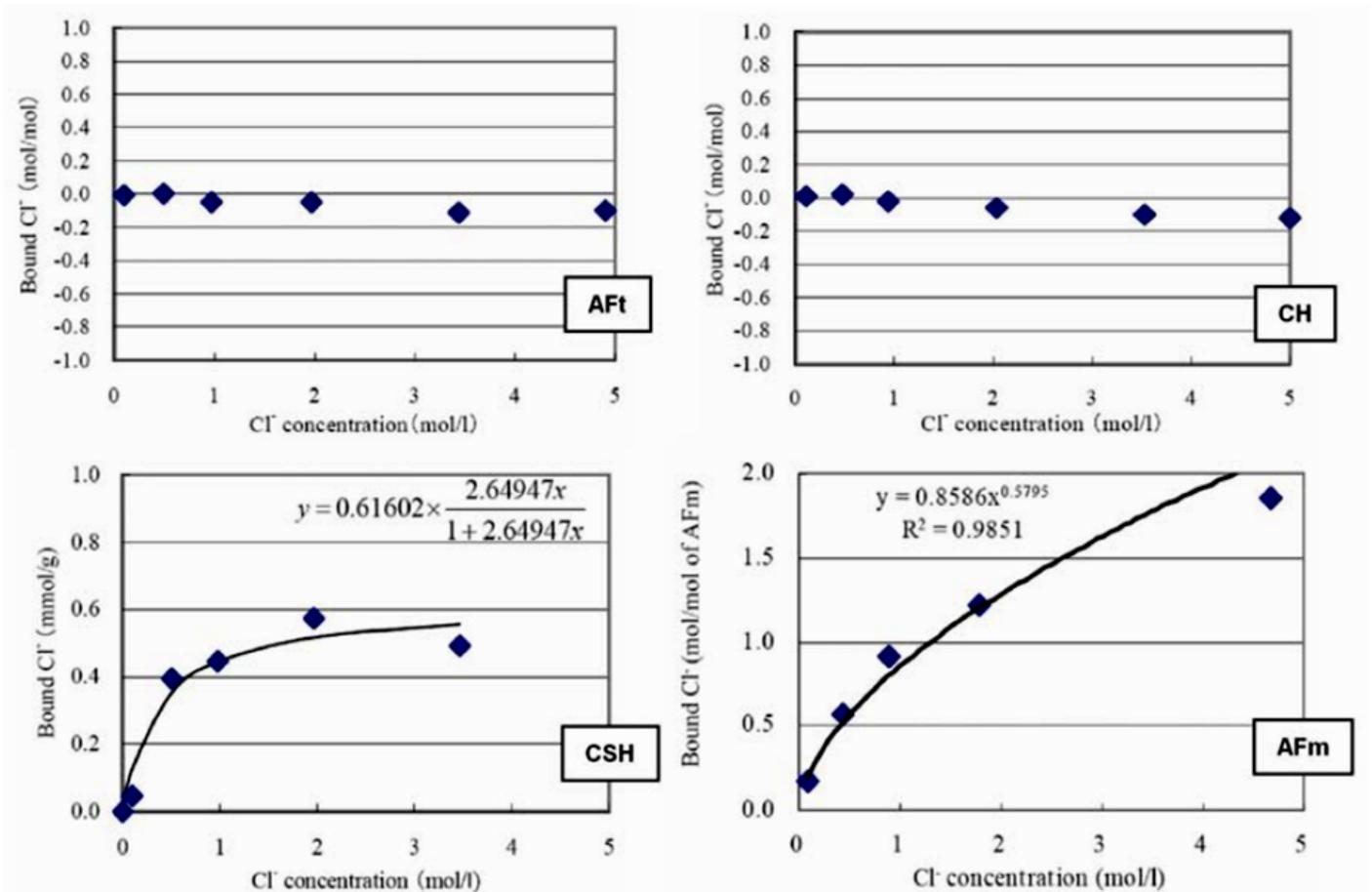
**Figure III.10.** Influence de l'agitation périodique des récipients sur l'évolution de la fixation d'ions chlorure pour les trois formulations de béton immergées dans la solution 0,25 M NaCl + 0,1 M NaOH en fonction du temps (KAKAMIN et col., 2007).

Ils ont constaté que d'un point de vue qualitatif, l'apport de l'agitation est comparable pour les trois formulations testées. Les trois droites de régression peuvent (compte tenu de la fluctuation des mesures) être considérées parallèles avec une inclinaison légèrement supérieure à celle de la diagonale du diagramme. Du point de vue quantitatif en revanche, l'apport de l'agitation est d'autant plus important que la fixation d'ions chlorure par le béton est faible. La droite de régression de la formulation B30-CEM III coupe en effet l'axe des ordonnées à 0,7 mg/g environ, celle de la formulation à 0,3 mg/g environ et celle de la B60-CEM I à une valeur proche de zéro. Par voie de conséquence, les quantités d'ions chlorure fixés dans des récipients agités périodiquement sont nettement supérieures à celles mesurées à l'équilibre dans des récipients non agités (KAKAMIN et col., 2007).

Ils ont conclu que l'agitation n'accélère pas la fixation d'ions chlorure par le béton mais augmente significativement les quantités d'ions chlorure fixés d'autant plus que la capacité de fixation du béton est faible.

#### III.4. EXEMPLE D'ISOTHERME D'ADSORPTION SUR CIMENT CEM I

La fixation des chlorures est constituée d'une fixation chimique, dépendant de la quantité d'aluminates présents (C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF) dans le ciment, et d'une fixation physique sur les CSH. La capacité de fixation a été examinée pour des hydrates synthétisés (HIRAO et col. 2005) : Portlandite CH, silicate de calcium hydraté CSH, ettringite AFt, et mono-sulfoaluminates AFm.



**Figure III.12.** Isothermes de fixation des chlorures obtenues sur des hydrates synthétisés (HIRAO et col., 2005).

Pour chaque hydrate, une isotherme de fixation est proposée par exposition à des solutions de chlorures à différentes concentrations (TANG et NILSSON, 1993). L'étude est complétée par des observations au microscope électronique à balayage. Il apparaît que la Portlandite et l'ettringite n'ont aucune capacité de fixation contrairement aux AFm et aux CSH qui sont responsables de la formation des sels de Friedel. Les isothermes obtenues sont présentées sur la figure III.12.

La relation suivante (équation III.18) (HIRAO et col., 2005) permet de calculer la quantité de chlorures fixés par les hydrates  $C_b$  (mmol/g de ciment) en fonction de la concentration en chlorures libres  $c$  (mol/l). Elle est définie comme la somme des chlorures fixés par les CSH et les AFm dont les proportions sont exprimées en pourcentage de la masse de ciment :

$$C_b = 0,62 \cdot \frac{2,65 \cdot c}{1 + 2,65 \cdot c} \cdot \frac{\%CSH}{100} + 1,38 \cdot c^{0,58} \cdot \frac{\%AFm}{100} \quad (III.18)$$

Le reste de l'étude retiendra cette forme mathématique de l'isotherme de fixation. Elle suppose cependant la détermination des quantités d'hydrates de la pâte de ciment.

L'hypothèse selon laquelle la pâte de ciment est principalement composée de CSH, CH, AFm et AFt (ou hexa-hydrates  $C_3AH_6$ ) (ADENOT, 1992) est adoptée. L'estimation des quatre phases hydratées d'un ciment CEM I à partir de la composition en oxydes du ciment utilise ce système (BARY et SELIER, 2004), écrit en nombre de moles (équation III.19):

$$\left\{ \begin{array}{l} CaO = CH + 1,65 \cdot CSH + 4 \cdot AFm + 6 \cdot AFt \text{ (ou } 3 \cdot C_3AH_6) \\ SiO_2 = CSH \\ 2 \cdot Al_2O_3 = 2 \cdot AFt \text{ (ou } 2 \cdot C_3AH_6) + 2 \cdot AFm \\ SO_3 = 3 \cdot AFt \text{ (ou } 0 \cdot C_3AH_6) + AFm \end{array} \right. \quad (III.19)$$

La résolution est effectuée en supposant la présence d'AFt. Néanmoins, si la quantité de sulfates  $SO_3$  dans le ciment est insuffisante pour que les quantités calculées soient positives, la présence prédominante d'hexa-hydrates  $C_3AH_6$  est retenue.

Les calculs étant effectués sur un béton mature, les résultats obtenus sont pondérés par le degré d'hydratation final, calculé par la relation (III.20) valable pour un ciment CEM I à 28 jours.

$$\alpha = 1 - \exp\left(3,3 \cdot \frac{E}{C}\right) \quad (III.20)$$

Les paramètres nécessaires à l'obtention de l'isotherme sont :

- la composition chimique du CEM I,
- la formulation du matériau et notamment son rapport E/C.

L'erreur du modèle s'écrit (équation III.21):

$$Err_C = \frac{C_b(c)_{exp}}{C_b(c)_{cal}} \quad (III.21)$$

Les isothermes sont mesurées sur deux mortiers de CEM I 52,5 PM ES CP2 (NGUYEN, 2006) du Val d'Azergues (Lafarge) et 42,5 (BIGAS, 1994) de Ciment d'Origny (Holcim), et deux bétons de rapport E/C différents à base de CEM I 52,5 N (ARLIGUIE ET HORNAIN, 2007) de Couvrot (Calcia). Trois autres bétons sont étudiés à base de ciments CEM I désignés « HS65 » et « EZ375 » (LARSEN, 1998), le premier ciment (High-Strengthlow-alkali) étant très utilisé en Norvège et le second en Australie. Le tableau III.3 indique les compositions chimiques des ciments CEM I présentés.

Les formulations des bétons et mortiers sont repris dans le tableau III.4 ainsi que le degré d'hydratation final calculé par la relation III.20.

Composant (% en masse)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Perte au feu
Désignation									

<b>52,5 PM ES</b>	21,2	3,5	4,6	64,6	0,6	2,65	0,63	0,17	1,1
<b>42,5</b>	19,6	4,8	3,2	64,1	0,9	3,3	0,6	0,2	2,6
« <b>HS65</b> »	21,41	5,57	3,34	63,27	1,4	2,8	0,79	0,33	0,98
« <b>EZ375</b> »	19,41	4,93	2,86	61,55	1,85	3	1,79	0,32	0,69
<b>52,5 N</b>	20,3	5,26	2,24	63,71	1,12	3,49	1,1	0,08	2,2

**Tableau. III.3.** Composition chimique des ciments CEM I 52,5 PM ES (NGUYEN, 2006) ; 42,5 (BIGAS, 1994); « HS65 » et « EZ375 » (LARSEN, 1998) ; 52,5 N (ARLIGUIE et HORNAIN, 2007).

Formulation	Désignation ciment	Ciment (kg/m <sup>3</sup> )	Granulats (kg/m <sup>3</sup> )	E/C	$\alpha$
M1	52,5 PM ES	617,7	1365	0,43	0,76
M2	42,5	519	1524	0,50	0,81
C1	« HS65 »	607	1507	0,40	0,73
C2	« HS65 »	475	1507	0,60	0,86
C7	« EZ375 »	475	1507	0,60	0,86
B30	52,5 N	306	1843	0,65	0,88
B60	52,5 N	440	1771	0,40	0,73

**Tableau. III.4.** Composition des matériaux de CEM I étudiés (BIGAS, 1994) ; (LARSEN, 1998) ; (NGUYEN, 2006) et (ARLIGUIE et HORNAIN, 2007).

Les points expérimentaux, correspondants aux chlorures fixés pour une certaine concentration en chlorures, sont obtenus pour un matériau donné selon la méthode la plus couramment utilisée. Des morceaux d'échantillon M1, M2, B30 et B60 sont concassés puis exposés aux chlorures à différentes concentrations (TANG et NILSSON, 1993).

Une autre technique de mesure des isothermes est appliquée à C1, C2 et C7. Des disques de béton de diamètre 100 mm et d'épaisseur 4 à 5 mm ont été exposés aux chlorures. La solution interstitielle est extraite (dispositif de piston actionné par une presse afin de recueillir la solution dans le matériau (LARSEN, 1998)) afin d'obtenir les chlorures dans les pores du matériau. Les chlorures totaux sont mesurés par attaque à l'acide nitrique puis dosage potentiométrique.

