

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

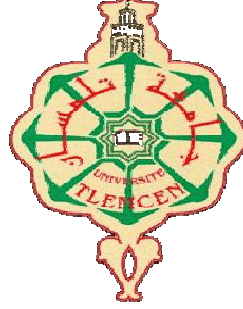
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد- تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd- Tlemcen –
Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR EN SCIENCES**

En : Génie Civil

Spécialité : Génie Civil

Par : Touil Brahim

Sujet

**ETUDE DE LA DURABILITE DES BETONS DANS UN ENVIRONNEMENT
MARIN
APPROCHE PERFORMANTIELLE ET PREDICTIVE BASEE SUR LES
INDICATEURS DE DURABILITE**

Soutenue publiquement, le / / 2017, devant le jury composé de :

M. ABOU-BEKR Nabil	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M. GHOMARI Fouad	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M. KHELIDJ Abdelhafid	Professeur	Univ. Nantes	Co-Directeur de thèse
M. MOULI Mohamed	Professeur	Univ. Oran	Examinateur
M. OUALI Amiri	Professeur	Univ. Nantes	Examinateur
M. OTMANI Abdenabi	Ingénieur-Subdivisionnaire	DTP Ghazaouet	Invité

DEDICACES

Je dédie cette thèse :

A la mémoire de ma chère mère,

A mon cher père,

A ma femme Tsouria,

A mes fils Islam Nadjib et Saad.

Brahim

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du programme Tassili entre le laboratoire de recherche EOLE (Eau et Ouvrages dans Leur Environnement) de l'université de Tlemcen et le laboratoire GeM (Génie civil et Mécanique) de l'IUT de Saint Nazaire.

Je tiens tout d'abord à manifester ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Pr Ghomari Fouad, qui a su m'accorder sa confiance et d'avoir accepté de mettre toutes ses compétences et orienter mes travaux de recherches. J'ai beaucoup apprécié son aide précieuse et sa bonne humeur. Je le remercie de ses conseils très pertinents tant sur le plan professionnel que personnel.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Pr Khelidj Abdelhafid, mon co-directeur de thèse. Je n'oublierais jamais ses accueils chaleureux au sein de son équipe à Saint Nazaire et son soutien nécessaire à l'accomplissement de ce travail. Je le remercie de m'avoir fait partager son expérience et pour son encadrement scientifique.

Je souhaite également exprimer mes vives reconnaissances à Dr Bonnet Stéphanie, qui m'a aidé et assisté à mes expériences au laboratoire GeM. Je tiens à la remercier pour m'avoir soutenu et pour avoir su partager sa connaissance approfondie du sujet.

Monsieur le Professeur Aboubekr Nabil m'a fait l'honneur de présider mon jury de soutenance, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements distingués.

Ma sincère gratitude va au Pr Mouli Mohamed et au Pr Ouali Amiri, qui m'ont fait l'honneur d'analyser et d'examiner ce travail avec diligence. Je les en remercie sincèrement.

Mes remerciements vont également à Mr Mimouni Abdeljalil pour son aide indispensable dans la réalisation du dispositif expérimental chaud/froid et surtout son geste professionnel quant à l'utilisation de son atelier pour le grignotage des échantillons. Je remercie aussi Dr Taleb Omar pour son aide précieuse concernant les essais menés au port.

J'associe également à mes remerciements le personnel de l'EGP Ghazaouet plus particulièrement Mr Brahim Abdelmalek (PDG) et Mr Mehabi Kouider (commandant du port) pour leurs coopérations dans mes différentes démarches expérimentales effectuées au port.

Je ne voudrais pas oublier de remercier également le subdivisionnaire de la DTP Ghazaouet Mr Otmani Abdenabi pour le partage de sa longue expérience dans les travaux maritimes et d'avoir mis à ma disposition les archives du port.

Merci à tous ceux qui m'ont assisté et soutenu durant ma thèse. Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe « matériaux granulaires » du laboratoire EOLE, Sans oublier les membres de l'équipe « Interactions Eau-Géomatériaux » au laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire.

RESUME

L'agressivité de l'environnement marin est l'un des problèmes majeurs de dégradation prématurée des ouvrages en béton armé. Il est maintenant connu que la durée de vie de ces ouvrages est liée à la corrosion des aciers induite par la pénétration des chlorures dans le réseau poreux de l'enrobage en béton (milieu fortement alcalin qui protège les aciers de cette maladie). Toutefois, le paramètre intrinsèque porosité n'est pas la seule cause à l'origine de la perte de la durabilité des structures en béton armé, le milieu dans lequel évolue ces structures a une influence considérable sur les propriétés de transfert.

Ce travail de recherche -à caractère expérimental-, a pour but d'étudier d'une part, dans le cadre d'une démarche performantielle, l'influence des paramètres de composition (rapport Eau/Liant, Pouzzolane naturelle) d'un béton ordinaire local sur les indicateurs de durabilité plus particulièrement la porosité, la teneur en portlandite et le coefficient de diffusion des ions chlorures. Cette étude vise d'autre part, à mettre en exergue la relation entre la température du milieu extrinsèque et la diffusion des ions chlorures dans le matériau béton. Le premier volet de cette seconde partie est consacré à des essais de migration des chlorures, utilisant un dispositif expérimental conçu au sein du laboratoire EOLE qui permet l'effet combiné de la diffusion et de la température. Le deuxième volet consacré à l'étude de l'effet de la température sur les interactions physico-chimiques entre la matrice cimentaire et les chlorures.

Les résultats obtenus montrent que les critères de durabilité choisis diminuent en diminuant le rapport E/L du béton formulé. Cette incidence est moindre quand on substitue une partie du ciment portland par de la pouzzolane, offrant ainsi une faible porosité au nouveau béton, une meilleure capacité de fixation des chlorures et un coefficient de diffusion plus faible. De plus, le coefficient de diffusion augmente remarquablement avec l'augmentation de la température en suivant une relation linéaire entre les valeurs logarithmiques des coefficients de diffusion et l'inverse de la température (selon la loi d'Arrhenius). Ainsi, l'énergie d'activation des bétons étudiés est d'environ 30 à 32,5 kJ/mol pour une température allant jusqu'à 50°C et, la capacité de fixation tend à augmenter entre 5 et 20°C et atteint un maximum très significatif autour de 20 et 30°C, puis devient relativement faible pour les températures variant entre 40 à 50°C.

Ce travail se termine par des essais in situ menés sur le port de Ghazaouet sis à la wilaya de Tlemcen, exposé à l'eau de la mer méditerranée pendant plusieurs décennies. Les investigations sur les ouvrages en béton du port indiquent des résistances mécaniques acceptables, en revanche une porosité accrue et une diffusion importante y ont été

enregistrées. En parallèle, des éprouvettes en béton confectionnées au laboratoire, ont été suivies en vieillissement naturel au port de Ghazaouet durant trois années. L'évaluation du coefficient de diffusion apparent montre clairement l'influence de la composition du béton et des facteurs environnementaux.

Mots-clés : Béton armé, pouzzolane naturelle, durabilité, porosité, diffusion des chlorures, teneur en portlandite, isothermes d'interactions, température, port de Ghazaouet.

RESUME

The Marine environment is one of the major causes of deterioration of reinforced concrete structures. It's now well known that structures service lifetime is related to steel corrosion which due to chloride penetration into the cover of concrete pores network (strongly alkaline medium which protects the steels of this disease). However, porosity parameter is not the only cause for the loss of the durability of reinforced concrete structures, the environment in which these structures evolve has a considerable influence on the transfer properties.

The aim of this experimental research is to study with based performance analysis, the effect of the composition of a local concrete (Water/Binder ratio, natural pozzolan) on indicators of durability particularly the porosity, the portlandite content and the diffusion coefficient of ions chloride. This study also aims at highlighting the relationship between the temperature of the extrinsic medium and the diffusion of chloride ions in the concrete material. The first part of this study is devoted to chloride migration tests, using an experimental device designed in the EOLE laboratory integrating the combined effect of diffusion and temperature. The second part, studying the effect of temperature on the physicochemical interactions between the cementitious matrix and the chlorides.

The results obtained show that the selected indicator of durability decrease by decreasing the W/L ratio of concrete. This effect is less when a part of portland cement is replaced with natural pozzolan. This substitution providing a low porosity to the new concrete, and showed a better chloride fixing capacity and a lower diffusion coefficient. Moreover, the diffusion coefficient increases remarkably with increasing temperature by following a linear relationship between the logarithmic values of the diffusion coefficients and the inverse of the temperature (according to the Arrhenius law). Thus, the activation energy of the concretes studied is about 30 to 32,5 kJ/mol for a temperature up to 50 °C. The fixing capacity tends to increase between 5 and 20 °C, and reaches a very significant maximum around 20 and 30 °C., then becomes relatively low for temperatures varying between 40 and 50 °C.

This work carried out in-situ tests in the port of Ghazaouet at Tlemcen. This structure was exposed to the Mediterranean sea for several decades. Investigations of concrete structures showed acceptable mechanical strengths, but increased porosity and diffusion were recorded. In parallel, the specimens concrete made in the laboratory were followed in natural diffusion at the port of Ghazaouet for three years. The assessment of the diffusion coefficient shows the influence of concrete composition and environmental factors.

Keywords: Reinforced concrete, natural pozzolan, durability, porosity, chloride diffusion, portlandite content, interactions isotherms, temperature, Ghazaouet harbor.

ملخص

خطورة البيئة البحرية هي واحدة من المشاكل الرئيسية في تدهور سابق لأوانه لهياكل الخرسانة المسلحة. ومن المعروف الآن أن ديمومة هذه الهياكل هو ذات صلة وطيدة لتآكل الحديد باختراق الكلوريدات للشبكة المسامية التي تكون تغطية الخرسانة (بيئة شديدة القلوية التي تحمي الحديد من هذا المرض). ومع ذلك، فإن المعلمة المسامية الجوهرية ليست هي السبب الوحيد وراء فقدان المتانة و الديمومة لهياكل الخرسانة المسلحة، انما البيئة التي ينشأ فيها هذه الهياكل لديها تأثير كبير على خصائص النشر.

يهدف هذا البحث التجريبي في اطار منهجية قائمة على الأداء لدراسة من جهة، تأثير تركيبة الخرسانة العادية المحلية (معامل الماء/الاسمنت،البوزلان الطبيعي) على مؤشرات الاستدامة لاسيما مسامية الخرسانة، ومكونة البورتلانديت و اخيرا معامل الانتشار لأيون الكلوريد. وتهدف هذه الدراسة ثانيا لتسليط الضوء على العلاقة بين درجة الحرارة ونشر أيونات الكلوريد في مواد الخرسانة. ويخصص الجزء الأول من هذا الجزء الثاني لاختبارات نشر أيونات الكلوريد باستخدام جهاز تجريبي صنع في المختبر EOLE والذي يسمح لنا بدراسة مدى تأثير درجة الحرارة على النشر. و قد خصص الجزء الثاني م لدراسة تأثير درجة الحرارة على التفاعلات الفيزيائية والكيميائية بين مصفوفة الاسمنت.

أظهرت النتائج أن معايير الاستدامة المختارة انخفضت بانخفاض معامل الماء/الاسمنت من الخرسانة المصنوعة. هذا التأثير اصبح أقل عندما تم استبدال جزء من الاسمنت البورتلانديالبوزلان، الامر الذي وفر لنا مسامية منخفضة للخرسانة الجديدة، وتحسين قدرات الاسمنت على تثبيت الكلوريدات وانخفاض معامل الانتشار. وبالإضافة إلى ذلك، لوحظ زيادة في معامل النشر بشكل ملحوظ مع زيادة درجة الحرارة باتباع علاقة خطية بين القيم اللوغارتمية للمعاملات نشر و عكس درجة الحرارة المتبادلة (وفقا لقانون أرينيوس). وهكذا، فإن طاقة التنشيط للخرسانة المدروسة كان حوالي 30 حتى 32.5 كيلوجول/مول لدرجة حرارة تصل إلى 50 درجة مئوية. كما زادت القدرة لتثبيت الكلوريد بين 5 و 20 درجة مئوية و بلغت كحد أقصى عند حوالي 20 و 30 درجة مئوية، وبعدها انخفضت نسبيا عند بلوغ لدرجات حرارة تتراوح 40-50 درجة مئوية.

ويخلص هذا العمل مع الاختبارات الميدانية التي أجريت على ميناء الغزوات الذي يقع في تلمسان، و قد تعرض لمياه البحر المتوسط لعدة عقود. تحقيق الخبرة لهياكل الخرسانية للميناء تشير الى ان القوة الميكانيكية مقبولة، ولكن تم تسجيل زيادة في المسامية ومعامل النشر. وموازة مع ذلك، تم وضع عينات للخرسانة المنجزة في المختبر بوضعها لاتباع شيخوخة طبيعية في ميناء الغزوات لمدة ثلاث سنوات. تم تقييم معامل النشر الذي لوحظ انه يتاثر بوضوح بمكونات الخرسانة و العوامل البيئية.

الكلمات الرئيسية : الخرسانة المسلحة، البوزلان الطبيعي، الاستدامة، المسامية، نشر كلوريد، مكون البورتلانديت، تفاعلات ايونية الكلورايد والاسمنت، درجة الحرارة، ميناء الغزوات.