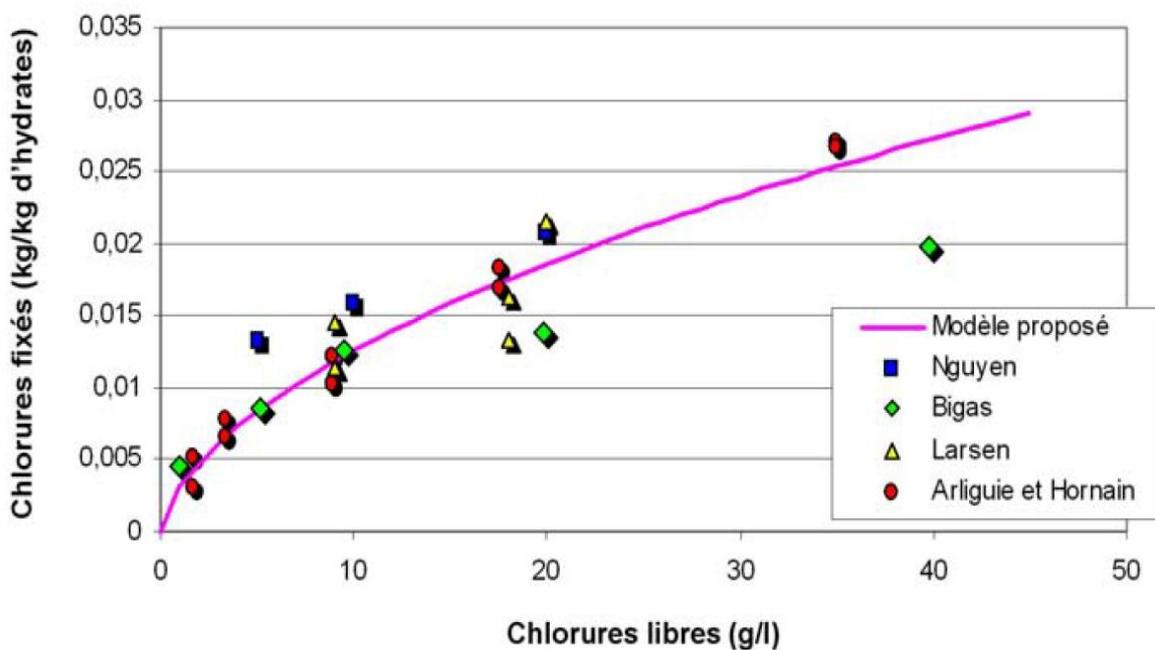
Formulation	CSH (kg/kg <sub>ciment</sub> )	AFm (kg/kg <sub>ciment</sub> )	C (g/l)	C <sub>b</sub> (0,01 kg/kg <sub>ciment</sub> )	C <sub>b</sub> calculé (0,01 kg/kg <sub>ciment</sub> )	Erreur
M1	0,456	0,156	5	0,813	0,518	1,57
M1	0,456	0,156	10	0,978	0,792	1,23
M1	0,456	0,156	20	1,276	1,145	1,11
M2	0,450	0,207	1	0,303	0,196	1,54
M2	0,450	0,207	5	0,560	0,602	0,93

M2	0,450	0,207	9,5	0,833	0,878	0,95
M2	0,450	0,207	20	0,913	1,312	0,70
M2	0,450	0,207	40	1,303	1,822	0,71
C1	0,446	0,159	9	0,883	0,744	1,19
C1	0,446	0,159	18	0,801	1,086	0,74
C2	0,524	0,188	9	0,813	0,876	0,93
C2	0,524	0,188	18	1,163	1,277	0,91
C7	0,475	0,201	20	1,451	1,329	1,09
B30	0,509	0,239	2	0,231	0,327	0,71
B30	0,509	0,239	3,5	0,500	0,527	0,95
B30	0,509	0,239	9	0,769	0,971	0,79
B30	0,509	0,239	17,5	1,270	1,410	0,90
B30	0,509	0,239	35	2,000	1,970	1,01
B60	0,422	0,199	2	0,326	0,271	1,20
B60	0,422	0,199	2	0,326	0,271	1,12
B60	0,422	0,199	2	0,326	0,271	0,94
B60	0,422	0,199	2	0,326	0,271	0,97
B60	0,422	0,199	2	0,326	0,271	1,03

**Tableau. III.5.** Comparaison entre le modèle élémentaire et les données expérimentales issues de matériaux de CEM I (BIGAS, 1994) ; (LARSEN, 1998) ; (NGUYEN, 2006) et (ARLIGUIE et HORNAIN, 2007).

Le tableau III.5 référence dans l'ordre pour chaque formulation, les CSH et AFm calculées par le système d'équation (III.19) pondérée par le degré d'hydratation, les valeurs expérimentales des chlorures libres C et fixés C<sub>b</sub>, les quantités de chlorures fixés calculées par l'équation (III.18) et l'erreur de modèle Errc.

Vingt-trois résultats de chlorures fixés ont été recueillis. Une représentation graphique est proposée sur la figure III.13 afin d'appréhender la dispersion. Pour cela, les quantités mesurées de chlorures fixés sont normalisées en divisant dans chaque cas le résultat obtenu par la totalité des hydrates (CSH et AFm) estimés. Une isotherme théorique unique est tracée en considérant une mole de CSH et d'AFm dans l'équation (III.18) (DEBY, 2008).



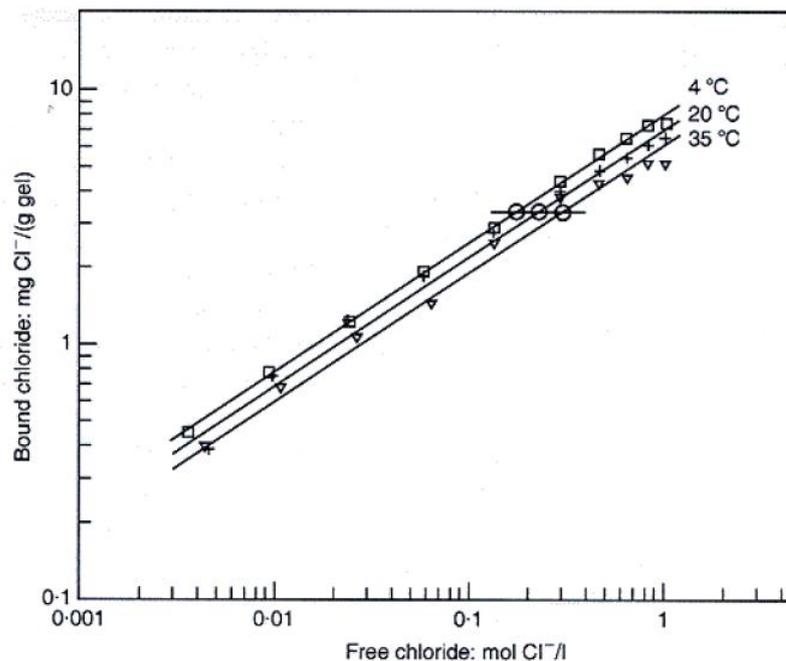
**Figure. III.13.** Comparaison entre les quantités mesurées de chlorures fixés et le modèle élémentaire proposé pour l'isotherme de fixation (DEBY, 2008).

### III.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'ESSAI SUR LA FIXATION DES CHLORURES DANS UN MATERIAU CIMENTAIRE

La température influe sur la vitesse des réactions chimiques ainsi que sur l'adsorption des ions, donc la capacité de fixation des chlorures peut être dépendante de la température du point de vue chimique et physique.

En utilisant 50 échantillons différents de mortiers et de bétons de E/C = 0,4 et 0,6, avec ou sans chlorures au coulage, O.M. JENSEN et col. (JENSEN et col., 1999) ; (JENSEN et col., 2000) ont étudié l'influence de la température d'essai (4, 20, 35° C) sur la fixation des chlorures. Les matériaux ont été conservés les 4 premières semaines dans l'eau, puis les deux semaines suivantes dans une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à 20° C. Les échantillons ont enfin été immergés dans une solution de chlorures.

Ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la température accélère le transport des ions chlore dans les matériaux, mais la quantité de chlorures fixés est réduite. Ils ont aussi conclu que la composition du ciment est un paramètre plus important que la température dans la fixation des chlorures. La pâte coulée avec 80 % de ciment blanc et 20 % de  $\text{C}_3\text{A}$  n'est pas sensible à l'influence de la température. Par contre, pour les autres pâtes (100 % ciment blanc ; 80 % ciment blanc et 20 %  $\text{C}_2\text{S}$  ; 80 % ciment blanc, 17,4 %  $\text{C}_3\text{A}$  et 2,6 % gypse ; 100% ciment blanc ajouté 10 % en masse de fumée silice et 100 % ciment à prise rapide), une augmentation de température diminue la fixation des chlorures, par exemple, pour le ciment blanc avec 10 % de fumée silice (*Figure III.14*).



**Figure III.14.** Diminution de la quantité de fixation des chlorures avec la température d'exposition (JENSEN et col., 2000).

Dans le cas des pâtes de 100 % ciment blanc et ajout de 10 % de fumée silice, une fois que la concentration en chlorure libre est constante, la température influe sur la fixation physique par la relation (III.22) (JENSEN et col., 2000):

$$\frac{C_b(T)}{C_b(T_{ref})} = \exp\left[\frac{\lambda \cdot \Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (III.22)$$

$C_b(T)$ ,  $C_b(T_{ref})$  : concentration en  $Cl^-$  fixés à la température  $T$  et à la température de référence  $T_{ref}$  (mol/kg de matériau sec)

$T$  : température d'exposition (K).

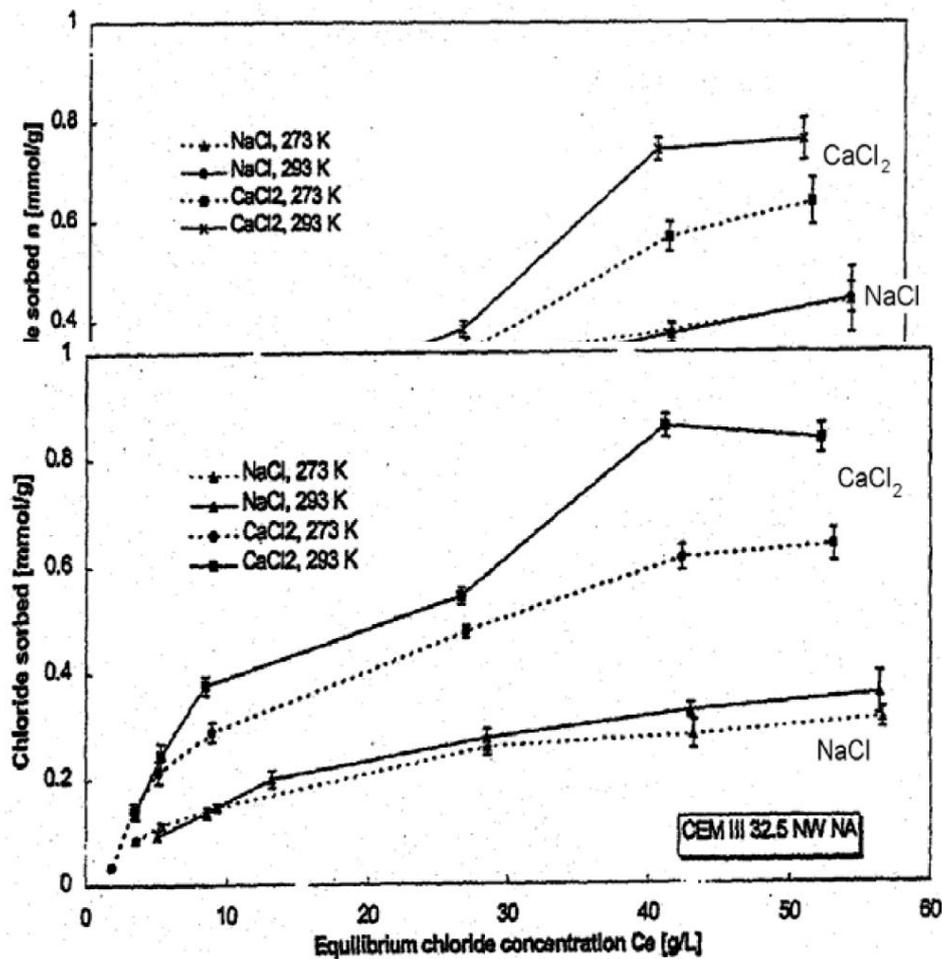
$T_{ref}$  : température de référence 293 (K)

$\Delta_r H$ : enthalpie standard de réaction (J/mol)

$R$  : constante du gaz ( $R=8,314$  (J/mol K))

$\lambda$  : paramètre expérimental.

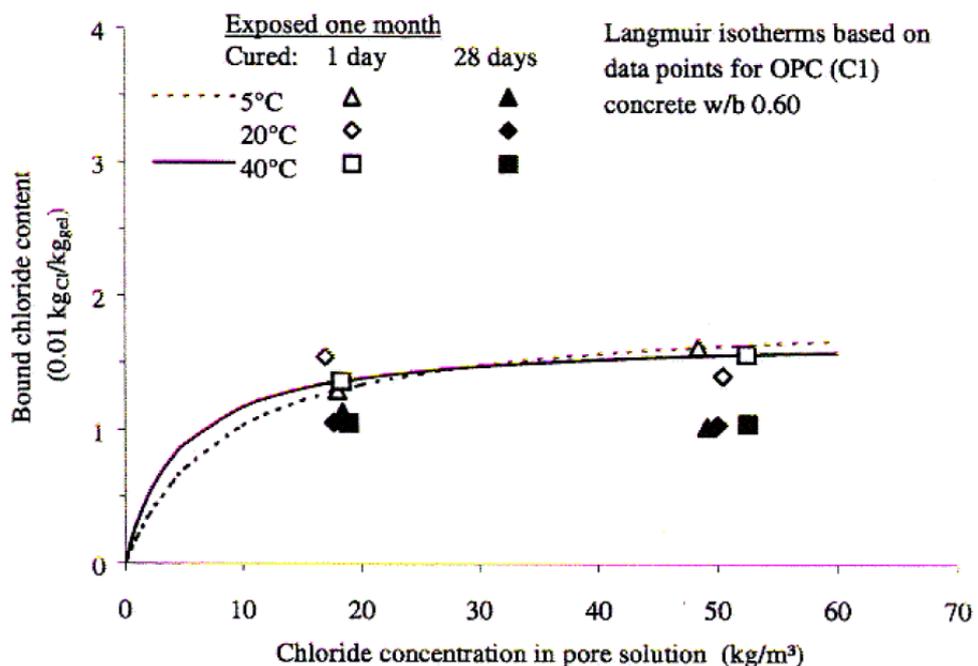
Pour des pâtes de ciment CEM I et CEM III E/C = 1/3, après une cure de 3 mois, O.WOWRA et M.J. SETZER (WOWRA ET SETZER, 1997) ont effectué des essais d'isotherme d'interactions. Des poudres sont immergées dans les solutions support de  $CaCl_2$  ou  $NaCl$ , les températures d'essai sont à 0 et à 20° C. Les résultats montrent que la quantité de chlorures fixés dans les pâtes CEM I augmente avec la température pour le cas de la solution de  $CaCl_2$ , mais ce n'est pas le cas pour  $NaCl$ . Par contre, la température augmente la fixation des chlorures dans les pâtes CEM III pour les deux solutions support de  $CaCl_2$  ou  $NaCl$ , aux concentrations supérieures à 10 g/l (Figure III.15).



**Figure III.15.** Influence de la nature des chlorures et de la température sur la capacité de fixation des chlorures dans les ciments CEM I, CEM III (WOWRA et SETZER, 1997).

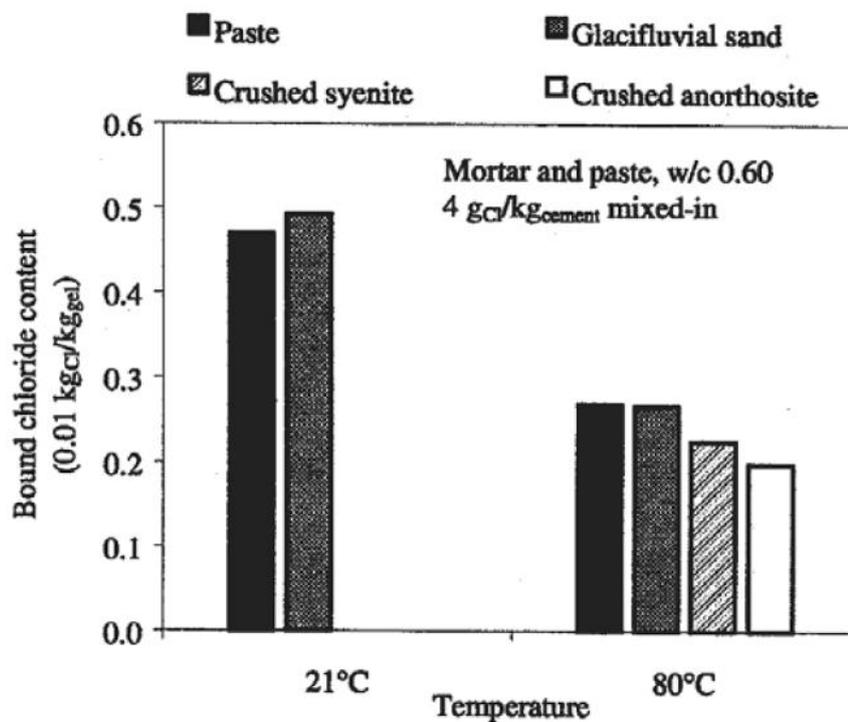
Les auteurs ont constaté que la présence de  $\text{CaCl}_2$  entraînait une diminution du pH de la solution à l'équilibre. Ces chercheurs ont aussi conclu que les composants à base d'aluminium influent très peu sur la fixation des chlorures et que la présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue la quantité des chlorures fixés.

Dans les études de C.K. LARSEN (LARSEN, 1998), on trouve des résultats concernant l'influence de la température et de la nature du liant sur la fixation des chlorures dans le béton. Ce chercheur a non seulement utilisé plusieurs types de ciments avec différents rapports E/C mais aussi divers régimes de cure et diverses températures d'essai. Dans le cas des chlorures externes (essai d'immersion), pour tous les bétons et les pâtes ayant été conservés à 21° C, l'influence de la température d'exposition 5, 20, 40° C sur la quantité de chlorures fixés n'est pas significative. D'après cet auteur, la quantité de chlorures fixés des bétons bien hydratés à 20° C n'est pas influencée par la température (Figure III.16, Figure III.17).



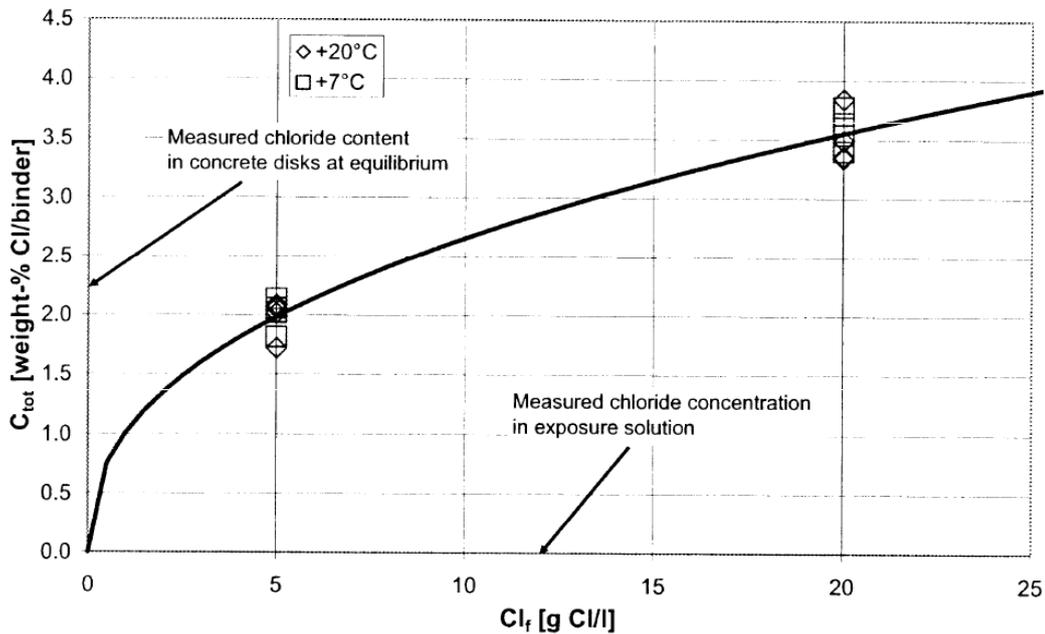
**Figure III.16.** Fixation des chlorures d'un béton à base de ciment Portland à différentes températures d'essai 5, 20, 40° C (LARSEN, 1998).

Ce chercheur a aussi montré une diminution importante (45 %) de la quantité des chlorures fixés pour les échantillons conservés à 80° C par rapport à 21° C (Figure III.18) dans le cas où les chlorures sont introduits dès la fabrication.



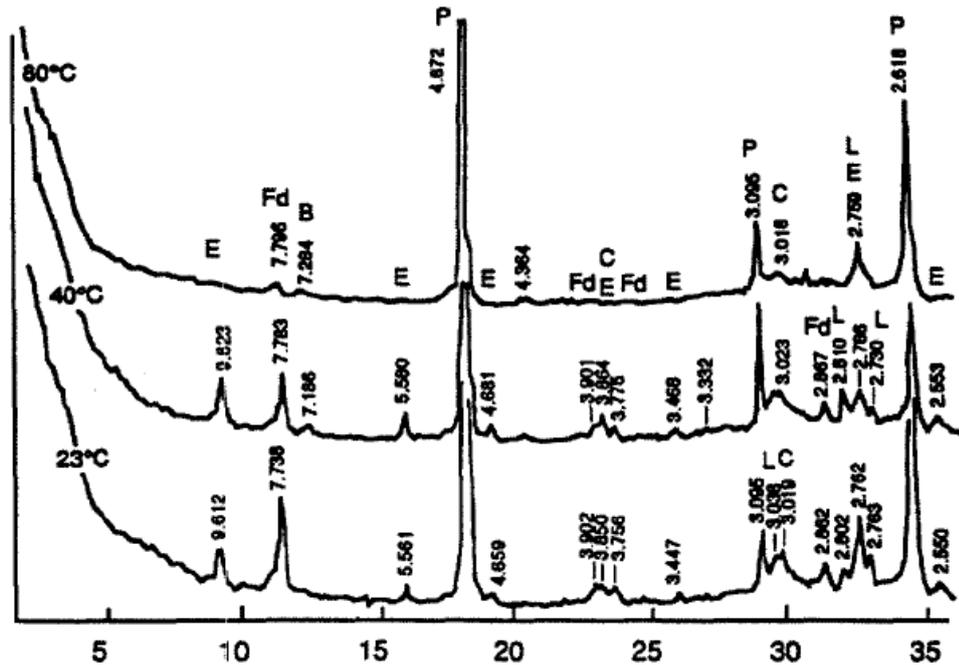
**Figure III.18.** Capacité de fixation des chlorures dans les mortiers et les pâtes conservées à 21 et 80° C, chlorures ajoutés au coulage (LARSEN, 1998).

Outre des recherches sur la pénétration, A. LINDVALL (LINDVALL, 2003) a travaillé sur l'influence de la température (7° C et 20° C) sur la fixation des chlorures dans les bétons à base de ciment CEM I 42,5 BV/SR/LA (Figure III.19).



**Figure III.19.** Variation des Cl<sup>-</sup> fixés à températures 7 et 20° C en fonction des Cl<sup>-</sup> libres (LINDVALL, 2003).

L'auteur A. SHAYAN (SHAYAN, 1998) a utilisé la diffraction de rayons X pour analyser les composants dans des matériaux après 14 jours de cure à diverses températures. Il a constaté qu'à la température de 80° C, les pâtes de ciment immergées dans la solution de NaCl 1 mol/l, forment très peu de sel de Friedel ; alors que pour des températures de cure de 23° et 40° C, le sel de Friedel est significativement présent (Figure III.20).



X-ray diffraction patterns of the solid phase of cement-(1 M NaCl) slurries treated at different temperatures for 14 days. The horizontal scale is in  $2\theta$  degrees, Cu  $K\alpha$  radiation. E, ettringite; Fd, Friedel's salt; B, brownmillerite; P, portlandite; C, calcite. L, larnite.

**Figure III.20.** Formation du sel de Friedel à 23 et 40° C ; décomposition du sel de Friedel à 80° C (SHAYAN, 1998).

Concernant la fixation des  $Cl^-$ , on peut trouver des conclusions différentes sur l'influence de la température d'essai selon que les matériaux sont au contact des chlorures dès la fabrication ou immergés après hydratation. La plupart des chercheurs montre l'indépendance entre la température d'environnement et la fixation des chlorures dans le cas des chlorures externes (les chlorures sont introduits à la solution d'essai) (LARSEN, 1998) ; (LINDVALL, 2003) ; (SIEGWART et col., 2003).

La fixation des chlorures augmente avec la température dans les pâtes de ciment à base de laitiers pour des concentrations de la solution support de NaCl ou  $CaCl_2$  supérieures à 10 g/l. La fixation des chlorures dans les pâtes CEM I pour la solution support de NaCl n'est pas influencée par la température (WOWRA et SETZER, 1997). Par contre, si des chlorures sont introduits dans le coulage du béton ou l'attaque des chlorures a lieu au jeune âge, la fixation des chlorures semble dépendante de la température d'essai (HUSSAIN et RASHEEDUZZAFAR, 1993) ; (HUSSAIN et col., 1995).