SOMMAIRE

Résumé.....	v
Liste des figures	xii
Liste des photos	xv
Liste des tableaux.....	xvi
Liste des notations.....	xviii

INTRODUCTION GENERALE	1
1. Contexte général et problématique.....	1
2. Objectifs de la thèse	3
3. Structuration de la thèse	5

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ANALYSE MICROSTRUCTURALE ET DURABILITE DES BETONS

I.1 INTRODUCTION.....	8
I.2 MICROSTRUCTURE DU BETON.....	8
I.2.1 Structure de la pâte de ciment.....	8
I.2.2 Interface pâte-granulats	13
I.2.3 Structure et porosité du béton.....	13
I.2.4. Etat de l'eau dans le béton.....	15
I.3 AJOUT CIMENTAIRE.....	15
I.3.1 La pouzzolane naturelle.....	18
I.3.2 Utilisation de la pouzzolane en Algérie.....	20
I.4 DURABILITE DU BETON DANS UN ENVIRONNEMENT MARIN.....	23
I.4.1 Effets de l'eau de mer sur la durabilité des bétons.....	23
I.4.2 Mécanismes de pénétration des chlorures.....	24
I.4.3 Théorie de base de la corrosion des aciers induite par les chlorures.....	24
I.5 CONCLUSION.....	27

CHAPITRE II : PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES

II.1 INTRODUCTION.....	30
------------------------	----

II.2 LA PENETRATION DES CHLORURES ET LEURS INTERACTIONS DANS LES BETONS.....	30
II.2.1 Interactivité et fixation des chlorures dans les matériaux cimentaires.....	31
II.2.2 Isothermes d'interactions.....	32
II.3 LE TRANSPORT DES IONS CHLORURES DANS LE BETON.....	35
II.3.1 Transport dans un milieu saturé	35
II.3.2 Transport en milieu non saturé.....	45
II.4 FACTEURS INFLUENCANT LE TRANSPORT DES CHLORURES.....	48
II.4.1 Facteurs liés au matériau.....	48
II.4.2 Facteurs liés à l'environnement.....	52
II.4.3 Vieillessement naturel en site maritime.....	
64	
II.5 CONCLUSIONS.....	71

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : PROGRAMME EXPERIMENTAL ET DEVELOPPEMENT METROLOGIQUE

III.1 INTRODUCTION.....	73
III.2 MATERIAUX UTILISES.....	73
III.2.1 Ciment.....	74
III.2.2 Pouzzolane naturelle.....	74
III.2.3 Granulats.....	76
III.3 COMPOSITION DES BETONS.....	76
III.4 CONFECTION ET CONSERVATION DES CORPS D'EPREUVE.....	77
III.5 PROTOCOLES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	79
III.5.1 Caractérisation mécanique	79
III.5.2 Essais de durabilité.....	79
III.6 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES CHLORURES.....	90
III.6.1 Evaluation de la diffusivité en fonction de la température	90
III.6.2 Evaluation de la fixation des chlorures en fonction de la température.....	92
III.7 ETUDE IN SITU (Port de Ghazaouet).....	93
III.7.1 Investigation in situ.....	
94	
III.7.2 Exposition in situ des éprouvettes en béton	97
III.8 CONCLUSION.....	101

CHAPITRE IV : ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 INTRODUCTION.....	103
IV.2 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIETES DES BETONS..	103
IV.2.1 Evolution de la résistance mécanique.....	103
IV.2.2 Effet de la Porosité	104
IV.2.3 Teneur en portlandité (CaOH ₂)	107
IV.2.4 Observations au microscope électronique à balayage.....	108
IV.2.5 Diffusion et fixation des ions chlorures dans les bétons.....	113
IV.2.6 Conclusion.....	117
IV.3 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA PENETRATION DES CHLORURES.....	118
IV.3.1 Diffusion des chlorures.....	118
IV.3.2 Les isothermes d'interaction	124
IV.4 CONCLUSION.....	128

CHAPITRE V : INVESTIGATION ET ANALYSE DES BETONS EXPOSES AU PORT DE GHAZAOUET

V.1 INTRODUCTION.....	131
V.2 INVESTIGATIONS SUR LES INFRASTRUCTURES DU PORT DE GHAZAOUET.....	131
V.2.1 Conception des ouvrages et composition du béton du port	131
V.2.2 Diagnostic des moles	132
V.2.3 Résistance mécanique	135
V.2.4 Etude de la porosité à l'aide du Porosimètre à mercure.....	136
V.2.5 Etude de la pénétration des chlorures.....	138
V.3 ANALYSE DES BETONS EXPOSES A L'EAU DE MER.....	141
V.3.1 Profils de pénétration des chlorures.....	141
V.3.2 Evaluation du coefficient de diffusion et des concentrations en surface.....	144
V.3.3 Evolution et prédiction de la pénétration des chlorures dans le temps.....	154
V.3.4 Prédiction à long terme de la pénétration des chlorures.....	157
V.4 CONCLUSION.....	159

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 161

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....167

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	: Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté.....	10
Figure I.2	: Représentation schématique du C-S-H et de l'état de l'eau qui y est Associé.....	11
Figure I.3	: Porosité à différentes échelles dans le béton et principales techniques d'investigation des milieux poreux.....	14
Figure I.4	: Diagramme des principales phases du ciment et ses additions.....	17
Figure I.5	: Porosité des bétons contenant de la pouzzolane naturelle.....	19
Figure I.6	: Perméabilité aux chlorures des bétons contenant de la pouzzolane naturelle.....	20
Figure I.7	: Développement de la résistance à la compression de la pâte à base de ciment à la pouzzolane naturelle en fonction de l'âge.....	21
Figure I.8	: Processus de dégradation des bétons par l'eau de mer.....	23
Figure I.9	: Processus électrochimique de corrosion par les chlorures dans le béton armé.....	26
Figure I.10	: Schéma de la cinétique de corrosion d'un ouvrage.....	27
Figure II.1	: Schématisation de la pénétration des ions chlorure dans un béton.....	31
Figure II.2	: Schéma d'un isotherme d'interaction des chlorures reliant la concentration en chlorures liés C_{mB,Cl^-} à la teneur en chlorures libres C_{cl^-}	33
Figure II.3	: Schéma d'une cellule de diffusion.	36
Figure II.4	: Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps.....	38
Figure II.5	: Essai d'immersion.....	40
Figure II.6	: Cellule de migration sous champ électrique.....	42
Figure II.7	: Courbe classique de la quantité de chlorures ayant migré à l'aval en fonction du temps.....	43
Figure II.8	: Schéma de principe de la méthode CTH NT BUILB 492.....	44
Figure II.9	: Transport des ions et de l'humidité dans un milieu poreux non saturé.....	45
Figure II.10	: Evolution du coefficient de diffusion en fonction du type de béton et du rapport E/C.....	51
Figure II.11	: Effet de la modification des différents facteurs (type de ciment, E/C, hydratation) sur le coefficient de diffusion des ions chlorures.....	52
Figure II.12	: Influence de l'humidité relative sur le coefficient de diffusion des ions chlorure.....	52
Figure II.13	: Evolution du coefficient de diffusion en fonction en fonction de l'humidité relative	53
Figure II.14	: Coefficients de diffusion apparents en fonction de la température des pâtes de ciment Portland.....	55
Figure II.15	: Coefficients de diffusion apparents en fonction de la température dans des bétons avec ciment Portland.....	56
Figure II.16	: Influence de la proportion des cendres volantes (PFA) et la température	57

	sur le coefficient de diffusion effectif de Cl ⁻ du béton.....	
Figure II.17 :	Effet de la température d'exposition sur la pénétration des chlorures dans des bétons conventionnel et à haute résistance.....	58
Figure II.18 :	Profils expérimentaux de pénétration des chlorures.....	58
Figure II.19 :	Exemple de profil des chlorures du béton à différentes températures.....	59
Figure II.20 :	Exemple de fixation des chlorures d'un béton à base de ciment Portland à différentes températures d'essai 5, 20 et 40°C.....	61
Figure II.21 :	Diminution de la quantité de la fixation des chlorures avec la température d'exposition.....	62
Figure II.22 :	Variation des Cl ⁻ fixés aux températures 7 et 20 °C en fonction des Cl ⁻ libres.....	63
Figure II.23 :	Unités de concentration en chlorure se rapportant au poids du béton ou du ciment ou à la quantité de l'eau évaporable dans les pores.....	66
Figure II.24 :	Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps.....	67
Figure II.25 :	Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps avec différents types de ciment.....	68
Figure II.26 :	Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps avec différents rapports E/C et différentes conditions d'exposition.....	68
Figure II.27 :	Profils de concentration des chlorures pour les échéances de 20, 40, 60 et 80 semaines d'exposition pour un béton ordinaire.....	70
Figure III.1 :	Courbes granulométriques au laser du ciment CEM II/A 42.5 et de la pouzzolane naturelle.....	75
Figure III.2 :	Extraction des disques de l'éprouvette cylindrique de dimensions 11x22cm.....	78
Figure III.3 :	Procédure de saturation selon AFPC-AFREM modifiée	80
Figure III.4 :	Energie d'activation déduite des résultats expérimentaux.....	92
Figure III.5 :	Géométrie de l'échantillon.....	98
Figure IV.1 :	Volume total des pores des bétons maturés à 90 jours.....	105
Figure IV.2 :	Distribution de la taille des pores des bétons étudiés.....	105
Figure IV.3 :	Courbes thermogravimétriques des bétons ordinaires	107
Figure IV.4 :	Teneur en Ca(OH) ₂ des bétons étudiés.....	108
Figure IV.5 :	Mise en évidence de CH du BO2.....	111
Figure IV.6 :	Mise en évidence de CH du BPZ5.....	111
Figure IV.7 :	Mise en évidence de CH du BPZ10.....	112
Figure IV.8 :	Mise en évidence de CH du BPZ15.....	112
Figure IV.9 :	Evolution de la concentration cumulée des ions chlore, en migration, en fonction du temps.....	113
Figure IV.10:	Isotherme d'interaction des bétons étudiés.....	115
Figure IV.11:	Evolution de la concentration cumulée des chlorures en fonction du temps à différentes températures.....	119
Figure IV.12:	Relation entre le coefficient de migration et le temps de retard pour les différentes températures.....	120
Figure IV.13:	Coefficient de diffusion en fonction de la température.....	121
Figure IV.14:	Ln (D _{mig}) en fonction de l'inverse de la température.....	122
Figure IV.15:	Comparaison entre les coefficients de migration calculés théoriquement et expérimentalement.....	123

Figure IV.16: Isotherme d'interaction du béton BO2 pour les différentes températures....	124
Figure IV.17: Isotherme d'interaction du béton BPZ10 pour les différentes températures.	125
Figure IV.18: Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les bétons BO2 et BPZ10 pour chaque température.....	127
Figure V.1 : Total des pores cumulés des bétons des môles étudiés (port de Ghazaouet).....	136
Figure V.2 : Distribution de la taille des pores des bétons des môles étudiés (port de Ghazaouet).....	136
Figure V.3 : Profils en chlorures des môles de Djanet et Tlemcen (port de Ghazaouet).	139
Figure V.4 : Profils de concentration de pénétration des chlorures des bétons BO2 et BPZ10 (Môle de Tlemcen).....	142
Figure V.5 : Profils de concentration de pénétration des chlorures des bétons BO2 et BPZ10 (Môle de Djanet).....	143
Figure V.6 : Effet du type de béton sur le coefficient de diffusion apparent Môle de Tlemcen)	146
Figure V.7 : Effet du type de béton sur le coefficient de diffusion apparent (Môle de Djanet).....	147
Figure V.8 : Effet du type de béton sur la concentration en surface (Môle de Tlemcen)	148
Figure V.9 : Effet du type de béton sur la concentration en surface (Môle de Djanet)...	148
Figure V.10: Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Môle de Tlemcen)	151
Figure V.11 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Môle de Djanet).....	151
Figure V.12 : Evolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps (Môle de Tlemcen).....	153
Figure V.13 : Evolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps (Môle de Djanet).....	153

LISTE DES PHOTOS

Photo III.1	: Disque d'un béton 5x11 cm	78
Photo III.2	: Dessiccateur et Pompe à vide pour saturation sous vide.....	80
Photo III.3	: Porosimètre à mercure Autopore IV et pénétromètre.....	81
Photo III.4	: Cellule de migration.....	83
Photo III.5	: Electrodes d'alimentation	84
Photo III.6	: Titrimètre potentiométrique	85
Photo III.7	: Préparation des broyats de l'essai d'isotherme	87
Photo III.8	: Exemple de l'essai d'isotherme	87
Photo III.9	: Analyse thermogravimétrique	89
Photo III.10	: Microscope Electronique à Balayage environnemental	90
Photo III.11	: Essai de migration muni du dispositif chaud et froid	91
Photo III.12	: Récipients contenant la solution et la poudre de béton	93
Photo III.13	: Vue générale du port de Ghazaouet (Google Earth, 2003) et les sites d'exposition	94
Photo III.14	: Auscultation mécanique des ouvrages portuaires au scléromètre	95
Photo III.15	: Essais au pachomètre (investigation dans les deux sens)	96
Photo III.16	: Prélèvement d'échantillons en poudre par grignotage	96
Photo III.17	: Fragments de bétons	97
Photo III.18	: Eprouvettes de bétons 11x11 cm	98
Photo III.19	: Mise à l'épreuve insitu des éprouvettes en béton	98
Photo III.20	: Différentes expositions des éprouvettes de béton	99
Photo III.21	: Grignotage et poudres recueillies sur les éprouvettes exposées insitu ...	99
Photo III.22	: Extraction des chlorures	100
Photo IV.1	: Clichés MEB du BO2 à l'âge de 90 jours	109
Photo IV.2	: Clichés des BPZ à l'âge de 90 jours	110
Photo V.1	: Fragments de béton du môle de Djanet	132
Photo V.2	: Aspect du quai du môle de Djanet	133
Photo V.3	: Effritement des surfaces et angles des blocs de béton du môle de Djanet	133
Photo V.4	: Aspect du quai du môle de Tlemcen	134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Principales phases anhydres d'un ciment portland et leurs propriétés dans une pâte cimentaire	9
Tableau I.2	: Concentration critique des chlorures selon certains codes.....	25
Tableau I.3	: Teneur critique en chlorures infiltrés par rapport à la masse de ciment et de béton dans un béton courant non carbonaté	25
Tableau II.1	: Effet du type de ciment sur le coefficient de diffusion	49
Tableau II.2	: Coefficient de diffusion d'un ciment Portland pour différentes compositions	49
Tableau II.3	: Coefficient de diffusion des pâtes cimentaires	55
Tableau III.1	: Composition chimique du ciment de Béni-Saf CEM II/A 42.5.....	74
Tableau III.2	: Composition de Bogue du ciment utilisé.....	74
Tableau III.3	: Composition chimique de la pouzzolane naturelle	75
Tableau III.4	: Composition et propriétés des bétons ordinaires.....	76
Tableau III.5	: Composition et propriétés des bétons pouzzolaniques.....	77
Tableau IV.1	: Résistance mécanique des bétons étudiés.....	103
Tableau IV.2	: Porosité accessible à l'eau des bétons étudiés.....	104
Tableau IV.3	: Résultats relatifs au porosimètre à mercure des bétons étudiés.....	106
Tableau IV.4	: Teneur en portlandite (CH) des bétons testés.....	107
Tableau IV.5	: Coefficients de diffusion effectifs et temps de retard pour les bétons testés	113
Tableau IV.6	: Paramètres de modélisation des isothermes d'interactions	117
Tableau IV.7	: Récapitulation des indicateurs de durabilité des bétons étudiés	117
Tableau IV.8	: Coefficients de migration aux différentes températures des bétons étudiés	119
Tableau IV.9	: Modélisation des isothermes d'interactions du BO ₂ et BPZ10 en fonction de la température	126
Tableau V.1	: Essais Sclérométriques	135
Tableau V.2	: Résultats relatifs au porosimètre à mercure des bétons du port de Ghazaouet	137
Tableau V.3	: Valeurs des coefficients de diffusion apparents et des surfaces de concentrations	140
Tableau V.4	: Valeurs des coefficients de diffusion apparents et de la concentration des chlorures en surface du môle de Tlemcen	145
Tableau V.5	: Valeurs des coefficients de diffusion et des concentrations en surface du môle de Djanet	145
Tableau V.6	: Paramètres de modélisation de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps d'exposition (Môle de Tlemcen)	155
Tableau V.7	: Paramètres de modélisation de l'évolution du coefficient de diffusion en	155