La quantité des chlorures fixés à partir de 80° C est très faible (SHAYAN, 1998), (LARSEN, 1998).

### III.6. LES DIFFERENTS METHODES ET ESSAIS POUR MESURER LES CHLORURE FIXES ET LES CHLORURES LIBRES

Plusieurs méthodes expérimentales existent pour déterminer les isothermes d'interaction ion chlorure-matrice cimentaire ou béton. Elles se distinguent suivant la nature de

l'échantillon testé (massif ou broyé) et le mode d'introduction des ions chlorure (au gâchage, par des essais de diffusion / migration ou par immersion en solution saline). Par ailleurs, plusieurs modélisations des isothermes d'interaction déterminées à partir des essais sont proposées en vue de leur introduction dans le calcul du coefficient de diffusion.

Le principal objectif d'un groupe de travail français « GranDuBé » est de fournir aux différents partenaires du bâtiment et des travaux publics des outils permettant de contribuer à l'évaluation de la durabilité de leurs ouvrages ; le groupe « chlorures » s'est trouvé confronté au choix d'une méthode de détermination des isothermes d'interaction ions chlorure / béton, parmi :

### III.6.2. Méthodes basées sur des essais d'immersion d'échantillons broyés dans des solutions salines

Elles ont été appliquées aux cas des pâtes et des mortiers représentant la matrice cimentaire du béton. Elles ne sont pas applicables aux échantillons de béton prélevés sur ouvrage dont on ne dispose pas de données précises sur les composants et les paramètres de formulation. En revanche, la durée des essais est relativement courte (limitée à un mois). La méthode de l'immersion en solution saline consiste à déterminer la quantité d'ion chlorure fixé à l'équilibre par des échantillons immergés dans des solutions de diverses concentrations (CARE et CHAUSSADENT, 2000). Pour ce faire deux hypothèses sont faites :

- La concentration en chlorures libres dans le matériau est égale à la concentration en chlorures dans la solution saline à l'équilibre.
- La diminution de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion est seulement le résultat de l'interaction chlorures / matrice.

Différents mode opératoires sont utilisés dans la littérature, mais sont souvent très proches de celui mis en place par Tang et col., (TANG et NILSSON, 1993). Il n'y a actuellement aucune recommandation de mesures proposée par des groupes de travail.

### III.7. METHODE DE TANG

Le groupe de travail « chlorure » a orienté ses travaux vers un compromis entre une durée d'essai raisonnable et la nécessité d'application du mode opératoire sur des échantillons de béton d'ouvrage dont on ignore les composants et les paramètres de formulation. Il a donc fait le choix d'un mode opératoire de détermination des isothermes d'interaction par immersion d'échantillons de béton broyé dans des solutions salines de différentes concentrations pendant une durée nécessaire pour l'obtention de résultats probants. Le mode opératoire proposé par (TANG et NILSSON, 1993) est le suivant :

- *Procédure expérimentale* : 25 g de broyats ( $m_0$ ) sont mis pendant deux (2) heures sous vide dans un récipient et la solution saline est introduite (solution saline saturée en chaux avec une concentration en NaCl de  $C_0$  en  $\text{kg.m}^{-3}$ ). Les récipients sont placés à la

température ambiante pendant deux semaines en attente de l'équilibre, selon l'auteur l'équilibre est atteint au bout d'une semaine. Les chlorures sont titrés par méthode potentiométrique avec une solution de  $\text{AgNO}_3$  de 0,01 M (sur un volume  $V_0$  prélevé dans le récipient). La masse de Cl fixée par unité de masse solide de matériau à la concentration  $C_1$  est ainsi donné par l'équation (III.23):

$$m_{cb} = \% m_i^{\text{Cl}} = \frac{V_0}{m_0} (C_0 - C_1) \quad (\text{III.23})$$

### III.7.1. Variante du mode opératoire de Tang

Les essais réalisés par d'autres auteurs sont très proches de ceux réalisés par Tang et col. Les différences sont relatives à la nature de la solution saline et des sels utilisés, aux quantités analysées ( $m_0$  et  $V_0$ ), à la taille des broyats et à la durée des essais.

En 2005, Jirikova et Cerny (JIRIKOVA, 2005) ont proposé une modification de cette méthode afin de pouvoir travailler sur des échantillons de  $40 \times 40 \times 10 \text{ mm}^3$ . Une comparaison entre l'isotherme d'un broyat et celui d'un échantillon non déstructuré a été faite. Les résultats obtenus ont montré la surestimation de la quantité des chlorures fixés déterminée par la méthode de Tang et Nilsson. Quelques exemples de protocoles sont résumés dans *l'Annexe D*.

## III.8. EXEMPLE D'ETUDE DE L'EFFET DU RAPPORT E/C, DE LA CLASSE DE RESISTANCE DU CIMENT ET DE LA DUREE DE CURE SUR L'ISOTHERME D'INTERACTION

Afin d'étudier l'effet du rapport E/C et de la classe de résistance du ciment dans le cadre de ce travail, (HASSOUNE et col., 2012) ont choisi de faire varier le E/C et de travailler à dosage constant en ciment pour la formulation de l'ensemble des bétons testés.

Le béton est fabriqué au Laboratoire de Structures (faculté de Technologie de l'université de Tlemcen - Algérie).

Le programme expérimental effectué par (HASSOUNE et col., 2012) est réalisé comme suit (voir *figure III.21*) :

**Figure III.21.** Plan expérimental (HASSOUNE et col., 2012).

### III.8.1. Essai d'isotherme d'interaction

Les essais d'isotherme d'interaction ont été effectués suivant la méthode de L. Tang et L.O. Nilsson (TANG, 1993).

$$C_b = \frac{35.453 V (C_0 - C_f)}{M} \quad (\text{III.24})$$

Avec,

$C_0$  : la concentration initiale en chlorures de la solution d'immersion (mol/l),

$C_f$  : la concentration obtenue à l'équilibre (mol/l),

$V$  : le volume de solution (ml),

$M$  : la masse sèche de l'échantillon.

D'autres essais ont été menés pour mesurer les caractéristiques mécaniques et physiques des bétons étudiés, à savoir : la masse volumique sèche apparente, la porosité accessible à l'eau et la résistance à la compression à 28 jours. Ces caractéristiques sont représentées dans le *tableau III.6* (HASSOUNE et col., 2012).

Béton	Caractéristique	E/C=0.45	E/C=0.50	E/C=0.55	E/C=0.60
CEM II/A-42.5	Rc à 28j (MPa)	38.4	35.9	29.5	25.8
	Porosité (%)	13.9	14.3	15.1	15.9
	$M_V$ (kg/m <sup>3</sup> )	2440	2430	2380	2340
CEM II/A-32.5	Rc à 28j (MPa)	34.2	31.5	25.8	21.5
	Porosité (%)	14.4	14.9	15.6	16.5
	$M_V$ (kg/m <sup>3</sup> )	2432	2396	2358	2315

**Tableau III.6.** Propriétés mécaniques et physiques des bétons (HASSOUNE et col., 2012).

Ces auteurs ont constaté que la résistance mécanique à la compression à 28 jours des bétons à base du ciment CEM II/A-32.5 (Zahana) est plus faible que celle des bétons à base du ciment CEM II/A-42.5 (Béni Saf) pour le même rapport E/C, et que la porosité accessible à l'eau des bétons à base du ciment CEM II/A-32,5 est plus grande. Ceci est dû à la classe de résistance du ciment. En effet, plus la finesse de mouture du ciment augmente, plus les réactions d'hydratation sont plus rapides et plus complètes. La consommation rapide des grains de ciment lors de l'hydratation, génère des produits d'hydratation (gel C-S-H et la portlandite) en quantités importantes dès les premières heures pour remplir les pores dans la matrice (HASSOUNE et col., 2012). Aussi, plus l'E/C est faible, plus la porosité accessible à l'eau diminue et la résistance à la compression augmente.

### III.8.2. Influence sur la fixation des $Cl^-$

Les figures III.22 et III.23, montrent que la fixation des chlorures augmente avec la concentration des chlorures dans la solution initiale.

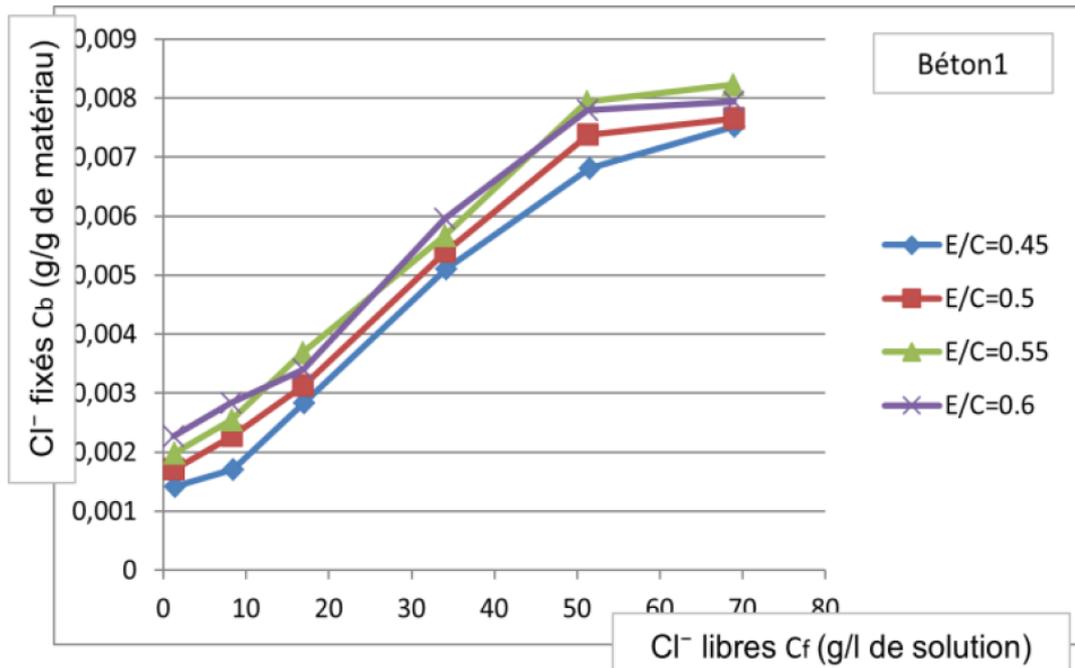


Figure III.22. Tracé des isothermes d'interaction du Béton 1 (HASSOUNE et col., 2012).

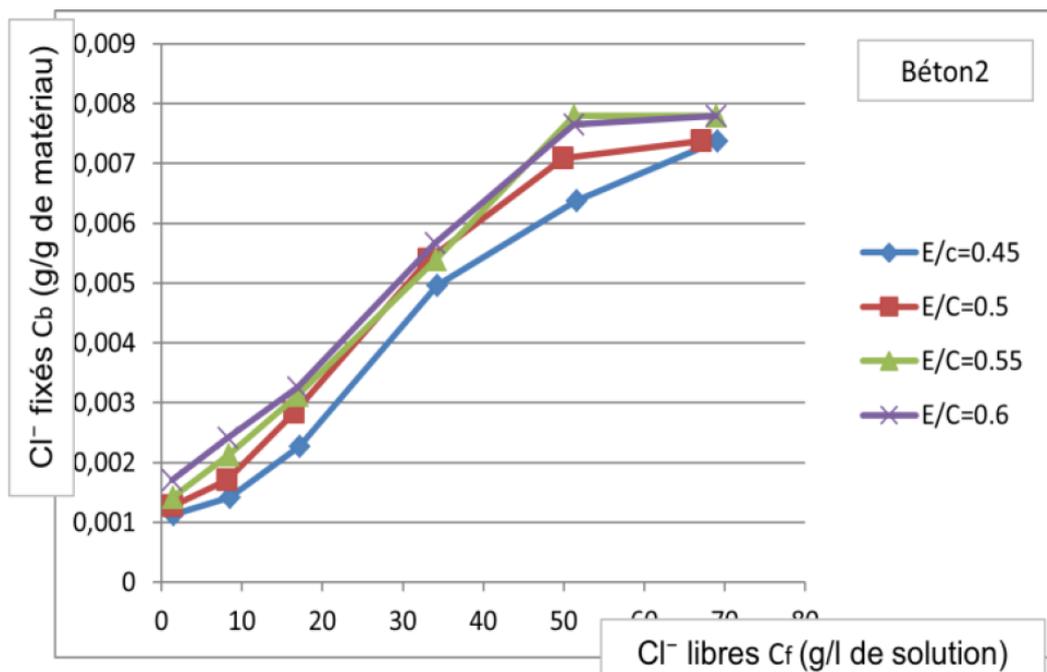


Figure III.23. Tracé des isothermes d'interaction du Béton 2 (HASSOUNE et col., 2012).

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)

Ils ont constaté que l'influence du rapport E/C sur la fixation des chlorures dans toutes les gammes n'est pas très significative. Une très légère augmentation de cette fixation avec le E/C qu'on peut remarquer sur les deux figures III.22 et III.23, pourrait s'expliquer par l'augmentation de la capacité de formation des C-S-H particulièrement responsables de la

fixation physique des chlorures, pour les bétons à E/C élevés. Ils ont aussi notés, que le rapport E/C influence la fixation des chlorures par la matrice cimentaire, notamment la fixation physique qui dépend de la taille des pores et de la quantité des C-S-H (fixation physique). De plus, la porosité et la perméabilité d'un mélange qui augmentent avec le rapport eau/liant, procurent ainsi une plus grande accessibilité aux chlorures vers les particules de ciment non-hydraté, particulièrement le  $C_3A$  (fixation chimique). Et comme le E/C présente une incidence sur la porosité capillaire, il en va de même pour la fixation des chlorures.

Donc à partir de ces résultats (*Figures III.22 et III.23*), la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire, n'est pas très influencée par les deux types de ciment utilisés (CEM II/A-42.5 de Béni Saf et CEM II/A-32.5 de Zahana). Cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du ciment de Béni Saf, provoquant une cinétique d'hydratation accélérée, et une production plus grande des hydrates, notamment les C-S-H. En effet, les chlorures sont susceptibles de s'adsorber physiquement sur la paroi des C-S-H. En revanche, la quantité des aluminates, notamment le  $C_3A$  dans le ciment CEM II/A-32.5 de Zahana étant légèrement grande que celle du ciment CEM II/A-42.5 de Béni Saf, sachant que ce paramètre, conduit à une fixation chimique des chlorures plus grande, le  $C_3A$  réagit avec les chlorures pour produire en général le sel de Friedel. Il y a donc, une compétition entre deux types de fixation chimique et physique des chlorures. Ce qui pourrait conduire à une quantité de chlorures fixés plus ou moins similaires dans les deux bétons (HASSOUNE et col., 2012).

### III.9. CONCLUSION

Cette partie bibliographique fait la synthèse de l'influence de la température sur la fixation des chlorures, les facteurs ayant une incidence sur cette dernière ainsi que l'isotherme d'adsorption et les différentes méthodes utilisées pour la détermination des chlorures fixes et libres.

Il apparaît que les facteurs prépondérants relatifs au matériau sont les teneurs en  $C_3A$  et en C-S-H qui dépendent du type et du degré de l'hydratation du ciment.

Pour déterminer cette fixation dans un matériau cimentaire, il existe différentes méthodes d'essai. La méthode proposée par L. Tang et L.O Nilsson (TANG et NILSSON, 1996) semble une méthode alternative pour déterminer les chlorures fixés. C'est cette méthode que nous avons choisie dans le chapitre suivant pour son procédé simple.

# Chapitre V RESULTATS ET DISCUSSIONS

## V.1. INTRODUCTION

Les résultats obtenus sont présentés et analysés selon l'organisation suivante :

- En première phase, nous décrivons tout d'abord les résultats obtenus pour la porosité ouverte de nos bétons,

## V.2. EVALUATION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU

La connaissance de la porosité ouverte d'un béton est tout à fait pertinente pour traduire la résistance d'un matériau cimentaire à la diffusion des ions chlorures. La porosité accessible à l'eau reste la méthode la plus préconisée (AFGC, 1997). Il en ressort que l'accessibilité à l'eau dépend prioritairement de la porosité du matériau (*Tableau V.1*).

Affaissement (cm)	Résistance à la Compression à 28 j (MPa)	Porosité accessible à l'eau P (%)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	
			Eprouvette (16x32)	Eprouvette (11x22)
15,5	21,4	16,08	I : 2395,02	I : 2201,83
			II : 2410,57	II : 2224,77

**Tableau V.1.** *Caractéristiques du béton étudié.*

Le béton ordinaire perd de l'eau en grande quantité car sa porosité est importante, égale à 16 %.

## V.3. ETUDE DES ISOTHERMES D'INTERACTIONS

La cinétique d'évolution n'a pas été suivie pendant cet essai, vu que l'objectif est d'étudier l'influence de la température sur les isothermes d'interactions chlorure-matrice et non pas son évolution au cours du temps.

D'après des observations expérimentales qui faites par Tang, un délai de deux mois est suffisant pour considérer que l'équilibre de fixation est atteint, pratiquement pour obtenir cet équilibre chimique, il faut prendre régulièrement des prélèvements de la solution.

Les tableaux V.2, V.3, V.4, V.5, V.6 représentent les résultats des essais d'isotherme d'interaction réalisés sur un béton ordinaire pour différentes températures. A noter que les

mesures reportées sur ces tableaux sont les moyennes obtenues pour deux prélèvements de solution (*Annexe F*).

Concentration initiale $C_0$ (g Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (mol Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (g Cl/l)	Masse de l'échantillon (g)	Quantité fixée $C_b$ (g de Cl/g de béton)
1,772	0,0494	1,7513	100	0,00293
8,863	0,2440	8,6505	100	0,0301
17,726	0,4876	17,2868	100	0,0622
35,453	0,9735	34,5134	100	0,1332
53,18	1,4561	51,6231	100	0,2207
70,906	1,9501	69,1368	100	0,2508

**Tableau V.2.** Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour  $T=5^\circ C$ .

Concentration initiale $C_0$ (g Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (mol Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (g Cl/l)	Masse de l'échantillon (g)	Quantité fixée $C_b$ (g de Cl/g de béton)
1,772	0,0495	1,7549	100	0,0024
8,863	0,2443	8,6611	100	0,0286
17,726	0,4884	17,3152	100	0,0582
35,453	0,9744	34,5454	100	0,1287
53,18	1,4597	51,7507	100	0,2026
70,906	1,9536	69,2609	100	0,2332

**Tableau V.3.** Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour  $T=22^\circ C$ .

Concentration initiale $C_0$ (g Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (mol Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (g Cl/l)	Masse de l'échantillon (g)	Quantité fixée $C_b$ (g de Cl/g de béton)
---------------------------------------	----------------------------------------------	--------------------------------------------	----------------------------	-------------------------------------------

1,772	0,0496	1,7584	100	0,0019
8,863	0,2444	8,6647	100	0,0281
17,726	0,4895	17,3542	100	0,0527
35,453	0,9760	34,6021	100	0,1206
53,18	1,4622	51,8393	100	0,1901
70,906	1,9569	69,3779	100	0,2167

**Tableau V.4.** Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour  $T=30^{\circ} C$ .

Concentration initiale $C_0$ (g Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (mol Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (g Cl/l)	Masse de l'échantillon (g)	Quantité fixée $C_b$ (g de Cl/g de béton)
1,772	0,0497	1,7620	100	0,0014
8,863	0,2448	8,6788	100	0,0261
17,726	0,4906	17,3932	100	0,0471
35,453	0,9802	34,7510	100	0,0995
53,18	1,4672	52,0166	100	0,1649
70,906	1,9630	69,5942	100	0,1860

**Tableau V.5** Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour  $T=40^{\circ} C$ .

Concentration initiale $C_0$ (g Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (mol Cl/l)	Concentration à l'équilibre $C_f$ (g Cl/l)	Masse de l'échantillon (g)	Quantité fixée $C_b$ (g de Cl/g de béton)
1,772	0,0499	1,7691	100	0,0004

<b>8,863</b>	0,2460	8,7214	100	0,0200
<b>17,726</b>	0,4930	17,4783	100	0,0351
<b>35,453</b>	0,9840	34,8857	100	0,0804
<b>53,18</b>	1,4746	52,2759	100	0,1282
<b>70,906</b>	1,9718	69,9062	100	0,1417

**Tableau V.6.** Isotherme d'interaction des ions chlore sur un béton ordinaire pour  $T=50^{\circ} C$ .

Cette expérience, nous permet alors de tracer l'isotherme d'interaction de l'espèce chimique considérée ( $Cl^{-}$ ) (figure V.1), elle correspond à l'évolution des quantités fixées en fonction des concentrations à l'équilibre.

Les courbes démontrent une non-linéarité de la relation qui décrit la capacité de fixation des ions chlorures dans la matrice cimentaire.

La figure V.1 montre qu'indépendamment de la température, plus il y a de chlorures dans la solution et plus la quantité de chlorures fixée est grande ; ce qui confirme entre autres les résultats de la littérature, notamment de (BYFORS, 1995), (DHIR, 1996), (DJERBI, 2007), (TOUIL, 2009). Toutefois, l'augmentation de la température d'essai de 5 à  $50^{\circ} C$  a induit une diminution des chlorures fixés, estimée -pour notre cas- à 77% pour la plus grande concentration initiale en chlorures ( $C_6=2M$ ) et 50% pour  $C_2$  égale à 0,25M. En fait, ces résultats concordent avec ceux obtenus expérimentalement dans la littérature (WOWRA et SETZER, 1997) et Jensen et col. (JENSEN, 1999), (JENSEN, 2000) ;

D'après Byfors (BYFORS, 1995), la fixation des chlorures pour les grandes concentrations ( $> 600 \text{ mol/m}^3$  ou 20 g/l approximativement) se déroule suivant un processus d'adsorption multicouche tandis qu'aux petites concentrations, Byfors suppose qu'on a un phénomène d'adsorption monocouche. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que la fixation des chlorures dans le matériau BO, sujet de notre étude, augmente avec la concentration des chlorures dans la solution d'essai du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche <sup>(1)</sup> pour les concentrations  $C_4$  (1M),  $C_5$  (1,5M),  $C_6$  (2M) et par le phénomène d'adsorption monocouche pour les faibles concentrations  $C_1$  (0.05M),  $C_2$  (0,25M) et  $C_3$  (0.5M).

#### V.4. MODELISATION DES ISOTHERMES D'INTERACTION

Plusieurs équations de la fonction  $C_b = f(C_f)$  ont été proposées dans la littérature pour passer d'une isotherme expérimentale de matériau à la modélisation de celle-ci. Tang (TANG, 1993) et Francy (FRANCY, 1998) ont établi que, les phénomènes d'interaction

chlorures/matrice étaient décrits par une isotherme de fixation non linéaire sur une large gamme de concentration en chlorures libres (0-100 kg.m<sup>-3</sup>).

La relation la plus couramment utilisé à une expression de type Freundlich, il suffit d'effectuer nos calculs avec la formule suivante :

$$C_b = \alpha c_f^\beta$$

Avec  $0 \leq \beta \leq 1$ , pour des concentrations supérieures à 0,01 mol/l.

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients empiriques et représentent des paramètres relatifs à la nature de l'espèce chimique et la matrice absorbante.

L'isotherme de Freundlich traduit une relation exponentielle entre la quantité adsorbée et la concentration dans la phase gazeuse. Cette isotherme permet de caractériser l'hétérogénéité de surface (plus le coefficient  $\beta$  est proche de 1, plus la surface est homogène).

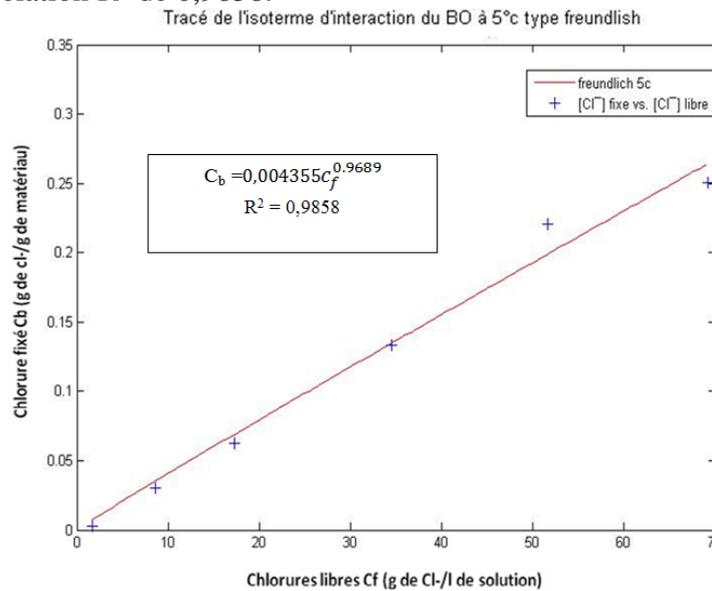
Pour déterminer les paramètres de l'isotherme de Freundlich  $\alpha$  et  $\beta$ , on a utilisé le logiciel MATLAB<sup>(2)</sup>.