	fonction du temps d'exposition (Môle de Djanet)	
Tableau V.8 :	Paramètres de modélisation de l'évolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps d'exposition (Môle de Tlemcen)	156
Tableau V.9 :	Paramètres de modélisation de l'évolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps d'exposition (Môle de Djanet).	157
Tableau V.10:	Enrobage minimum des bétons étudiés pour une période de service de 50 années	158

LISTE DES NOTATIONS

Lettres latines

	Signification physique	Unité
C	Concentration des ions chlorure par unité de volume	mol/l
C_{Cl^-}	Concentration des chlorures libres dans la solution	mol/l
$C_{Cl^-, \text{amont}}$	Concentration des chlorures à l'amont	mol/l
$C_{Cl^-, \text{Total}}$	Concentration totale en chlorures du matériau	mol/g matériau
C_{ma}	Coefficient empirique	-
C_{mB, Cl^-}	Concentration des chlorures liés du matériau	mol/g matériau
C_s	Concentration des chlorures à la surface du béton	%(Cl)/g béton
C_1	Paramètre constant	-
C_b	Concentration en chlorures liés par unité de masse du matériau	g(Cl)/g béton
C_{cr}	Concentration en chlorures critique	%(Cl)/g béton
C_f	Concentration d'équilibre de la solution	g(Cl)/l
C_i	Concentration initiale en chlorure dans le matériau	mol/l
C_t	Concentration totale en chlorure dans le matériau	mol/l
C_0	Concentration initiale des chlorures en béton ou en amont	mol/l
D_a	Coefficient de diffusion apparent	m ² .s ⁻¹
D_{amig}	Coefficient de migration apparent du béton	m ² .s ⁻¹
D_e	Coefficient de diffusion effectif	m ² .s ⁻¹
$D_{e, mig}$	Coefficient de migration effectif du béton	m ² .s ⁻¹
D_i	Coefficient de diffusion de l'ion	m ² .s ⁻¹
D_{mig}	Coefficient de migration effectif du béton	m ² .s ⁻¹
D_1	Paramètre constant	-
d	Diamètre des pores (porosimétrie mercure)	m
d_c	Diamètre critique des pores (porosimétrie mercure)	m
E	Champ électrique	V/m
E_a	Energie d'activation	J/mol
F	Constante de Faraday (96480)	J/(V.mol)
J_e	Flux effectif des ions chlore	mol/(m ² .s)
J_l	Flux massique de l'eau liquide	kg.m ⁻² .s ⁻¹

k_g	Perméabilité intrinsèque mesurée au gaz	m^2
k_l	Perméabilité liquide	m^2
k_{rg}	Perméabilité relative de la phase gazeuse	m^2
L	Longueur de l'échantillon	M
M	Masse de l'échantillon	G
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Paramètre empirique	-
n	Facteur d'âge	-
n	Paramètre constant	-
P	Pression	P_a
p	La porosité du béton	%
Q_{Cl^-}	Quantité cumulée de chlorures à l'aval	mol/m^3
R	Constante molaire des gaz parfaits (8,3143)	$J.K^{-1}mol^{-1}$
R_c	Résistance mécanique de compression	P_a
S	Section	m^2
S_l	Degré de saturation	-
T	Température absolue	K
T_r	Temps de retard	S
T_{ref}	Température de référence	K
T_0	Température de référence	K
t	Temps	S
t_0	Temps de référence	S
V	Volume de solution	m^3
w	Flux diffusif ou convectif	$kg.m^{-2}s^{-1}$
x	Profondeur	M
x_{cr}	Profondeur critique des chlorures	M
z	Valence de l'ion	-

Lettres grecques

	Signification physique	Unité
α	<i>Coefficient empirique</i>	–
α	<i>Facteur de retard</i>	–
β	<i>Coefficient empirique</i>	–
χ	<i>Coefficient empirique</i>	–
Δt	<i>Intervalle de temps nécessaire à une mesure</i>	<i>S</i>
Δc	<i>Différence de concentration dans le compartiment aval</i>	<i>mol/m³</i>
ΔQ_{Cl^-}	<i>Variation de concentration des chlorures dans le compartiment aval</i>	<i>mol/m³</i>
$\Delta_r H$	<i>Enthalpie standard de réaction</i>	<i>J/mol</i>
ϕ	<i>Diamètre des éprouvettes cylindriques</i>	<i>m</i>
γ	<i>Tension superficielle du mercure dans le vide</i>	<i>N.m⁻¹</i>
η_g	<i>Viscosité dynamique de gaz</i>	<i>Pa.s</i>
λ	<i>Paramètre expérimental</i>	–
μ	<i>Viscosité dynamique</i>	<i>Pa.s</i>
θ	<i>Angle de contact du mercure avec le solide</i>	<i>degré</i>
ρ	<i>Masse volumique</i>	<i>kg.m⁻³</i>
ρ_l	<i>Masse volumique du liquide</i>	<i>kg.m⁻³</i>
ρ_s	<i>Masse volumique du solide</i>	<i>kg.m⁻³</i>
ψ	<i>Potentiel chimique</i>	<i>J/mol</i>
Γ	<i>Constante de Klinkenberg</i>	–

Indices

<i>a</i>	<i>Apparent</i>
<i>cl</i>	<i>Chlorures</i>
<i>cr</i>	<i>Critique</i>
<i>diff</i>	<i>Diffusion</i>
<i>e</i>	<i>Effectif</i>
<i>g</i>	<i>Gaz</i>
<i>l</i>	<i>Liquide</i>
<i>mig</i>	<i>migration</i>

Abréviations

<i>ATG</i>	<i>Analyse ThermoGravimétrique</i>
<i>BO</i>	<i>Béton Ordinaire</i>
<i>BPZ</i>	<i>Béton avec Pouzzolane</i>
<i>C-S-H</i>	<i>Silicate de calcium hydraté</i>
<i>CH</i>	<i>Hydroxyde de Calcium</i>
<i>E/C</i>	<i>Rapport massique eau sur ciment</i>
<i>E/L</i>	<i>Rapport massique eau sur liant</i>
<i>EOLE</i>	<i>Laboratoire Eau et Ouvrages dans leurs Environnement</i>
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<i>GeM</i>	<i>Laboratoire de Génie civil et Mécanique</i>
<i>IUT</i>	<i>Institut Universitaire de Technologie</i>
<i>MEB (E)</i>	<i>Microscope Electronique à Balayage (Environnemental)</i>
<i>MIP</i>	<i>Porosimetre à intrusion mercure</i>
<i>PZ</i>	<i>Pouzzolane naturelle</i>
<i>XS</i>	<i>Classe d'exposition aux chlorures</i>

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte général et problématique

En Algérie, la construction des bâtiments et ouvrages d'art est à son apogée ces deux dernières décennies au regard des millions de logements et centaines de kilomètres de routes, autoroutes et voies ferrées réalisés. Le béton armé est massivement utilisé comme technique de construction principale. Le paramètre durabilité, le plus souvent négligé dans le dimensionnement de ces ouvrages, explique certaines pathologies qui ne sont pas toujours le résultat de matériaux dont la résistance mécanique est faible. Face à un tel problème, la prise en compte de la performance durabilité devient nécessaire pour permettre à long terme, la prédiction du comportement de ces ouvrages vis à vis des agressions extérieures auxquelles ils sont soumis (carbonatation, pénétration de chlorures, gel-dégel, action des sulfates,...). En cas de sous-estimation des risques d'agressions et des conséquences engendrées sur ce type d'ouvrage, des coûts très importants de réparation ou même de reconstruction partielle ou totale peuvent être engagés.

L'Algérie dispose d'un littoral méditerranéen qui s'étend sur plus de 1600 Km. Cette situation géographique est l'un des principaux facteurs pouvant engendrer la corrosion des aciers des ouvrages en génie civil, mis en cause par les chlorures provenant de l'eau de mer ou de l'air marin. Il a été clairement montré dans la littérature que l'exposition des bétons aux chlorures engendre une interactivité matrice cimentaire/ions et un transfert de masse; ces deux processus sont fonction de multiples variables telles que le type du liant, le rapport E/L, la porosité, le degré d'hydratation du béton (maturité), etc... et les conditions environnementales notamment les conditions d'expositions, la température et l'humidité relative.

Au plan international, de nouveaux standards ont vu le jour pour orienter les constructeurs sur la formulation des bétons dans une démarche dite performantielle qui garantit une durabilité accrue des ouvrages à réaliser dans des environnements d'agressivité sévère entre autre le phénomène de diffusion des ions chlore dans le béton en milieu saturé ou non. Au plan national, les bureaux d'études n'ont pas encore intégré cette démarche et se focalisent seulement sur la performance mécanique des matériaux de construction pour le dimensionnement des ouvrages en béton armé, précontraint ou mixte quel que soit le site de construction. Les conséquences de ce choix sont visibles sur de nombreuses structures réalisées sur la façade maritime et le seront bientôt aussi sur les dizaines d'ouvrages d'art constituant l'autoroute Est-Ouest et la voie ferroviaire qui s'y juxtapose.

Les maîtres d'ouvrages doivent par conséquent être sensibilisés à cette question dont les retombées sur le plan de la maintenance et l'entretien des ouvrages en génie civil seront très onéreuses. Pour cette raison, l'approche performantielle fondée sur les indicateurs de durabilité est depuis plus d'une décennie une thématique fédératrice de plusieurs équipes de recherche au sein du laboratoire EOLE.

Le concept de l'approche performantielle permet l'intégration de matériaux alternatifs dans les bétons modernes, démarche qui s'est répandue ces dernières années dans plusieurs pays du monde. Il est recommandé dans ces bétons de substituer une partie du ciment portland par des additions minérales (pouzzolanes naturelles, fillers,...) ou des co-produits industriels (cendres volantes, laitiers,...); ce procédé répond en fait aux enjeux environnementaux du développement durable, dont la finalité est de minimiser les quantités importantes d'émissions de CO₂ engendrées par l'industrie du ciment, tout en améliorant les performances mécaniques et de durabilité des bétons ordinaires notamment sa résistance aux diverses agressions de l'environnement.

Dans ce contexte, un effort de recherche important a été entrepris par la communauté scientifique, afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux à long terme, et particulièrement en présence d'agents environnementaux agressifs tels que les chlorures. Toutefois, la plupart des études simulant au laboratoire le transfert des chlorures dans les matériaux cimentaires sont élaborés à température constante. Mais dans la réalité, la température fluctue au gré des saisons et pendant la même saison les variations diurnes peuvent être substantielles. L'originalité de ce travail réside dans le couplage de la température à la diffusion des chlorures pour se rapprocher de la réalité car il reste aussi à évaluer l'interaction des différents électrolytes constitutifs de l'eau de mer sur la cinétique du transport ionique dans les matériaux à base de matrice cimentaire qui doit jouer un rôle important.

En principe à de basses températures, la diffusion ionique et les réactions chimiques sont ralenties. En revanche, pour des températures élevées ces réactions seront potentiellement accélérées et la détérioration est plus rapide en raison de l'accélération de la cinétique du transport et des réactions chimiques qui s'en suivent. Cependant, la durabilité du béton a été souvent évaluée par de simples extrapolations des résultats des essais performantiels accélérés et simplifiés au laboratoire.

Désormais, des recherches récentes ont montré que les tests de laboratoire ne sont pas suffisants pour apprécier la durabilité du béton, même si on intègre les paramètres environnementaux (Température, Humidité relative,...) que ce soit d'une manière couplée ou non. Les tests de vieillissement naturel à long terme doivent être effectués simultanément pour vérifier et valider les résultats des campagnes expérimentales réalisées au laboratoire.

Effectivement, en façade maritime, que le béton soit en condition saturée ou non saturée, le mécanisme de pénétration des chlorures n'est pas similaire, et le problème peut être associé à de multiples configurations complexes d'actions externes à l'ouvrage, causées par plusieurs processus, combinés ou non, telles que la succion capillaire (mouvement de liquide lié aux phénomènes de tension superficielle), la perméation (mouvement de liquide lié à un gradient de pression), la convection (mouvement des solutés lié à un gradient de température) et/ou la diffusion (mouvement des solutés lié à un gradient de concentration).

2. Les Objectifs de la thèse

Cette étude, essentiellement expérimentale basée sur la détermination de quelques indicateurs de durabilité, s'articule autour de trois objectifs principaux :

- *L'étude de l'influence de la composition sur les propriétés du béton*

Les travaux, précédemment réalisés au sein de notre laboratoire étaient consacrés à l'étude de la résistance caractéristique du matériau béton (Boukli, 2009). Dans cette configuration, une composition optimisée du béton a été formulée à l'aide de la méthode de Dreux-Gorisse, en utilisant les matériaux locaux, à savoir : le ciment de Béni-Saf, ainsi que les granulats de l'Entreprise Nationale Algérienne des Granulats (E.N.G). Toutefois, la performance durabilité n'a pas fait l'objet d'étude.

Le premier objectif de notre travail de recherche est avant tout dicté par la volonté d'une caractérisation de ce béton sur le plan de la durabilité. Pour cela, deux formulations de bétons ont été mises en œuvre et étudiées pour mettre en évidence l'influence de la variation du rapport eau/liant (E/L) et de l'ajout de la pouzzolane naturelle sur la résistance mécanique et les indicateurs de durabilité, plus particulièrement la porosité, la teneur en portlandite et le coefficient de diffusion des ions chlorure qui ont été définis comme critères de durabilité.

Par ailleurs, la pénétration des chlorures est un phénomène qui peut être décomposée en un processus physique qui correspond à la mobilité des ions présents en solution (caractérisé par le coefficient de diffusion effectif) et un ou des processus chimiques d'interactions entre les espèces présentes et le matériau cimentaire. C'est la raison pour laquelle, les isothermes d'interactions ont été également mesurées et analysés.

- *L'étude de l'influence de la température sur la pénétration des chlorures*

L'intégration du paramètre température répond à la problématique de l'évolution des paramètres de transfert suite à la variation de celle-ci. Quelques chercheurs se sont particulièrement préoccupés par le phénomène en raison du fait catalyseur de la

température susceptible d'accélérer la dégradation des ouvrages en service. Les simulations faites au laboratoire et rapportées par la littérature procèdent par un traitement thermique (en période de cure ou après) à différentes températures des matériaux utilisés pour les essais de pénétration des chlorures, ce qui peut engendrer d'une part, une densification de la couche d'hydrates formés autour des grains de ciment inter-gel des Silicate de Calcium Hydratés (CSH) avec une surface spécifique diminuée et d'autre part par une augmentation de la porosité notamment la proportion des pores de grand diamètre dans la zone des hydrates formés entre les grains de ciment extra-gel CSH.

Aussi, le fait de laisser les matériaux atteindre un certain degré d'hydratation et de procéder au conditionnement de l'ensemble du banc d'essai, par certains chercheurs, à des températures élevées (plus que 30°C), a pour conséquence l'augmentation de l'évaporation associée à une diminution des solutions contenues dans la cellule, ce qui ne simule pas de manière réaliste l'eau de mer même en saison estivale.

De la recherche que nous avons effectuée dans la littérature sur le couplage simultané de la température/diffusion sur le matériau cimentaire, nous n'avons trouvé aucune étude. Ce constat, nous a amené à viser un deuxième objectif qui a pour but d'analyser l'impact direct de la température sur le coefficient de diffusion des chlorures en régime permanent dans des conditions saturées, en utilisant une cellule de migration sous champ électrique. Afin d'établir une corrélation entre la diffusivité et la température, la mise au point d'un dispositif expérimental original a été développé et validé, en permettant un contrôle précis de la température pendant la durée de l'essai de migration.

Dans cette étude, les températures générées sont 5°, 20°, 30°, 40° et 50°C, simulant ainsi les températures ambiantes typiques de la mer Méditerranée. La température de 5°C est choisie pour correspondre aux températures froides et 50°C pour les temps les plus chauds. La température de 50°C est supérieure à celle que l'on peut trouver dans la mer ; mais nous l'avons imposé afin d'étudier une température extrême.

Au terme de ce développement météorologique, une campagne d'essais sur un béton ordinaire et un béton pouzzolanique a été réalisée.

- *L'inspection d'une structure réelle et étude du vieillissement naturel en site maritime*

Le troisième objectif, s'inscrit dans le cadre d'une meilleure identification de l'évolution des paramètres de transfert dans le béton en conditions réelles en tenant compte des classes d'expositions dictée d'une part par la norme européenne, et afin de répondre d'autre part à la problématique posée par une structure portuaire. Aussi, dans la même démarche, cette

recherche a pour but de recueillir de l'information sur l'état des structures marines sur le littoral Algérien.

Dans le cadre d'une convention signée entre le laboratoire EOLE et le partenaire socio-économique en l'occurrence l'entreprise de gestion portuaire de Ghazaouet (EGPG), on a élaboré une étude qui concerne les structures du port de Ghazaouet. On y a effectué un état des lieux de deux moles de ce port accompagné de quelques tests in situ. Ensuite, une campagne d'essais a été entamé sur des bétons confectionnées au laboratoire puis mis à l'épreuve de la mer méditerranéenne sur des sites choisis au préalable au niveau du port de Ghazaouet de façon à couvrir les conditions d'exposition et suivre leur comportement dans le temps.

3. Structuration de la thèse

Pour répondre aux objectifs initiés précédemment dans le cadre de cette thèse, l'organisation suivante a été adoptée :

- Un état de l'art a fait l'objet d'une première partie, elle est scindée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre présente une analyse microstructurale des matériaux à base de ciment qui va constituer une étape clé pour l'étude de leur durabilité, ceci d'une part. D'autre part, il vise à expliciter les mécanismes de dégradation des bétons dans un environnement marin et mettre en revue les paramètres influant les processus de corrosion des armatures en acier.
 - Un deuxième chapitre expose la réactivité des chlorures et les lois régissant les processus de transfert de matière au sein d'un béton en milieu saturé et non saturé, tout en abordant par la suite l'effet de la température et l'influence de l'environnement réel sur la pénétration des chlorures. A rappeler que l'aspect métrologique a également été pris en compte au travers de la description des différentes méthodes existantes pour caractériser les bétons vis-à-vis des transferts ioniques.

- Le programme de recherche élaboré dans le cadre de cette thèse est présenté dans la deuxième partie, cette dernière englobe trois chapitres :
 - Le troisième chapitre présente les matériaux et les formulations étudiées ainsi que les dispositifs expérimentaux employés et les méthodes d'essais mis en œuvre. En second lieu, une description détaillée du dispositif original développé dans le cadre de ce travail de recherche est présentée. Il traite l'étude du phénomène couplé de la Thermo-Diffusion au sein des bétons saturés. Aussi, la méthodologie adoptée pour l'étude en site maritime est abordée.

- Le quatrième chapitre est dédié aux résultats de caractérisation des bétons à l'aide de quelques indicateurs de durabilité définis sur la base de l'approche performantielle. Ces indicateurs sont influencés par les paramètres microstructuraux des bétons (E/L, pouzzolane naturelle), et les températures étudiées (5 à 50°C).
- Le cinquième chapitre a trait aux investigations in situ menées sur le port de Ghazaouet, où on a associé aussi l'étude de l'exposition des bétons en site maritime pendant 3 ans. Les paramètres de transport des chlorures tels que le coefficient de diffusion et la concentration de chlorure en surface ont été déterminés en utilisant la 2^{ème} loi de Fick aux profils mesurés.
- Enfin, pour achever notre thèse une conclusion générale est présentée dans laquelle nous rappelons les principaux enseignements que nous avons pu tirer de ce travail expérimental, ainsi que des perspectives pour de futures travaux y sont proposées.

PARTIE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ANALYSE MICROSTRUCTURALE ET DURABILITE DES BETONS

CHAPITRE I : ANALYSE MICROSTRUCTURALE ET DURABILITE DES BETONS

I.1 INTRODUCTION

Les structures réalisées sur la façade maritime en béton, sont exposées à des conditions environnementales sévères, notamment à la pénétration des agents agressifs tels que les chlorures. Il est utile de mentionner que la durabilité du matériau béton est fonction des conditions d'évolution de la pâte cimentaire qui présente une composition chimique hydratée très complexe ; ainsi l'identification de sa structure poreuse, caractérisant l'état de la micro-structuration de la matrice hydratée, permet la compréhension des phénomènes liés au transport.

Le présent chapitre décrit le béton durci, en décrivant les produits de l'hydratation de la pâte cimentaire à l'échelle microscopique. On identifie par la suite, les substituants potentiels du ciment portland tout en se focalisant sur la pouzzolane naturelle. A la fin, on présente les aspects théoriques concernant le phénomène de pénétration des chlorures, lesquels décrivent les propriétés de transport dans le béton, et ses conséquences sur la dégradation par corrosion des aciers.

I.2 MICROSTRUCTURE DU BETON

Le béton est un matériau composite constitué de ciment, granulats (sable et graviers) et d'eau. Il peut également contenir des additions et/ou adjuvants qui peuvent modifier ses propriétés à l'état frais et/ou durci.

Les granulats ont des comportements généralement stables dans le temps. Le comportement d'un béton dépend alors de la structure physico-chimique de la pâte de ciment; d'où l'intérêt de connaître ses caractéristiques.

I.2.1 Structure de la pâte de ciment

I.2.1.1 Le ciment anhydre

A l'état anhydre, le ciment Portland est essentiellement composé de clinker. La composition chimique de ce dernier est constituée de deux grandes familles d'oxydes minéraux : la première résulte du traitement au feu du calcaire offrant un caractère basique au ciment (CaO), et la deuxième résulte de la calcination de l'argile et lui donne un caractère acide (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, etc.). Sous forme simplifiée, les principales phases anhydres du ciment

Portland, leurs propriétés dans une pâte cimentaire, ainsi que leur notation cimentière, sont consignés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principales phases anhydres d'un ciment portland et leurs propriétés dans une pâte cimentaire. (Lea, 2004) (Taylor, 1997)

Composé anhydre	Composition chimique	Notation cimentière	% par masse de ciment	Réactivité	Contribution à la résistance
le silicate tricalcique (ou alite)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	40-80	élevée	Elevée au jeune âge
le silicate bicalcique (ou bélite)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	0-30	lente	Elevée à long terme
l'aluminate tricalcique (ou céélite)	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	3-15	élevée	Elevée au très jeune âge
l'alumino-ferrite tétracalcique (ou Ferrite)	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	4-15	Lente	Très faible

Les ciments couramment utilisés en génie civil contiennent en majorité du clinker (K) dont l'amorphisme est à l'origine des propriétés liantes du ciment ou du liant composé. Ce clinker est constitué d'une proportion massique d'environ 2/3 (norme NF EN 197-1) d'alite et de bélite (C_3S et C_2S), et le 1/3 restant contient de la céélite et de la ferrite (C_3A et C_4AF). Le ciment Portland est broyé pour produire une surface spécifique d'environ $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Baron et Sauterey, 1995)

I.2.1.2 Hydratation du ciment et sa microstructure

La pâte de ciment hydratée est le résultat de la réaction chimique au contact de l'eau des composés du ciment (réaction d'hydratation). En fait, plusieurs mécanismes sont à l'origine de la réaction d'hydratation : adsorption, hydrolyse, dissolution, solvatation, cristallisation (Baron et Sauterey, 1995).

Ce processus est très complexe où les principaux composés du ciment précités : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF en présence de gypse (Ca_2SO_4 , comme régulateur de prise) réagissent pour former de nouveaux composés insolubles, aboutissant à la formation de la pâte de ciment durcie, milieu poreux composé de phases solides hydratées et une solution poreuse interstitielle.

L'hydratation des diverses phases du ciment se déroulent simultanément à des cinétiques différentes. Ces réactions sont exothermiques. En fin d'hydratation, les principaux composants formés sont représentés dans la figure I.1 et seront brièvement détaillés par la suite.

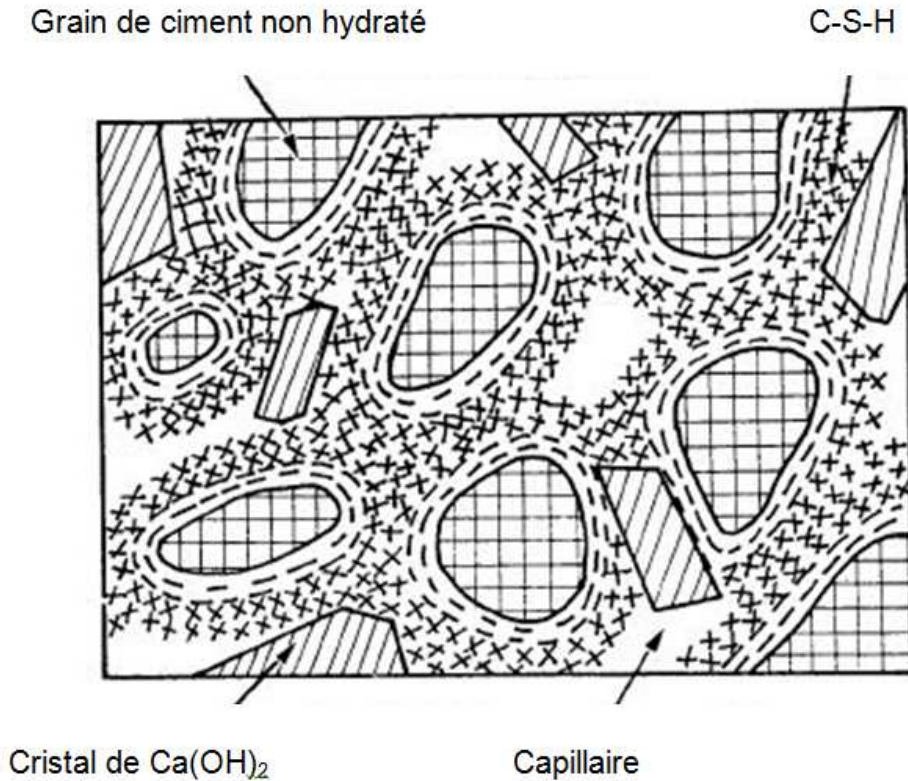
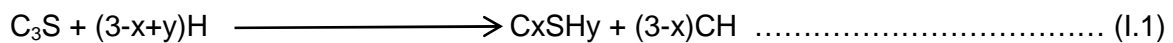


Figure I.1 : Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté (Pigeon, 1981).