La figure V.2 présente l'isotherme d'interaction des chlorures obtenue pour notre béton ordinaire conservé à 5° C. Les points expérimentaux ont été calés par une droite avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> de 0,9858.

**Figure V.2.**  
l'isotherme  
du BO à 5° C  
Freundlich

Les  
empiriques:  
 $\alpha = 0.004355$   
 $\beta = 0.9689$

Donc  
modélisée pour  
ordinaire à 5°  
suivante :



Tracé de  
d'interaction  
type

coefficients

l'isotherme  
notre béton  
C est la

$$C_b = 0,004355 c_f^{0,9689}$$

Les figures qui présentent l'isotherme d'interaction des chlorures obtenue pour notre béton ordinaire conservé à 22° C, 30° C, 40° C et 50° C sont représentés dans l'Annexe G.

Le tableau V.7 récapitule les coefficients empiriques des modèles élaborés pour les cinq (5) températures choisies. D'après ce tableau, plus la température augmente et plus les paramètres de l'isotherme de Freundlich  $\alpha$  et  $\beta$  diminuent.

L'isotherme d'interaction expérimentale pour le BO montre une capacité maximale de fixation qui est de l'ordre de 0,36% et présente une certaine analogie avec l'isotherme de Freundlich. D'un point de vue pratique, cela signifie que les interactions sont légèrement surestimées par le modèle d'isotherme d'interactions. Si on compare ce pourcentage obtenu à ce de la littérature pour un béton ordinaire, notamment ceux de (TOUIL, 2009), nous constatons que les deux pourcentages sont très proche et dans les deux cas, le BO ne piège pratiquement pas de chlorures puisque presque 99% sont libres dans la solution.

De ce fait, il convient donc de relativiser le décalage pouvant être observé entre les isothermes obtenues expérimentalement et des simulations associées avec interactions.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

La corrosion des armatures est l'une des principales causes, responsable de la dégradation à long terme des structures en béton.

La microstructure du béton étant poreuse, elle permet le transfert d'agents extérieurs agressifs vers le cœur du matériau. Cette porosité va augmenter avec la température, qui donne des hydrates plus denses et distribués de manière moins homogène dans la matrice cimentaire. Parmi ces agents agressifs, la pénétration des ions chlorures dans le béton, ce phénomène est un sujet vaste et complexe, il peut conduire à l'amorçage et au développement de la corrosion des armatures. Il englobe donc beaucoup de paramètres plus ou moins couplés liés au matériau et au milieu environnant.

Dans le but de mieux appréhender le comportement des matériaux vis-à-vis de l'environnement extérieur dans des ouvrages au contact de solutions contenant des chlorures, nous avons étudié un des paramètres influençant la fixation des chlorures par le béton, la température. HASSOUNE et col., ont étudié l'influence du rapport E/C et la nature des ciments composés utilisés sur cette fixation, ils ont constaté que l'influence de ces deux facteurs sur la fixation des chlorures dans les bétons étudiés n'est pas très significative.

Il y a des facteurs prépondérants relatifs au matériau cimentaire dépendant du type et du degré d'hydratation du ciment qui sont les teneurs en  $C_3A$  et en C-S-H. Pour cela, nous avons réalisé, ce travail sur un béton ordinaire confectionné à base de matériaux locaux et de rapport E/C = 0,55 à différentes températures allant de 5 à 50° C (5, 22, 30, 40 et 50° C) et des concentrations en chlorure ( $Cl^-$ ) variant entre 0.05M à 2M (0.05, 0.25, 0.5, 1, 1.5 et 2M).

Le programme expérimental a été divisé en deux parties bien distinctes :

- La première partie consistait à étudier l'influence de la température sur la fixation des chlorures, nous avons effectué des essais d'isotherme d'interactions suivant la méthode de L. Tang et L.O. Nilsson, connue par son procédé simple. Nos résultats montrent que la fixation des chlorures dans notre béton ordinaire est diminuée avec l'augmentation de la température d'essai de 5 à 50° C, En fait, ces résultats concordent avec ceux obtenus expérimentalement dans la littérature (WOWRA et SETZER, 1997) et Jensen et col. (JENSEN, 1999), (JENSEN, 2000) ; De plus, la fixation des chlorures dans le matériau BO augmente avec la concentration des chlorures dans la solution d'essai du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche pour les grandes concentrations  $C_4$  (1M),  $C_5$  (1,5M) et  $C_6$  (2M) et par le phénomène d'adsorption monocouche pour les faibles concentrations  $C_1$  (0.05M),  $C_2$  (0,25M) et  $C_3$  (0.5M).

- 

En conclusion, nous pouvons retenir pour le béton que nous avons étudié qu'il ne piège pratiquement pas de chlorures puisque plus de 99% sont libres dans la solution et ce quelque soit la température.

## Perspectives

Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur l'interaction entre les chlorures et la matrice cimentaire dans un béton ordinaire. Dans le cadre de la continuité de ce travail de recherche expérimental, de nombreuses perspectives s'offrent à nous :

- Une étude paramétrique peut être envisagée, en variant surtout les rapports E/C, type de ciments, etc.
- Puisque la production de *clinker* étant la phase où les émissions de  $CO_2$  sont enregistrées, il faut donc diminuer l'utilisation de ce produit manufacturé. On propose l'utilisation de bétons avec additions minérales, surtout la pouzzolane naturelle (disponible dans notre région) pour diminuer le dosage en ciment,

# PRINCIPALES NOTATIONS

## LETTRE LATINES

	<b>Signification physique</b>	<b>Unité</b>
$P$ :	porosité totale	(%)
$V_p$ :	volume des vides du matériau	(m <sup>3</sup> )
$V_t$ :	volume total	(m <sup>3</sup> )
$C$ :	connectivité	-
$b$ :	nombre de branches	-
$n$ :	nombre de nœuds	-
$Le$ :	longueur effective du déplacement du fluide	(m)
$L$ :	longueur de l'échantillon poreux	(m)
$c_t$ :	chlorures totaux	(g(Cl)/l)
$c$ :	chlorures libres	(g(Cl)/l)
$c_b$ :	chlorures liés	(g(Cl)/g béton)
$S$ :	section de l'élément	
$dv$ :	volume de l'élément	(m <sup>3</sup> )
$dx$ :	épaisseur de l'élément	(m)
$J$ :	flux unidimensionnel	(mol/m <sup>2</sup> .s)
$J_e$ :	flux effectif en régime stationnaire	(mol/m <sup>2</sup> .s)
$K$ :	coefficient empirique	
$c_{Cl}$ , $c_{Cl}$ :	concentrations en chlorures respectivement en phases solide et liquide (mol.m <sup>-3</sup> )	
$a_i$ :	activité chimique	
$c_i$ :	concentration de l'espèce $i$ en solution	(mol.m <sup>-3</sup> )
$C_{OH}$ , $C_{Cl}$ :	concentrations en OH <sup>-</sup> et Cl <sup>-</sup>	(mol.m <sup>-3</sup> )
$T$ :	température d'exposition	(K)
$T_{ref}$ :	température de référence 293	(K)
$R$ :	constante du gaz	(R=8,314 (J/mol K))
$m_{cb}$ :	masse de chlorure fixée	(g)
$C_0$ :	concentration initiale en chlorures de la solution d'immersion	(mol/l)
$C_f$ :	concentration obtenue à l'équilibre	(mol/l)
$V$ :	volume de solution	(ml)
$M$ :	masse sèche de l'échantillon	(g)
$f_c$ :	résistance à la compression	(MPa)
$F$ :	charge maximale	(N)
$A_c$ :	aire de la section de l'éprouvette	(mm <sup>2</sup> )
$M_{air}$ :	masse de l'échantillon saturé pesé dans l'air	(g)
$M_{sec}$ :	masse de l'échantillon sec	(g)
$M_{eau}$ :	masse hydrostatique de l'échantillon	(g)
$V_{eq}$ :	volume équivalent	(m <sup>3</sup> )

$C_{Ag}$  : concentration de nitrate d'argent (mmol/l)  
 $N_{Ag}$  : Normalité du nitrate d'argent = 0,05 M,  
 $M_{Cl^-}$  : Masse molaire de Cl prise égale à 35,5 mol/l.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADENOT, 1992). Adenot.F. «Durabilité des bétons : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.» *Thèse de doctorat, Université d'Orléans France.*, 1992.
- (AFGC, 2002). AFGC. «bétons fibrés à ultra-hautes performances - Recommandations provisoires.» *Documents Scientifiques et Techniques de l'Association Française de Génie Civil*, 2002: 152.
- (AFGC, 2003).AFGC. «Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion.» *Documents scientifiques et techniques*, 2003: 107.
- (AFPC-AFREM, 1997). AFPC-AFREM. «Méthodes recommandés pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité.» 1997.
- ANDRADE et SANJUAN, 1994). Andrade.C, Alonso.C Castellote.M,. «Chloride binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments.» *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999): 1799-1806.
- ANDRADE et SANJUAN, 1994). Andrade.C, Sanjuan.M.A. «Experimental procedure for the calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migration tests.» *Advances in cement research* 6 (1994): 127-134.
- ARLIGUIE ET HORNAIN, 2007). Arliguie.G., Hornain.H. «Grandeurs associées à la durabilité des bétons (GranDubé).» *Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées*, 2007.
- ARYA et XU, 1995). Arya.C, Xu.Y. «Effect of cement type on chloride binding and corrosion steel in concrete.» *Cement and Concrete Research*, 20 (1995): 291-300.
- ARYA et col., 1990). Buenfeld.N.R, Newman.J.B Arya.C,. «Factors influencing chloride-binding in concrete.» *Cement and Concrete Research*, 25 (1990): 291-300.
- BAROGHEL et col., 1994 ). Baroghel Bouny. «caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthode, analyse, interprétation.» *LCPC*, 1994.
- BAROGHEL et col., 2001 ). Baroghel Bouny. «Microstructure et durabilité des bétons : Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes.» *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris France*, 2001: 14.
- BARON ET OLLIVIER 1992). Ollivier., Baron.J.. «Durabilité des bétons.» *Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, France*, 1992.
- BARY et SELIER, 2004). Bary.B, Sellier.A. «Coupled moisture-carbon dioxidecalcium transfer model for carbonation of concrete.» *Cement and Concrete Research* 34 (2004): 1859-1872.

- BAZANT, 1972). Bazant.Z.P, Najjar.L.J. «Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete.» *Materials et constructions* 5 (1972): 3-20.
- BENSADOK, 2007). BENSADOK.K. «Procédé de traitement d'émulsions huile/eau- cas particulier d'émulsions d'huile de coupe.» *Thèse de Doctorat d'Etat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne.*, 2007.
- BENTZ, 2006). Bentz.D.P. «influence of water – to – cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations.» *Cement and concrete research* 36 (2006): 238-244.
- BERKE et col., 1988). Berke., Pfeifer. D.W. «Protection against Chloride Induced Corrosion.» *Concrete Intemational* 10 (1988): 44-55.
- BERUBE et col., 1992). Bérubé.M.A, Carles-Gibergues.A. «La durabilité des bétons face à l'alcali-réaction.» *La durabilité des béton, édité par J. Baron et J.-P. Ollivier, Presses des Ponts et Chaussées*, 1992.
- BIGAS, 1994). Bigas.J. «La diffusion des ions chlore dans les mortiers.» *PhD thesis, INSA de Toulouse*, 1994.
- BOUKLI, 2010). «Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen.» *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.*, 2010.
- BROUWERS, 2004). Brouwers.H.J.H. «The works of powers and Brownyard revisited : part1.» *Cement and concrete research* 34 (2004): 1697-1716.
- BROWN et BOTHE, 2004). Brown.P., et Bothe.J. «The system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 23oC and the mechanisms of chloride binding in concrete.» *Cement and Concrete Research*, 34 (2004): 1549-1553.
- BYFORS, 1986). Byfors.K. «Chloride binding in cement paste.» *Nordic Concrete Research*, 5 (1986): 27-38.
- CARÉ et CHAUSSADENT, 2000). Caré.S, Chaussadent.T. «Isothermes d'interaction ions chlorure/matrice cimentaire: méthode de détermination.» *GranDuBé, presses des ponts et chaussées, Paris*, 2000.
- CEB 1989). CEB. «Comité euro-international du béton, durable concrete structure.» *Bulletin* 182., 1989.
- CHOINSKA, 2006). Choinska MARTA. «Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure.» *Thèse de doctorat*, 2006: 184.
- DEBY, 2008). DEBY Fabrice. «Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin.» *Thèse de Doctorat*, 2008.