Les deux principaux composés du clinker : alite (C₃S) et bélite (C₂S), réagissent avec l'eau pour former les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'hydroxide de calcium (CH). La réaction du C₃S est donnée comme suit (Equation I.1):



où x est le rapport C/S, y est le rapport H/S. D'après la littérature, le rapport C/S varie de 0,8 à 2 (Neville, 2000) (Zhang, 2007). Cette variation est due principalement aux conditions d'hydratation (excès d'eau, température, etc.) et aux différents ions formés tels les alcalins, les alumines et les sulfates incorporés dans les C-S-H (Balonis et Glasser, 2009).

➤ Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) très importants hydrates constituant 50 à 70% de la pâte, présents sous forme d'un gel amorphe, ont la propriété de se souder aux matériaux environnants par des ponts d'ions calcium ou hydrogène et réaliser ainsi une véritable colle dans la matrice. Cette cohésion des C-S-H est due, en partie, aux forces de Van der Waals entre les particules colloïdales des C-S-H. Il s'agit d'un gel qui influence en grande partie la plupart des propriétés de la pâte, notamment mécaniques et de durabilité. Le gel de C-S-H est poreux. Les pores de gel, sont en fait les espaces qui contiennent de l'eau adsorbée sur les surfaces entre les feuillettes. Ils sont de tailles très petites (20 à 30 Å) (Figure I.2). La surface spécifique des C-S-H est très élevée et peut être évaluée de 1 à $7.E^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Neville, 2000).

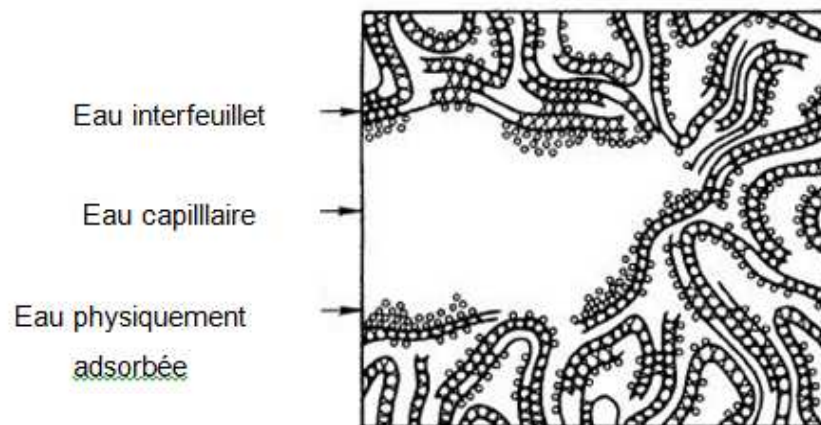


Figure I.2 : Représentation schématique du C-S-H et de l'état de l'eau qui y est associé. (Mehta, 1986).

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

A l'équilibre, le pH de la solution contenant les C-S-H est très alcalin (voisin de 12,5). À des pH plus faibles, il peut y avoir lixiviation des ions Ca^{2+} . Les C-S-H subissent alors des transformations qui peuvent augmenter leur porosité et diminuer les propriétés mécaniques.

➤ L'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH)

L'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou portlandite issu des silicates anhydres (voir éq. I.1), et réagissant avec les sulfates alcalins possède une structure cristalline qui constitue 25 à 27% de la matrice cimentaire en lui conférant 90% de son alcalinité. Cependant, cette phase

est la phase la plus soluble parmi tous les hydrates. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 1,4 g/L. Son équilibre de dissolution est responsable du maintien du pH élevé dans la solution interstitielle. Le pH élevé est dû à la présence des ions OH^- provenant des bases alcalines et de la chaux dont la solubilité dépend précisément de la concentration en ions OH^- . Au cours de la structuration de la pâte, la solution interstitielle s'enrichit progressivement en bases alcalines NaOH et surtout KOH, alors que la concentration en chaux décroît et devient négligeable à long terme: ceci explique que le pH reste supérieur à 13 alors qu'une solution saturée de chaux n'a qu'un pH de 12,5 (Taylor, 1997).

En présence d'alcalins (Na^+ , K^+), ces éléments fixent le pH de la solution interstitielle entre 13,5 et 14. La portlandite fixe alors uniquement la concentration totale en calcium (21 mmol/kg) en solution. L'équilibre de la portlandite (équation I.2) indique que cette concentration décroît de manière significative avec la hausse du pH (Neville, 2000).



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

La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un minéral stable en milieu basique et joue un rôle primordial pour la durabilité du béton ; mais participe peu au développement de sa résistance mécanique.

On notera enfin que les quantités de CSH et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dépendent de beaucoup de facteurs, essentiellement du rapport E/C et du degré de maturation (Hansen, 1986).

➤ **Les sulfoaluminates de calcium (AFt et AFm)**

Le C_3A joue un rôle important dans l'hydratation rapide des pâtes de ciment. En revanche, le C_4AF réagit beaucoup plus lentement (Tableau I.1).

L'alumine présente dans les produits d'hydratation est sous deux formes les Sulfoaluminates de calcium (ou Ettringite) et également les monosulfates (AFt et AFm); ils représentent 5 à 15% d'une pâte hydratée. La consommation des sulfates lors de la formation des AFt et AFm implique que les alcalins sont présents sous forme de soude ou de potasse solubles dans la solution interstitielle.

L'ettringite est un minéral stable dans le système, par contre le monosulfoaluminate même dans les conditions normales n'est pas une forme stable et participe peu au développement

de la résistance. Par ailleurs la coexistence de ces deux minéraux, contrôle la teneur en aluminates et sulfates en solution à de faibles teneurs (Balonis et Glasser, 2009).

I.2.2 Interface pâte-granulats

Dans un béton, la liaison qui s'établit au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les matériaux qu'elle enrobe, se traduit par une zone de pâte particulière appelée « auréole de transition » ou interface pâte-granulat (Maso, 1980 citée par Djerbi, 2007). Son épaisseur augmente avec la taille du granulats ; mais reste toujours inférieure à 50 micromètres. Dans cette zone, la pâte de ciment présente une cohésion plus faible, due à un excès local d'eau, caractérisé par un rapport E/C élevé, car au moment du gâchage, un film liquide s'adsorbe sur la surface du granulats, ce qui rend la porosité de cette zone plus élevée que celle de la pâte. Tant du point de vue mécanique que du point de vue de la durabilité ou de la perméabilité, ces zones constituent les « maillons faibles » du matériau (Buil et Ollivier, 1993). Les pores, plus grossiers que présente cette zone par rapport au reste de la pâte, deviennent un chemin privilégié pour le transport de masse.

I.2.3 Structure et porosité du béton

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

Les pores sont couramment répertoriés en deux catégories :

➤ Les pores « capillaires », vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche. Ils sont directement liés au rapport E/C et sont détectables par porosimétrie mercure, ils ont une taille de pores comprise entre 0,1 et 10 μm . Cette porosité occupe jusqu'à 30% du volume d'une pâte de ciment pour le cas d'un rapport E/C = 0,65 (Verbeck et Helmut, 2005). Toutefois, il est préférable que le réseau des pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible (Quenard et col., 1999). En conséquence, la perméabilité à travers le matériau s'en trouve considérablement diminuée car il y a moins de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs.

➤ Les pores relatifs aux hydrates, inter et intra-cristallites (ou espaces inter-feuillets) et en particulier les C-S-H (Baroghel-Bouny, 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 au 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 (Powers, 1960) a évalué à 28% la porosité comprise au sein du gel de C-S-H.

Il faut noter qu'au cours du temps, la taille moyenne des pores capillaires diminue et les pores de gel augmentent avec la formation de C-S-H. Ceci est encore plus marqué avec des ajouts cimentaires des différents types de ciment.

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. La figure I.3 illustre les différents types de vides dans le béton et les domaines d'utilisation des principales méthodes de caractérisation des milieux poreux (Baroghel-Bouny, 1994).

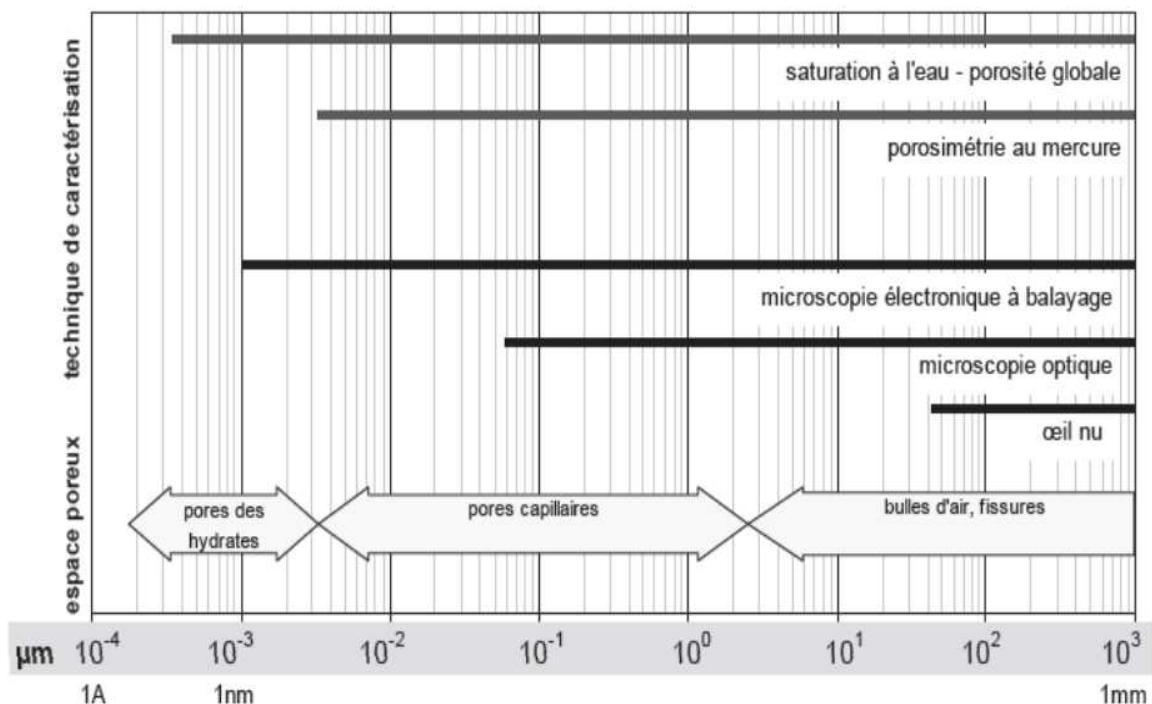


Figure I.3 : Porosité à différentes échelles dans le béton et principales techniques d'investigation des milieux poreux (Baroghel-Bouny, 1994).

La structure poreuse de la pâte de ciment hydraté et du béton durci peut être caractérisée avec différents 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.

I.2.4. Etat de l'eau dans le béton

Dans un matériau cimentaire, l'eau peut se présenter sous différentes formes et elle est souvent responsable du transfert hydrique au sein du matériau. L'étude de ces formes a fait l'objet de nombreuses classifications. Nous retiendrons seulement la classification simplifiée suivante (Baroghel-Bouny, 1994) :

- L'eau chimiquement liée : définit encore comme eau de constitution, elle participe à la réaction d'hydratation pour donner principalement le gel de C-S-H.

- L'eau adsorbée : Il s'agit principalement des premières couches d'eau soumises au champ des forces superficielles au niveau des surfaces du réseau poreux. On distingue principalement deux types de fixation :
 - fixation par liaisons chimiques : c'est l'adsorption chimique,
 - fixation par liaisons intermoléculaires de Van Der Waals : c'est l'adsorption physique.

Le phénomène est réversible (désorption) car les interactions entre le fluide et le solide sont relativement faibles. Dans ce cas de configuration, on fait allusion aussi au séchage dans les cas des matériaux cimentaires.

- L'eau capillaire : Elle est présente dans les pores saturés et obéit aux lois de la capillarité. C'est la forme la plus mobile constituée de la phase condensée remplissant le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques. Elle constitue avec l'eau adsorbée la moins liée, l'eau évaporable.

I.3 AJOUT CIMENTAIRE

Les ajouts cimentaires sont de plus en plus utilisés en remplacement du ciment portland. En effet, lors de la production de ce dernier, de grandes quantités de CO₂ sont dégagées (1 kg de CO₂ émis par 1 kg de clinker produit) (Gartner, 2010).

Dans l'industrie cimentière, les ajouts issus des additions minérales et des co-produits industriels ont des propriétés liantes un peu comme le ciment Portland. En les valorisant, ils permettent d'une part de réduire l'impact écologique de manière considérable et peuvent d'autre part, apporter des modifications bénéfiques aux propriétés du matériau en matière de résistance et de durabilité dans un environnement sain ou agressif. Parmi ces additions, les pouzzolanes naturelles ont la capacité de réagir avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) libéré par les silicates de calcium pour former de nouveaux C-S-H. Cette réaction s'appelle réaction pouzzolanique et se schématise de la façon suivante:



Plusieurs chercheurs ont conclu que la réaction pouzzolanique apporte certaines modifications dans l'environnement chimique du béton et provoque un changement très important dans la structure physique de la pâte du ciment durci.

Aux niveaux des substitutions normalement utilisées, les changements majeurs portent essentiellement sur la diminution du rapport Ca/Si (environ 1.2 ou moins) dans la phase C-S-H puis sur la consommation de la portlandite (Kocaba, 2007).

En général, la chimie des ajouts cimentaires est caractérisée (à l'exception du calcaire fin) par une teneur en calcium inférieure à celle d'un ciment Portland (Fig. 1.4). Toutefois, la forte présence de silice dans ces ajouts cimentaires influe sur la quantité et le type d'hydrates formés. Par contre, les ajouts riches en alumine augmentent l'absorption de l'alumine en C-S-H et les quantités d'aluminate contenant les hydrates. Cette micro-structuration est significativement différente de celle formée dans la pâte d'un ciment Portland et par conséquent le volume, la porosité et enfin la durabilité de ces matériaux se trouvent différents aussi (Lothenbach et col., 2011).