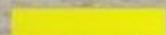
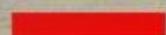
- DEHGHANIAN et LOCKE, 1981). Dehghanian.C, Locke.C.E. «Effect of chloride ion type on corrosion of steel in concrete.» *in 8th International Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Germany, 1981.*
- DELAGRAVE, et col., 1996). Delagrave.A. «Mécanismes de Pénétration Des Ions Chlore et de Dégradation Des Systèmes Cimentaires Normaux et À Haute Performance.» *PhD thesis, Université Laval, Québec,, 1996.*
- DELMAS, 2006). DELMAS.L, BAILLOT.T. «Influence de la mise en oeuvre sur la porosité des bétons.» *Projet de Recherches technologiques, Institut National des Sciences Appliquées, France,, 2006: 62.*
- DIAMOND, 2004). Diamond.S. «The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer.» *Cement & concrete composites 26 (2004): 919-933.*
- DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998). Divet.L, Randriambololona.R. «Reply to the discussion on the paper "delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and c-s-h phase".» *Cement and Concrete Research, 1998: 1839-1840.*
- (DJERBI, 2007). Djerbi Assia. «Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons.» *Thèse de doctorat, 2007: 202.*
- DULLIEN, 1979). DULLIEN.F.A.L. «Porous media, Fluid transport and pore structure.» *Academic press, London, 1979: 185.*
- ENEVOLDSEN et col., 1994). Enevoldsen.J.N., et Hope.B.B. «Binding of chloride in mortar containing admixed or penetrated chloride.» *Cement and Concrete Research 24 (1994): 1525-1533.*
- GAWESKA,2004). Gaweska Izabela Hager. «Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques.» *Thèse de doctorat, 2004: 183.*
- HIRAO et col. 2005). Hirao.H., Takahashi.H Zibara.H. «Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates.» *Journal of Advanced Concrete Technology 3 (2005): 77-84.*
- HUSSAIN et RASHEEDUZZAFAR, 1993). Rasheeduzzafar, Al-Saadoun.S.S Hussain-Ehtesham.S,. «Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete.» *ACI Materials Journal 89 (1993): 3-12.*
- JENSEN, 2000). JENSEN.O., JAKOBSEN.H.J SKIBSTED.J. «Influence of cement constitution and temperature on chloride binding in cement paste.» *Advances in Cement Research 12 (2000): 57-64.*
- JENSEN et PRATT, 1989). Pratt.P.L, Jensen.H.U,. «The binding of chloride ions by

- KHOURY, 1985). Grainger.B.N, Sullivan.G.P.E Khoury.G.A,. «Transient thermal strain of concrete : literature review, conditions within specimen and behaviour off individual constituents.» *Magazine of concrete research* 37 (1985): 131-144.
- KIM 2002). Han.S.H., Song.Y.C Kim.J.K.,. «Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete.» *Part i. Experimental results, Cement and Concrete Research* 32 (2002): 1087-1094.
- LARSEN, 1998). Larsen.C.K. «Chloride Binding in Concrete, Effect of Surrounding Environment and Concrete Composition.» *PhD thesis, Norwegian University,, 1998.*
- MANGAT et MOLLOY, 1995). Mangat.P.S, Molloy.B.T. «Chloride binding in concrete containing PFA, GBS, or silica fume under sea water exposure.» *Magazine of Concrete Research* 47 (1995): 129-141.
- MASI ET COL,1997). Masi.M,, Radaelli.D Bertolini.L. «Simulation of chloride penetration in cementbased materials.» *Cement and Concrete Research*, 27 (1997): 1591-1601.
- MASO, 1980). Maso.J.C. «La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté, de Chimie des Ciments.» *7ème Congrès International, Rapport principal, Paris, 1980.*
- MENOU, 2004). Menou. «étude du comportement thermomécanique des bétons à haute température : Approche multi -échelle de l'endommagement thermique.» *Thèse de doctorat; Université de PAU et des pays de l'ADOUR, 2004.*
- MIDGLEY et ILLSTON, 1983). Midgley.H.G, Illston.J.M. «The penetration of chlorides into hardened cement pastes,» *Cement and Concrete Research*, 14 (1983): 546-558.
- MOHAMMED, 2012). Mohammed Hassoune. «Etude de la durabilité du béton au contact du milieu marin: effet du rapport E/C.» *Thèse de Doctorat, 2012: 89.*
- MORANVILLE-REGOURD, 1992). Moranville-Regourd.M. «Microstructures des bétons à hautes performances, dans : Les bétons à hautes performances : du matériau à l'ouvrage.» *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992.*
- NGUYEN, 2006) NGUYEN, Thanh Son. «Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires.» *Thèse de Doctorat, 2006: 224.*
- NIELSEN et col., 2005) Herfort.D, Geiker.M.R Nielsen.E.P,. «Binding of chloride and alkalis in portland cement systems.» *Cement and Concrete Research*, 35 (2005): 117-123.
- PAGE et VENNESLAND, 1983). Page.C.L, Vennesland.O. «Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste.» *Materials and Structures* 16 (1983): 19-25.
- PICANDET, 2001). Picandet.V. «Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons.» *Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2001: 230.*

- POWERS, 1960). POWERS.T.C. «Physical properties of cement paste.» *4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, 1960*: 577–611.
- QUANG,2007) NGUYEN, Thai Quang. «Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires.» *Thèse de Doctorat, 2007*: 252.
- RASHEEDUZZAFAR et col., 1992). Rasheeduzzafar,, AL-Musallam Algahtani. «Factors affecting threshold Chloride for reinforcement corrosion in concrete.» *Cement and Concrete Research* 25 (1995): 1543-1555.
- SAETTA et col., 1993). Saetta.A.V, Scotta.R.V, Vitaliani.R.V.. «Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete.» *ACI Mater J* 5 (1993): 441-451.
- SHAYAN, 1998). Shayan.A. «Effects of NaOH and NaCl Solutions and Temperature on the Behavior of Specimens Subjected to Accelerated AAR Tests.» *Cement and Concrete Research* 28 (1998): 25-31.
- SIERRA, 1980). Sierra.R. «Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures des C3S et de ciment Portland.» *Actes du 7ème congrès int. de la chimie des ciments, Paris,, 1980*: 206-210.
- TANG et NILSSON, 1993). Tang.L, Nilsson.L.O. «Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field.» *Materials and Structures,, 1993*.
- THEISSING et col., 1986). Theissing.E.M,, De Wind.G. «The combining of the sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C3S, C3S, C3A and C4AF.» *in Proc. 8th Int. Symposium on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro,, 1986*: 823-828.
- TRUC , 2000). Truc.O. «Prediction of Chloride Penetration Into Saturated Concrete-Multi-Species Approach.» *PhD thesis, INSA Toulouse,, 2000*.
- VIALIS, 2000). Vialis-Terrisse.H. «Interaction Des Silicates de Calcium Hydratés, Principaux Constituants Du Ciment, Avec Les Chlorures D'alcalins - Analogie Avec Les Argiles,» 2000.
- WOWRA et SETZER, 1997). Wowra.O, Setzer.M.J. «Sorption of chlorides on hydrated cement and C3S pastes.» *Resistance of Concrete to Freezing and Thawing, 1997*: 146-153.
- XU, 1997). Xu.Y. «The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry.» *Cement and Concrete Research* 27 (1997): 1841-1850.

## Annexe A : ZONES D'EXPOSITION DU BETON DANS UN ENVIRONNEMENT MARIN

	Exposition de la structure ou de la partie de structure	Description de l'exposition	Processus de dégradation privilégié	Agressivité de l'exposition vis-à-vis de la corrosion
	<p><b>Zone exposée aux embruns</b></p>	<p>Ces pièces peuvent être relativement éloignées de l'eau, l'ouvrage n'ayant parfois aucun contact avec la mer.</p> <p>Les embruns marins sont susceptibles de transporter des ions constitutifs de l'eau de mer et de les déposer sur l'ouvrage. Dans ce cas, les concentrations ioniques sont rapidement importantes du fait des faibles quantités d'eau.</p>	<p>Les ions pénètrent dans la structure par l'effet de cycles de séchage et d'humidification. <u>Le phénomène de pénétration des chlorures est peu marqué.. En fonction de l'exposition, le phénomène de carbonatation peut être observé.</u></p> <p>Les sels formés peuvent provoquer des contraintes de traction de surface, des décollements ainsi que des fissurations visibles à la surface de l'ouvrage.</p>	
	<p><b>Zone exposée aux aspersion</b></p>	<p>Cette zone est située au dessus du niveau moyen de la mer à marée haute. Elle subit une projection d'eau de mer plus ou moins importante en fonction des conditions climatiques</p>	<p>Les ions pénètrent rapidement dans la structure par l'effet de cycles de séchage et d'humidification. <u>Le phénomène de pénétration des chlorures est marqué. Le phénomène de carbonatation est négligeable.</u></p>	
	<p><b>Zone de marnage</b></p>	<p>Les pièces d'ouvrages situées en zone de marnage (plus particulièrement en partie haute de cette zone) subissent vraisemblablement l'environnement le plus agressif.</p> <p>Elles subissent une agression physique par l'action des vagues et des particules brassées par la mer. Le lessivage des sels formés est accentué par l'immersion fréquente du matériau ce qui favorise la pénétration des agents agressifs. <u>Le phénomène de pénétration des chlorures est très marqué. Le phénomène de carbonatation est négligeable.</u></p>	<p>Le phénomène de pénétration des chlorures est très marqué. Le phénomène de carbonatation est négligeable.</p>	
	<p><b>Zone immergée en permanence</b></p>	<p>Le matériau immergé en permanence subit une agression modérée. Dans ce cas, l'attaque majoritaire susceptible d'altérer le matériau est un lessivage des minéraux les plus solubles. La formation de sels peut également intervenir, toutefois la présence d'ions de natures variées dans l'eau de mer, lui confère une agressivité plus faible qu'une solution mono-ionique concentrée.</p>	<p>La bonne durabilité de ces parties immergées peut également être expliquée par la formation d'une couche moins perméable en surface. Cette chute de la perméabilité s'expliquant en grande partie par la carbonatation du béton.</p> <p><u>Le phénomène de pénétration des chlorures est marqué. Le phénomène de carbonatation peut être observé sur les premiers millimètres de l'enrobage.</u></p>	

-  Agression faible
-  Agression modérée
-  Agression élevée
-  Agression très élevée

## Annexe B : LES FORMULES DE DEBYE-HÜCKEL, GÜNTEMBERG ET DAVIES

Les trois formules les plus courantes sont détaillées ci-dessous ( $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'ion  $i$ ,  $z_i$  son nombre de charges et «  $a$  » un paramètre homogène à une longueur), les deux premières sont basées sur la théorie de Debye-Hückel :

• **Formule de Debye-Hückel limite (DHL) :**

$$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2\sqrt{I}$$

• **Formule de Debye-Hückel étendue (DHE) :**

$$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 0,33a\sqrt{I}} \right)$$

• **Approximation de Güntelberg (AG) :**

$$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$$

**La formule (DHL)** n'est valable que si la force ionique  $I$  est inférieure à  $10^{-2,3}$  mol·L<sup>-1</sup> car elle considère chaque ion comme une charge ponctuelle. Cette approximation ne peut plus être faite pour une solution concentrée.

**Les formules (DHE) et (AG)** ne sont quant à elles valables que si  $I$  est inférieure à 0,1 mol·L<sup>-1</sup>.

D'autres formules ou théories plus complexes ont donc été développées pour mettre en relation le coefficient d'activité et la force ionique lorsque  $I$  est supérieure à 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. C'est notamment le cas de l'équation de Davies, du modèle de Pitzer ou de la théorie SIT.

**Loi de Davies pour l'eau à 298 K et  $I < 0,5$  M :**

$$\log(\gamma_i) = -0,509z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 0,329 * 10^8 a_i \sqrt{I}} - 0,3I \right)$$

Où  $a_i$  est le diamètre effectif moyen des ions hydratés et  $I$  la force ionique.

Annexe C : RESUME DES METHODES SUR ECHANTILLONS MASSIFS (GranDuBé, 2007).