Il est utile de rappeler que l'augmentation du volume de C-S-H peut entraîner la réduction du volume des pores capillaires ; tandis que le volume des pores du gel peut augmenter. En plus de l'affinage de la taille des pores, la diminution du volume initialement occupé par le CH consommé et rempli par le C-S-H peut conduire à une amélioration des propriétés mécaniques (Hooton, 1986) (Mehta et Monteiro, 2014) (Stefanovic et col., 2007), une amélioration de la résistance aux attaques des sulfates et la pénétration des chlorures des pâtes durcies (Hooton, 1986) (Mehta, 1986).

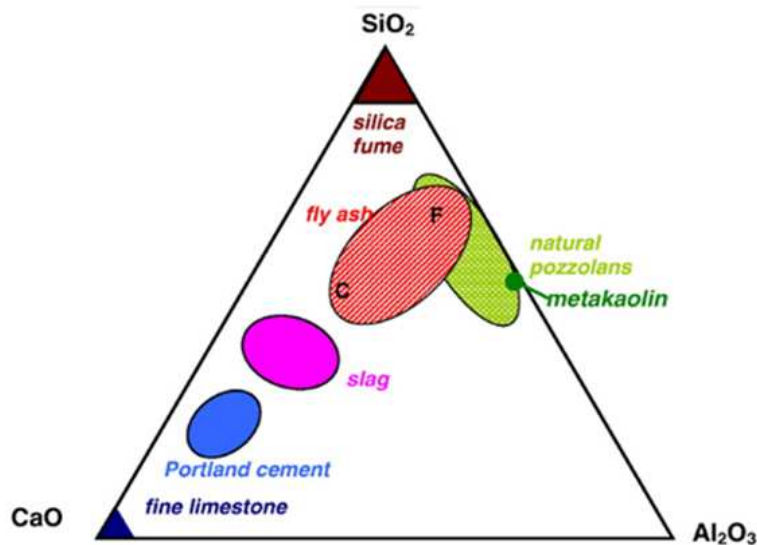


Figure I.4 : Diagramme des principales phases du ciment et de ses additions (Lothenbach et col., 2011).

La grande quantité de portlandite dans les pâtes de ciment peut provoquer une instabilité chimique du béton quand il est exposé à des milieux agressifs et à des températures élevées. Les études relatives au développement de la microstructure du béton aux ajouts ont montré une diminution de la taille des pores critiques (Diamond, 1999) (Zhang, 1998).

Cependant, l'effet de remplissage des ajouts cimentaires (inertes) peut également contribuer au jeune âge. Ce facteur a été étudié en montrant que la cinétique d'hydratation est dominée par l'effet de remplissage où les particules d'ajouts remplissent d'abord les vides entre les grains de ciment résultant de l'immobilisation de l'eau puis agissent comme sites de nucléation en favorisant l'augmentation des C-S-H, ce qui contribue à la diminution des pores de la pâte cimentaire (Gutteridge et Parrott, 1976) (Gutteridge et Dalziel, 1990). Par ailleurs, il a été indiqué pour les pâtes dont le pourcentage de remplacement du ciment est élevé, que la pâte hydratée génère une porosité élevée à un âge précoce avec souvent une réduction du taux de la chaleur d'hydratation (Mehta, 1986) (Taylor, 1997).

Enfin, les matériaux pouzzolaniques largement admis en tant qu'ingrédients valables pour un béton durable, ont fait l'objet d'une classification étendue aux matériaux inorganiques, naturels (la pouzzolane, le métakaolin,..) ou artificiels (la fumée de silice, les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau,..) (Lea, 2004).

On se limitera dans notre étude, à l'utilisation de la pouzzolane naturelle.

I.3.1 La pouzzolane naturelle

Il est généralement admis que l'échantillon de pouzzolane est chimiquement convenable avec une teneur totale $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ comme il a été recommandé par la norme ASTM C 618 (ACI 232, 1994). Elle peut être utilisée pour remplacer jusqu'à 40% de ciment Portland ordinaire, conformément aux exigences des normes NF EN 197-1 (NF EN 197-1, 2001) et ASTM C 595 (ASTM C 595, 2003).

Les phases riches en silice de la pouzzolane identifiée comme «active», sont capables de réagir avec la chaux, ainsi que les phases "inertes", insensibles ou peu sensibles à son action. Toutes les phases actives sont thermodynamiquement instables dans la mesure où la teneur en phase cristalline varie très sensiblement et la partie vitreuse a une composition variable (Massaza, 1993).

Ce matériau volcanique nécessite peu d'énergie de broyage, en apportant de nombreuses propriétés bénéfiques, comme la faible chaleur d'hydratation, la réduction de la porosité qui se traduit par un accroissement de la résistance finale, une faible perméabilité, une amélioration de la résistance aux sulfates et aux chlorures. Toutefois, ces propriétés sont étroitement contrôlées par les compositions minéralogique et chimique ainsi que leurs surfaces spécifiques.

Shannag et Yeginobali (Shannag et Yeginobali, 1995) en se basant sur des essais expérimentaux sur des pâtes, mortiers et bétons, ont montré que la substitution partielle du ciment à 25 et 35% respectivement par la pouzzolane, réduit la chaleur d'hydratation d'environ 9 et 17%, et améliore la résistance des pâtes; mais pour les mortiers et bétons, les résistances sont comparables après 28 et 90 jours à ceux d'un béton utilisant un ciment portland. Ils ont également montré que la finesse de mouture peut augmenter notablement les caractéristiques mécaniques jusqu'à 25% de substitution. En revanche, Colak (Colak, 2003) a travaillé sur des substitutions de 20, 30 et 40%. De bons résultats sont obtenus avec les mélanges de pâtes ayant un niveau inférieur à 30% de substitution. La porosité de ces pâtes est réduite, due à la contribution des réactions pouzzolaniques au processus de remplissage d'espaces avec les produits d'hydratation qui devient significative à un stade avancé d'hydratation, augmentant ainsi les caractéristiques de résistance et de durabilité. Aussi, la substitution à 20% fournit une résistance significative aux sulfates et reste considérablement inférieure à celui des pâtes de ciment Portland.

Plusieurs travaux de recherche ont été faits sur la pouzzolane naturelle en tant que matériau pouvant être incorporé dans le béton. La plupart des chercheurs reconnaissent que la pouzzolane naturelle réduit de façon significative la perméabilité d'une pâte de ciment. L'effet le plus connu est le raffinement de la structure poreuse qui augmente la performance en

terme de durabilité (Rodriguez et Uribe, 2002) (Khan et Alhozaimy, 2011) (Ramezani pour et Malhorta, 1995).

Selon Khan et Alhozaimy (Khan et Alhozaimy, 2011), l'incorporation de la pouzzolane naturelle (15, 20 et 25%) dans le béton a des effets négligeables sur les propriétés du béton frais, notamment la prise initiale, le temps de prise, et la perte d'affaissement. La porosité et la perméabilité aux chlorures du béton de pouzzolane naturelle a montré une meilleure performance par rapport à un béton ordinaire au-delà de 90 jours (Figures I.5 et I.6). Cela est dû au raffinement de la distribution de la taille des pores attribuable à la réactivité pouzzolanique montrant un changement de la phase cristalline en phase amorphe. Aussi, la cure à chaud (40°C) a développé en plus des résistances, une amélioration de la perméabilité aux chlorures pour tous les substituts de pouzzolane naturelle étudiée ; ce qui la rend bénéfique pour les régions chaudes.

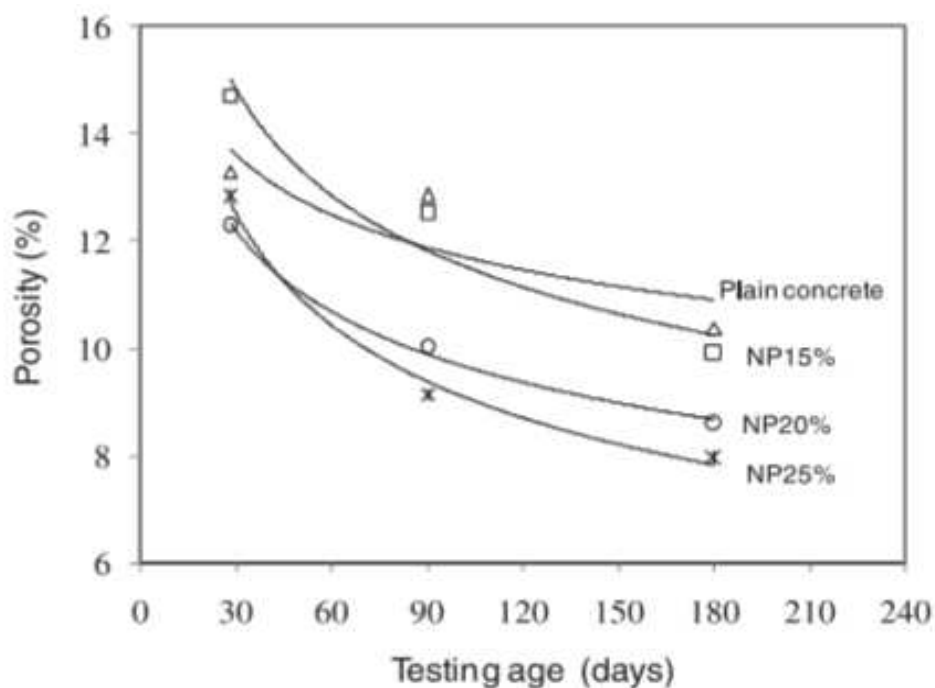


Figure I.5 : Porosité des bétons contenant de la pouzzolane naturelle (Khan et Alhozaimy, 2011)

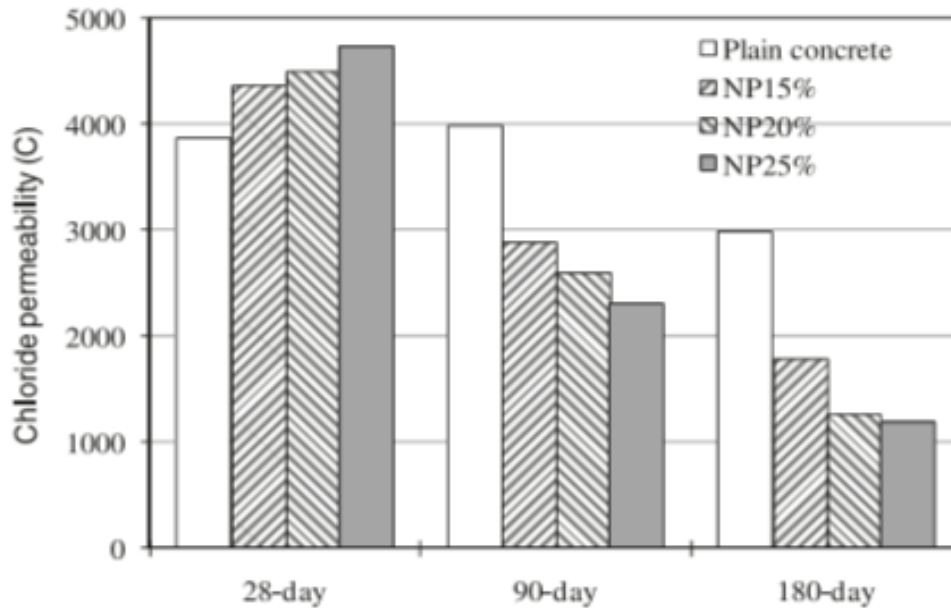


Figure I.6 : Perméabilité aux chlorures des bétons contenant de la pouzzolane naturelle (Khan et Alhozaimy, 2011)

1.3.2 Utilisation de la pouzzolane en Algérie

En proposant l'utilisation de la pouzzolane naturelle pour l'amélioration des propriétés de nos bétons, nous pensons contribuer à valoriser un matériau local ayant un faible impact environnemental. Aussi, son utilisation dans la formulation du béton peut être optimisée en minimisant d'une part la consommation des matériaux énergivores et pour d'autre part, augmenter sa durabilité. Ce qui constitue un enjeu économique et en même temps un défi scientifique.

Récemment dans les cimenteries de l'ouest Algérien (Béni-Saf, Saida et Zahana), La pouzzolane naturelle est incorporée de 6 à 20% dans la production du ciment portland. Les gisements de Béni-Saf détiennent les titres miniers de cette réserve géologique dépassant les 18 millions de tonnes de produit, avec une exploitation annuelle de plus de 400 mille tonnes. L'analyse chimique montre que cette pouzzolane naturelle contient plus de 46 % de silice et environ 10 % de chaux. Sa structure est vitreuse, la différence entre la silice et la chaux est d'environ 36 % ; supérieure à 34% selon (Dron et Brivot, 1977).

Au regard des travaux publiés à l'échelle nationale, sur l'incorporation de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf aux ciments locaux, les résultats de leurs comportements vis-à-vis des indicateurs de durabilité restent insuffisants. En effet, Houhou et Mezghiche (Houhou et mezghiche, 2002) ont montré en étudiant l'influence de la pouzzolane sur le comportement mécanique de la pâte de ciment, que la plus grande partie de l'évolution de la résistance

mécanique et par conséquent de l'effet pouzzolanique qui y est associé se produisait à partir de l'âge de 7 jours.

Chaid et col. (Chaid et col., 2004) ont étudié l'ajout de pouzzolane ultrafine dans le but d'obtenir des bétons à hautes performances. Il a obtenu à 28 jours des résistances à la compression des bétons, supérieures à 50 MPa en ajustant correctement la composition du béton à l'aide de super plastifiant.

Balhachemi (Belhachemi, 2005) a analysé l'influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique, en étudiant les pâtes cimentaires et les mortiers. Il a montré que l'augmentation de la finesse accélère le début et la fin de prise qui est caractérisée par une augmentation relative de la viscosité accompagnée d'une élévation de la chaleur d'hydratation. De plus, l'augmentation de la finesse engendre une augmentation de la résistance à la compression à 2, 7 et 28 jours jusqu'à une valeur optimale de la finesse qui est de l'ordre de $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour laquelle la résistance commence à diminuer en raison de la destruction de silicates bicalciques et tricalciques.

Aichouba et col. (Aichouba et col., 2005) ont affirmé en étudiant l'effet de la pouzzolane naturelle sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire, que la substitution du ciment par la pouzzolane de 10 à 30% engendre l'augmentation de la consistance normale, la diminution du temps de prise, la diminution des résistances mécaniques à jeune âge et une conservation de ces résistances à long terme (Figure 1.7).

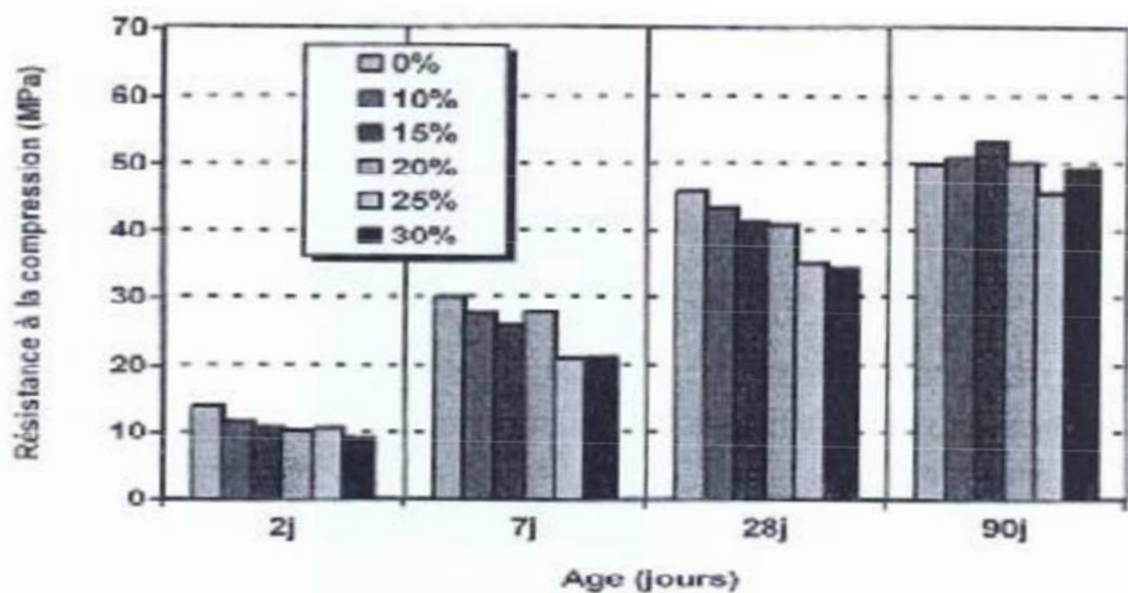


Figure 1.7 : Développement de la résistance à la compression de la pâte à base de ciment à la pouzzolane naturelle en fonction de l'âge (Aichouba et col., 2005)

Ghrici et col. (Ghrici et col., 2007), ont préconisé pour les travaux réalisés sur les mortiers et bétons dont le ciment est substitué à 10, 20 et 30% par de la pouzzolane naturelle que les résistances sont meilleures au-delà de 28 jours avec un taux de substitution d'environ 10%. Cependant, le remplacement partiel du ciment à 30% de pouzzolane naturelle présente une meilleure perméabilité aux ions chlorures pour un rapport E/L de 0,4. Aussi, une amélioration de la résistance aux tests de l'acide chlorhydrique (HCl) a été observée pour les pouzzolanes naturelles.

Kaïd et col. (Kaid et col., 2009) rapporte que la pouzzolane naturelle de Béni-Saf présente une activité relativement faible, ce qui fait que la portlandite Ca(OH)_2 produite par l'hydratation du ciment n'est pas consommée en totalité. Les résultats des indicateurs relatifs à la corrosion et les attaques acides ont montré qu'une augmentation de la teneur en pouzzolane, conduit à une plus grande résistance du béton.

Tout récemment Senhadji et col. (Senhadji et col., 2014), à partir de leurs travaux menés sur des bétons dont le ciment est substitué à 15, 20 et 25%, ont montré que la pouzzolane naturelle améliore généralement le comportement mécanique du béton à long terme avec un raffinement notable de sa microstructure, marqué par une réduction considérable du rayon du pore moyen, une augmentation du nombre des plus petits pores et la réduction des volumes des plus grands pores. Une performance supérieure de ces bétons à l'exposition aux acides, en particulier à l'acide sulfurique a été enregistrée.

On peut conclure au vu de cette synthèse bibliographique des travaux réalisés sur le plan national, que toute substitution du ciment par la pouzzolane naturelle est susceptible de modifier la composition des phases hydratées et la microstructure de la pâte. Il a été confirmé que les ciments pouzzolaniques présente une plus grande résistance face aux nombreuses attaques chimiques rendant ainsi les matériaux cimentaires plus durables. Parmi ces attaques, on s'intéresse dans ce travail à la diffusion des ions chlore et ses conséquences sur les bétons pouzzolaniques. Afin de bien comprendre le comportement du béton face à cet environnement agressif, nous décrivons dans les paragraphes suivants les effets des ions chlorures sur la durabilité des bétons.

I.4 DURABILITE DU BETON DANS UN ENVIRONNEMENT MARIN

I.4.1 Effets de l'eau de mer sur la durabilité des bétons

Les environnements marins des ouvrages construits en béton conventionnel sont parmi les milieux naturels les plus agressifs vis-à-vis des matériaux cimentaires. En effet, les ions chlorures contenus dans l'eau de mer pénètrent dans le béton par diffusion ou par capillarité lors de phénomènes tels que les marées. La présence de ces ions agressifs dans la solution interstitielle du béton, peut conduire à la formation de précipités, la dissolution ou la modification de la structure de certaines phases, au sein de la matrice cimentaire (Duval, 1992). De plus, s'ils atteignent une certaine concentration limite, ils peuvent altérer la protection des aciers assurée par le béton, en provoquant la corrosion par piqûres à la suite de la réaction entre les ions chlorures et l'acier. Ce qui engendre par conséquence l'éclatement du béton d'enrobage et une instabilité de l'ouvrage en béton armé.

Cependant, les conditions environnementales (immersion totale, marnage, de l'humidité et l'ensoleillement, aspersion, embruns, agressions du vent), les agressions chimiques (les chlorures, les sulfates, les carbonates, les acides), et les impacts physico-mécaniques (gel, vagues), peuvent affecter la durabilité du béton exposé à l'eau de mer, en contribuant en pratique à des mécanismes de dégradations sévères qui peuvent agir simultanément avec des effets synergétiques comme l'illustre la figure I.8 (Mehta, 1986).

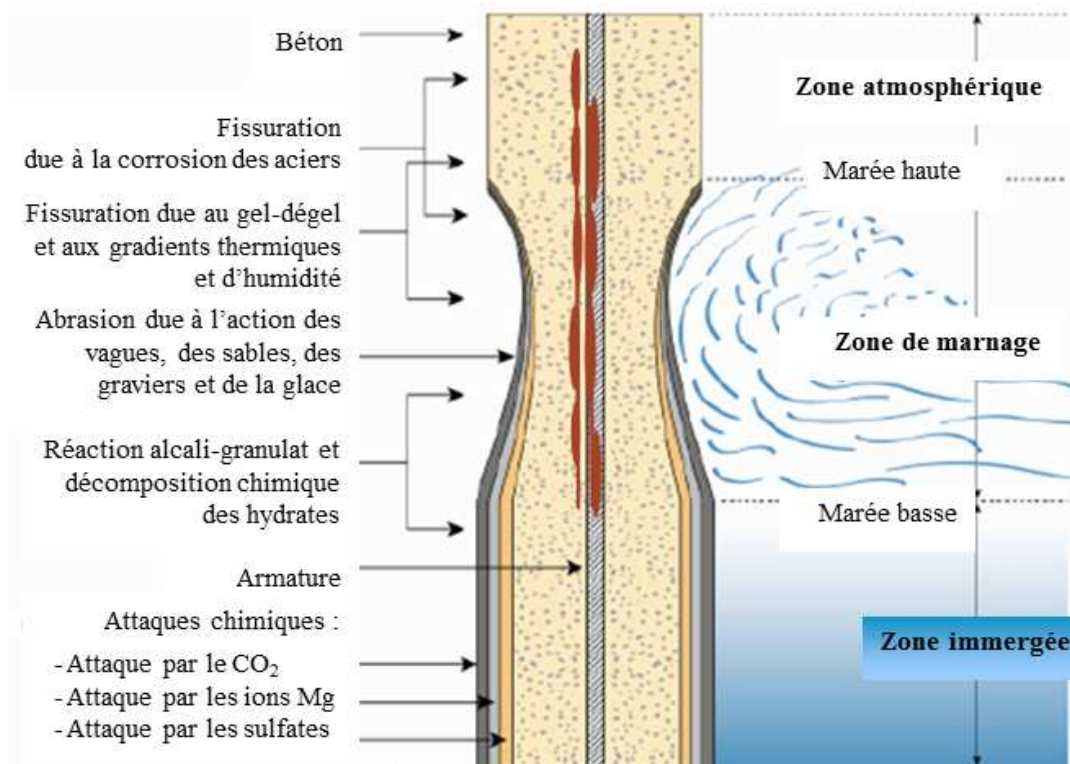


Figure I.8 : Processus de dégradation des bétons par l'eau de mer (Mehta, 1986).

I.4.2 Mécanismes de pénétration des chlorures

Dans les zones immergées, l'agressivité de l'eau de mer est essentiellement de nature chimique et les ions chlore diffusent dans l'ouvrage sous gradient de concentration, de la surface contenant des chlorures en grande quantité vers le cœur du matériau (Neville, 2000). Une évolution importante de la microstructure de la pâte de ciment peut être observée notamment avec la formation de nouveaux composés expansifs tels que le trisulfoaluminate de calcium ou l'ettringite qui peuvent éventuellement causer des gonflements et de la fissuration à l'intérieur de la structure en béton (Regourd et col., 1980). Par contre, dans ces zones, où le béton est constamment saturé, les risques de corrosion des aciers sont limités du fait du très faible coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau.

En zone de marnage, les chlorures peuvent pénétrer par absorption capillaire et migrer avec la phase liquide par convection dans la zone concernée par les cycles (Saetta et col., 1993) (Wang, 2012). En outre, le problème est plus complexe en raison des actions physiques qui viennent se superposer aux processus chimiques : l'action mécanique des vagues, la marée, les cycles d'humidification/séchage, les variations de température journalières et saisonnières, dissolution/recristallisation de sels (chlorure de sodium), etc. s'ajoutent aux problèmes d'ordre chimique. Les risques de corrosion des aciers sont également les plus importants dans ces zones.

Dans les zones aériennes, le béton est exposé aux embruns marins et les chlorures sont absorbés par capillarité (gradient de pression) au sein du béton (Gjorv, 2009), mais moins rapidement que dans la zone de marnage. Cette zone aérienne n'est pas sollicitée mécaniquement par les vagues* ; mais les variations thermo-hydriques sont influentes dans cette zone (Ben Fraj, 2009).

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse particulièrement aux dégradations de type chimique. Les essais de laboratoire concernent les bétons saturés uniquement, quant aux essais in situ, les bétons saturés et partiellement saturés correspondant aux différentes zones sus-indiquées, sont considérés.

I.4.3 Théorie de base de la corrosion des aciers, induite par les chlorures

La corrosion induite par les chlorures est l'une des principales causes de la détérioration du béton armé qui peut être un problème de durabilité important surtout dans les façades maritimes (Sørensen et Maahn, 1982) (Popovics et col., 1983). Avant toute attaque par les

chlorures, l'alcalinité de la solution interstitielle du béton ($\text{pH} \approx 13$) offre un environnement passif protégeant les barres d'acier par une mince couche d'oxydes et d'hydroxydes (Rosenberg et Andrade, 1989).

Néanmoins, cette protection n'est plus assurée à partir d'une concentration critique en Cl^- qui est généralement reliée à la valeur du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ comprise entre 0,6 et 1 comme le définit certains auteurs (Hausmann, 1967) (Kayyali et Haque, 1995) (Raharinaivo et col., 1998). Cette concentration peut aussi être exprimée en pourcentage de masse du liant (0,4%) ou en pourcentage de la masse totale de béton (entre 0,04 et 0,1%) (Ollivier et Vichot, 2008) (ACI 222, 2003). D'autres auteurs estiment cette valeur entre 0.25 et 0.6% de chlorures par masse de liant (Alonso et col., 2000). On rappelle que la concentration limite en chlorures donnée par plusieurs auteurs varie de 0.4 à 1 % prise par rapport à la masse du liant, et de 0.05 à 0.2 % par rapport à la masse d'un béton sec (Alonso et col., 2000) (NF EN 206-1, 2005) (Cetmef, 2008) (Bertolini et col., 2014). Ainsi, les tableaux I.2 et I.3 résument à titre indicatif les concentrations critiques tirées de différents codes.

Tableau I.2 : Concentration critique des chlorures selon certains codes

Code	Quantité totale de chlorures (% par masse du liant)
Eurocode 2 (EN 1992-1-1, 2007)	0.2 – 0.4 Béton Armé 0.1 – 0.2 Béton Précontraint
ACI 222 (ACI 222, 2003)	0.2
BS8110 (BS8110, 1997)	0.4

Tableau I.3 : Teneur critique en chlorures infiltrés par rapport à la masse de ciment et de béton dans un béton courant non carbonaté – les chlorures ont pénétré dans le béton durci (NBN ENV 13670-1, 2000).

% Cl^- infiltré par rapport à la masse de ciment	% Cl^- infiltré par rapport à la masse de béton	Risque de corrosion
< 0,4	< 0,05	faible
0,4 - 1,0	0,05 – 0,125	moyen
> 1,0	> 0,125	élevé

On rappelle que quatre classes de chlorures sont définies dans la norme NF EN 206-1 (0,20, 0,40, 0,65 et 1,0). Ce rapport correspond à la teneur maximale en ions Cl^- rapportée à la masse de ciment.