Références	Matériaux	Solutions	Méthodes	Chlorures totaux, libres
(ARYA et col., 1990)	Pate de ciment	CaCl <sub>2</sub> , NaCl	Chlorures introduits au gâchage, quantité variable	<ul style="list-style-type: none"> <li>- m<sub>t</sub> = quantité gâchée</li> <li>- C<sub>f</sub> : titration de la solution interstitielle obtenue par extraction</li> </ul>
(PAGE et col., 1991)	Béton	NaCl	<p>Cubes</p> <p>Diffusion + imbibition / séchage Durée : 6 mois à 2 ans</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélèvement à différentes profondeurs</li> <li>- C<sub>f</sub> : extraction de la solution sous pression (spectrophotométrique méthode)</li> <li>- m<sub>t</sub> : extraction par lessivage + titration</li> </ul>
(MANGAT et MOLLOY, 1995)	Béton	Eau de mer	<p>Prismes</p> <p>Diffusion + imbibition / séchage Durée &gt; 1 an</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélèvement à différentes profondeurs</li> <li>- Attaque acide pour chlorures totaux,</li> <li>- Lessivage dans une solution pour les chlorures libres.</li> <li>- Titration</li> </ul>
(MOHAMMED et HAMADA, 2003)	Béton	Eau de mer	<p>Prismes</p> <p>Marnage Durée &gt; 15 ans</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélèvement à différentes profondeurs</li> <li>- Attaque acide pour chlorures totaux,</li> <li>- Lessivage dans une solution pour les chlorures libres.</li> <li>- Titration</li> </ul>

<b>(ANDRADE et col., 1999)</b>	Béton	Chaux + NaCl	Migration, Régime stationnaire + transitoire	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélèvement à différentes profondeurs</li> <li>- Chlorures totaux : X-ray fluorescence</li> <li>- Chlorures libres : lessivage avec solution alcaline + titration</li> </ul>
<b>(BIGAS et col., 1996)</b>	Mortier	NaOH + KOH NaCl	Disques Diffusion, régime stationnaire Durée > 1 an	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure des quantités diffusées au travers du disque</li> <li>- Modélisation inverse pour l'obtention de l'isotherme</li> </ul>
<b>(AMIRI et col., 2006)</b>	Pate de ciment	NaOH + KOH (aval) NaCl (amont)	Disques Migration en régime stationnaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>m_t</math> par la méthode AFREM</li> <li>- <math>C_f</math> par un modèle multi-espèce</li> </ul>

**Annexe D : RESUME DES METHODES PAR IMMERSION DE BROYATS (OU PETITS MORCEAUX) EN SOLUTION SALINE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS (GranDuBé, 2007).**

Références	Matériaux	Broyats	Prétraitement	Nature solution	Agitation	Durée	V <sub>0</sub> / M <sub>0</sub>	Dosage
(THEISSING et col., 1978)	Pate de ciment	Morceaux	sans	Chaux NaCl, CaCl <sub>2</sub>	-	10-14 jours	5	Titration
(ARYA et col., 1990)	Pate de ciment	Disque (e=6mm)	sans	NaCl, CaCl <sub>2</sub>	-	28 jours	?	Titration
(BEAUDOIN et col., 1990)	C-S-H	Non, 0,5 ou 1g	sans	CaCl <sub>2</sub>	centrifugation	2 jours	20	Titration EDXA
(WOWRA et SETZER, 2000)	Pate de ciment	Non, 3g	sans	NaCl, CaCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub>	-	4 semaines	10	IC
(TANG et NILSSON, 1993)	Pate de ciment + mortier	0,25-2 mm	3j sous vide, puis 7j à HR= 11%	Chaux NaCl	-	3 semaines	?	Titration
(DELAGRAVE et col., 1997)	Pate de ciment	< 2mm	Idem Tang	Chaux + (NaOH,KOH) NaCl, CaCl <sub>2</sub>	-	3 semaines	5	Titration
(FRANCY et FRANÇOIS, 1998)	mortier	< 2mm 0,25-2 mm	Idem Tang	NaOH, KOH NaCl	-	3 semaines	2	Titration

(JENSEN et col., 2000)	Pate de ciment	0,25-2 mm	Séchage à HR = 4%	NaCl	-	?	1,25	Titration
(CARÉ et CHAUSSADENT, 2000)	Série 1 : Pate de ciment Série 2 : mortier + Pate de ciment	0,25-2 mm	Série 1 : Sans Série 2 : Idem Tang	Chaux (1) ou NaOH <sup>+</sup> KOH (2) NaCl	-	1 semaine	2	Titration

## Annexe E : LE MATERIEL UTILISÉ



50° C : Etuve



40° C : Bain-Marie



30° C : Ductilimètre



22° C : Bac thermostaté



05° C : Réfrigérateur

**Annexe F.2. TABLEAUX REPRESENTANT LES RESULTATS DES ESSAIS D'ISOTHERME D'INTERACTION REALISES SUR UN BETON ORDINAIRE A 22° C**

$$[\text{Cl}^-]_{\text{libre}} = (0,05 * V_E) / V_{\text{sol prélevé}} ; V_E = V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 + \text{AgNO}_3 - V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 ; [\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ mol/l} ; [\text{Cl}^-]_{\text{fixe}} = \frac{35,453 V(C_0 - C_f)}{M} \text{ avec } (V=400\text{ml et } M= 100\text{g})$$

Bac thermostatique (22°c)	C <sub>1</sub> (0,05M)	C <sub>2</sub> (0,25M)	C <sub>3</sub> (0,5M)	C <sub>4</sub> (1M)		C <sub>5</sub> (1,5M)		C <sub>6</sub> (2M)	
	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>eme</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>eme</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>eme</sup> prélèvement
Tare									
Solution prélevé (ml)	4,98	5,02	2,55	2,48	2,51	2,53	2,56	1,04	1,02
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (ml)	5,04	5,12	2,60	2,53	2,54	2,58	2,62	1,05	1,04
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + AgNO <sub>3</sub> (ml)	9,97	29,65	27,51	50,59	51,74	76,48	77,37	42,09	40,50
V <sub>E</sub>	<b>4,93</b>	<b>24,53</b>	<b>24,91</b>	<b>48,06</b>	<b>49,2</b>	<b>73,90</b>	<b>74,75</b>	<b>41,04</b>	<b>39,46</b>
[Cl <sup>-</sup> ] libre (mol/l)	0,0495 → 1,7549 g/l	0,2443 → 8,6611g/l	0,4884 → 17,3152 g/l	0,9689	0,9800	1,4604	1,4599	1,9730	1,9343
				0,9744 → 34,5454 g/l		1,4597 → 51,7507 g/l		1,9536 → 69,2609 g/l	
[Cl <sup>-</sup> ] Fixe (g/l)	<b>0,0024</b>	<b>0,0286</b>	<b>0,0582</b>	<b>0,1287</b>		<b>0,2026</b>		<b>0,2332</b>	

**Annexe F.3. TABLEAUX REPRESENTANT LES RESULTATS DES ESSAIS D'ISOTHERME D'INTERACTION REALISES SUR UN BETON ORDINAIRE A 30° C**

$$[\text{Cl}^-]_{\text{libre}} = (0,05 * V_E) / V_{\text{sol prélevé}} ; V_E = V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 + \text{AgNO}_3 - V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 ; [\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ mol/l} ; [\text{Cl}^-]_{\text{fixe}} = \frac{35,453 V(C_0 - C_f)}{M} \text{ avec } (V=400\text{ml et } M= 100\text{g})$$

Ducti- mètre (30°c)	C <sub>1</sub> (0,05M)	C <sub>2</sub> (0,25M)	C <sub>3</sub> (0,5M)	C <sub>4</sub> (1M)	C <sub>5</sub> (1,5M)		C <sub>6</sub> (2M)	
	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélève- ment	2 <sup>eme</sup> prélève- ment	1 <sup>er</sup> prélève- ment	2 <sup>eme</sup> prélève- ment
Solution prélevé (ml)	4,99	5,06	2,49	2,51	2,52	2,50	2,50	2,52
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (ml)	5,04	5,12	2,55	2,57	2,56	2,53	2,54	2,57
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + AgNO <sub>3</sub> (ml)	9,99	29,86	26,93	51,57	75,58	76,31	100,52	101,07
V <sub>E</sub>	4,95	24,74	24,38	49,00	73,02	73,78	97,98	98,50
[Cl <sup>-</sup> ] libre (mol/l)	0,0496 → 1,7584 g/l	0,2444 → 8,6647 g/l	0,4895 → 17,3542 g/l	0,9760 → 34,6021 g/l	1,4488	1,4756	1,9596	1,9543
					1,4622 → 51,8393 g/l		1,9569 → 69,3779 g/l	
[Cl <sup>-</sup> ] Fixe (g/l)	0,0019	0,0281	0,0527	0,1206	0,1901		0,2167	

**Annexe F.4. TABLEAUX REPRESENTANT LES RESULTATS DES ESSAIS D'ISOTHERME D'INTERACTION REALISES SUR UN BETON ORDINAIRE A 40° C**

$$[\text{Cl}^-]_{\text{libre}} = (0,05 * V_E) / V_{\text{sol prélevé}} ; V_E = V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 + \text{AgNO}_3 - V_{\text{sol prélevé}} + K_2\text{CrO}_4 ; [\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ mol/l} ; [\text{Cl}^-]_{\text{fixe}} = \frac{35,453 V(C_0 - C_f)}{M} \text{ avec } (V=400\text{ml et } M= 100\text{g})$$

Bain Marie (40°c)	C <sub>1</sub> (0,05M)	C <sub>2</sub> (0,25M)	C <sub>3</sub> (0,5M)	C <sub>4</sub> (1M)	C <sub>5</sub> (1,5M)		C <sub>6</sub> (2M)	
	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>eme</sup> prélèvement	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>eme</sup> prélèvement				
Solution prélevé (ml)	5,01	5,03	2,51	2,53	2,54	2,50	2,51	2,52
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (ml)	5,07	5,09	2,56	2,57	2,58	2,54	2,54	2,56
Solution prélevé + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + AgNO <sub>3</sub> (ml)	10,05	29,72	27,19	52,17	77,77	75,26	101,53	101,05
V <sub>E</sub>	<b>4,98</b>	<b>24,63</b>	<b>24,63</b>	<b>49,60</b>	<b>75,19</b>	<b>72,72</b>	<b>98,99</b>	<b>98,49</b>
[Cl <sup>-</sup> ] libre (mol/l)	0,0497 → 1,7620g/l	0,2448 → 8,6788 g/l	0,4906 → 17,3932 g/l	0,9802 → 34,7510 g/l	1,4801	1,4544	1,9719	1,9541
					1,4672 → 52,0166 g/l		1,9630 → 69,5942 g/l	
[Cl <sup>-</sup> ] Fixe (g/l)	<b>0,0014</b>	<b>0,0261</b>	<b>0,0471</b>	<b>0,0995</b>	<b>0,1649</b>		<b>0,1860</b>	

# RESUMÉ

La dégradation des ouvrages en béton armé est le résultat de nombreuses agressions dues au milieu où ils sont construits. Parmi ces agents agressifs, les chlorures présents dans l'eau de mer ou les embruns salins, peuvent migrer dans le matériau béton considéré comme un milieu poreux par gradient de concentration pour atteindre les aciers qui sont dépassivés et par conséquent soumis au phénomène de la corrosion.

L'objectif principal de notre projet de recherche est d'évaluer les phénomènes d'interaction entre les ions chlorés et la matrice d'un béton ordinaire à différentes températures. Nous nous sommes intéressés à une plage de température d'essai variant de 5 à 50° C. Pour notre travail nous avons choisie la méthode proposée par Tang pour son procédé simple.

**Mots clés** : Béton, température, chlorure,

# ABSTRACT

Degradation of reinforced concrete structures is the result of many attacks due to the environment in which they are built. Among these aggressive, chlorides present in seawater or salt spray, can migrate into the concrete material considered as a porous medium by concentration gradient to reach steels are depassivated and therefore subject to the phenomenon of corrosion.

The main objective of our research is to evaluate the phenomena of interaction between the chloride ions and the matrix of ordinary concrete at different temperatures. For our work we have chosen the method proposed by Tang for his simple process.

**Keywords:** Concrete, temperature, chloride, corrosion,

ملخص

إن تدهور المنشآت الخرسانية المسلحة هو نتيجة لعوامل كثيرة بسبب البيئة أين يتم بناؤها ومن بين هذه العوامل العدوانية، الكلوريدات في مياه البحر أو رذاذ الملح، التي يمكن أن تنتقل إلى مواد ملموسة تعتبر وسيلة سهلة للاختراق من قبل تدرج التركيز لتصل إلى الفولاذ فتتسببها وبالتالي تخضع لظاهرة التآكل.

والهدف الرئيسي من هذا البحث هو تقييم ظاهرة التفاعل بين أيونات الكلوريد ومصفوفة من الخرسانة العادية عند درجات حرارة مختلفة. لعلنا فقد اخترنا الأسلوب الذي اقترحه تانغ لطريقته البسيطة.

**كلمات الرئيسية** : الخرسانة، ودرجة الحرارة، كلوريد ، التآكل ،