Généralement, l'état passif peut être détruit par la présence d'ions Cl^- dans le béton sur les surfaces d'aciers présentant des défauts, ce qui peut facilement conduire à l'apparition de piqures qui deviennent de petites anodes formant des piles électrochimiques de corrosion activée davantage par la présence d'humidité (H_2O) et d'oxygène (O_2) (Tahlaiti, 2010). La figure I.9 présente schématiquement le mécanisme de corrosion des aciers dans le béton en présence de chlorures (Duval, 1992) (Baroghel-Bouny et col., 2008).

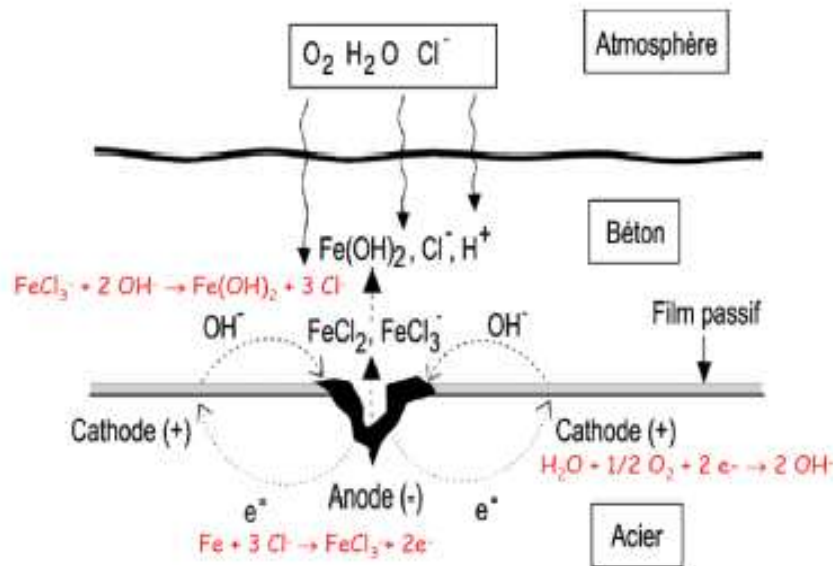


Figure I.9 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures dans le béton armé (Duval, 1992).

Selon Tutti (Tutti 1982), l'évolution de la corrosion des armatures en acier s'effectue en deux étapes successives (Figure I.10). Une phase d'amorçage (dite parfois d'initiation) durant laquelle se produit la dépassivation progressive de l'acier engendré par l'altération lente du béton avec une baisse du pH accompagnée par la pénétration des chlorures, sans aucune constatation visible à l'échelle macroscopique. Suivi d'une deuxième phase de propagation de la corrosion conduisant à la formation de la rouille produite par des réactions d'oxydation à la surface du métal. La formation des produits d'oxydation provoque un gonflement qui finit par provoquer la fissuration de l'enrobage où les dégradations du matériau deviennent plus visibles (Mehta et Monteiro, 2014). Cette phase est généralement assimilée à l'altération de la capacité fonctionnelle de l'ouvrage.

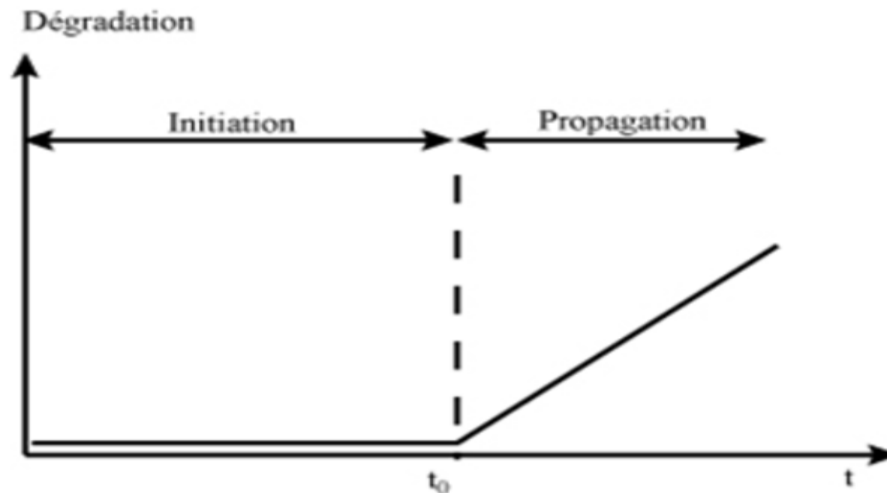


Figure I.10 : Schéma de la cinétique de corrosion d'un ouvrage (Tutti, 1982)

Le modèle de Tutti est largement utilisé dans la modélisation de la durée de vie réelle d'une structure en adoptant une approche basée sur l'estimation de la fin de la phase d'initiation t_0 . Cette durée est primordiale pour la conservation des armatures ; mais reste difficile à déterminer. Généralement, les ouvrages doivent être conçus pour retarder ou empêcher au maximum la dépassivation des aciers.

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

I.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, il a été montré que les matériaux cimentaires sont des matériaux composites hétérogènes dont la microstructure présente un réseau poreux. Ce dernier permet la pénétration d'agents extérieurs agressifs vers le cœur du matériau. Toutefois, au vu des nombreux travaux de recherche tirés de la littérature, il ressort que l'ajout de la pouzzolane peut jouer un rôle crucial dans l'amélioration des performances du béton.

Aussi, on s'est intéressé à la durabilité des bétons armés en environnement marin, et il a été montré que la présence des chlorures engendre un processus de diffusion dont le transfert des ions dans la solution interstitielle du béton à une quantité suffisante, peuvent détruire la

passivité des aciers et amorcer leur corrosion menant ainsi progressivement à la formation de fissures du béton d'enrobage et in fini à son éclatement.

Afin de mieux comprendre le processus phénoménologique, le chapitre qui suit explique les différents mécanismes de transfert d'ions chlorures, en se basant sur l'aspect théorique des lois régissant les phénomènes de transport dans les bétons, en tenant compte de certains paramètres environnementaux qui peuvent influencer la pénétration des chlorures.

CHAPITRE II

PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES

CHAPITRE II : PHENOMENE DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES

II.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, on a vu que le transfert par diffusion des chlorures dans les matériaux cimentaires (simulant les ouvrages en béton armé immergés dans l'eau de mer) affecte leur durée de vie. Etudier alors au laboratoire la pénétration des chlorures dans les bétons se résume à analyser leur mobilité et leur interactivité avec la matrice cimentaire. A cet effet, on définit d'une part le coefficient de diffusion des chlorures qui caractérise leur mobilité, comme étant une propriété de transport déterminante du taux d'entrée des chlorures au sein du béton, et, on quantifie d'autre part, la fixation physico-chimique des chlorures par les isothermes de fixation ou d'interactions des chlorures avec la matrice cimentaire. Ces deux mécanismes de base sont toutefois complexes, sans pour autant rajouter l'effet de la température, facteur qui a une influence directe sur la cinétique du transport ionique dans le béton, composante essentielle des structures et par conséquent sur l'estimation de leur durée de service.

En vue de faire un état des lieux sur les phénomènes de transport, il est utile donc de rappeler succinctement les mécanismes réactionnels entre les hydrates du béton et les chlorures. On aborde ensuite les types de transport des ions chlorures dans les bétons ainsi que les facteurs qui peuvent influencer leurs pénétrations que ce soit au laboratoire ou sur site.

II.2 LA PENETRATION DES CHLORURES ET LEURS INTERACTIONS DANS LES BETONS

Il est bien connu maintenant que lorsque les ions chlorures pénètrent dans le béton, ils sont soit dissous dans la solution des pores en chlorures libres, soit ils interagissent chimiquement et physiquement avec les hydrates du ciment pour donner des chlorures liés (Fig. II.1).

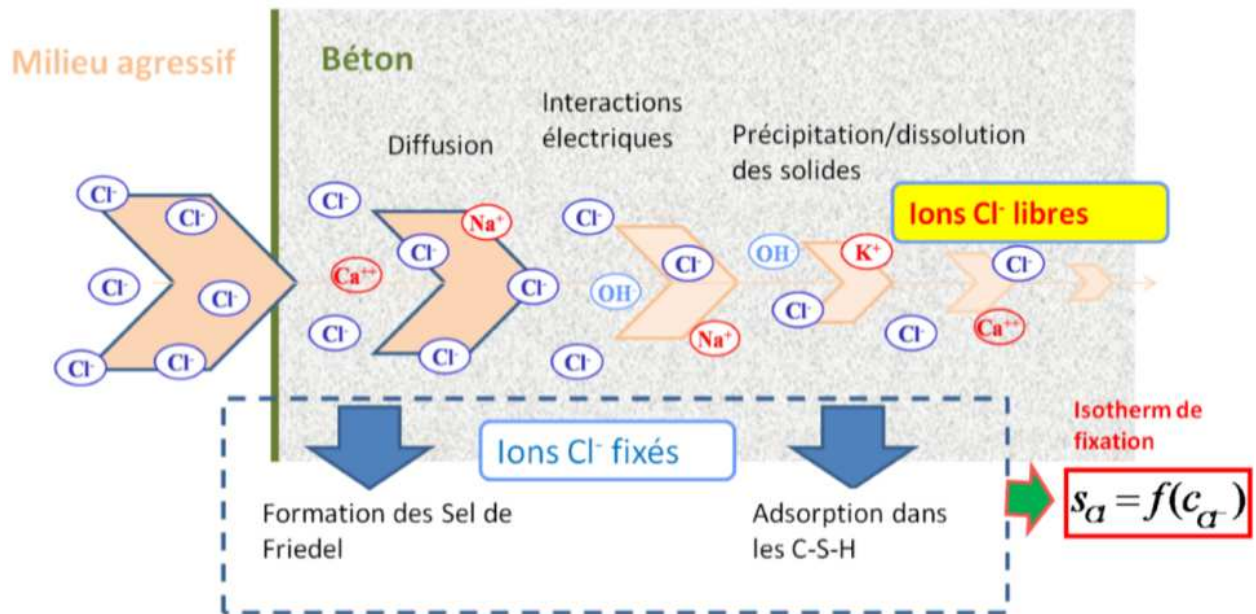


Figure II.1 : Schématisation de la pénétration des ions chlorure dans un béton (Wang, 2012).

Généralement, la liaison chimique ou chimisorption résulte de la réaction entre les ions chlorures et les composés aluminates (C_3A et C_4AF) de la matrice cimentaire du béton ainsi que leurs produits d'hydratation pour former une phase solide complexe à base de chlorure connu sous le nom de sel de Friedel (Arya et col., 1990). Physiquement, la liaison est associée essentiellement aux forces électrostatiques qui maintiennent des ions chlorures à la surface du gel C-S-H (Tang et Nilsson, 1993). A priori, quel que soit l'origine physico-chimique des interactions citées précédemment, la cinétique de fixation semble être, quant à elle, très rapide devant les processus de diffusion, et peut affecter la durabilité du béton (Mangat et Molloy, 1994).

En milieu non saturé, il a été observé par certains chercheurs (Scherer, 1999), (Benavente et col., 2004), et (Espinosa et col., 2008) l'existence de chlorures cristallisés qui sont dues essentiellement à la remontée capillaire, l'évaporation d'eau, le cycle humidification-séchage et l'hydratation du ciment, ce qui entraîne d'une part une pression sur la structure poreuse due à l'augmentation du volume total de la solution et les cristaux de sel produits par rapport au volume de la solution sursaturée avant la cristallisation, et conduit d'autre part à l'augmentation du volume du sel due à l'hydratation.

II.2.1 Interactivité et fixation des chlorures dans les matériaux cimentaires

Nilsson et col. (Nilsson et col., 1994) ont souligné que la concentration en chlorures libres dans la solution des pores est fonction non seulement des caractéristiques de diffusion de la matrice cimentaire, mais aussi de sa capacité à fixer des chlorures.

Neville (Neville, 2000) et Arya et col. (Arya et col., 1990) ont rapporté que la pâte cimentaire est capable de fixer entre 28% et 71% de la quantité des chlorures totaux dans le béton, en fonction du type de ciment, du rapport eau/ciment (E/C), etc. La surface offerte par les pores et la nature des hydrates sont généralement deux paramètres principaux qui peuvent conditionner la surface de contact offerte à la fixation physique des chlorures. Les C-S-H (produits de l'hydratation de C_3S , C_2S et des réactions pouzzolaniques), les C-A-H et C-A-F-H (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). Ce phénomène est décrit comme étant une substitution ionique dans la structure du gel. Certains chercheurs affirment également que plus de 40% des chlorures sont adsorbés dans le gel C-S-H (Beaudoin et col., 1990).

Il a été montré que la fixation chimique des ions chlore dépend des caractéristiques du liant utilisé, étant donné que certains remplacement du ciment par les additions (cendres volantes, laitiers, ...) affecte la proportion des composants d'aluminate C_3A et d'alumino-ferrite C_4AF présents dans la matière liante (Arya et col., 1990) (Dhir et col., 1996). Certains auteurs (Larsen, 1998) (Sumranwanich et Tangtermsirikul, 2004) ont avancés que les matériaux cimentaires ayant le plus grand pourcentage de C_3A et C_4AF conduit à une fixation plus importante des chlorures. Baroghel-Bouny (Baroghel-Bouny, 1994) a montré que même avec des matériaux contenant très peu de C_3A et C_4AF , la proportion de chlorures fixés était assez importante.

Il est clair que les chlorures fixés modifient la microstructure et la porosité d'un béton, ils sont généralement considérés comme bénéfiques pour la durabilité du béton armé car l'élimination d'une partie des chlorures du flux de diffusion réduit à la fois la cinétique avec laquelle se déplacent les ions chlores et la concentration en chlorure libre (seuil) au voisinage des armatures (Martin-Perez et col., 2000) (Yuan et col., 2009). Ce phénomène est encore mieux explicité dans une récente publication (Al kailani et col., 2015).

II.2.2 Isothermes d'interactions

Tout d'abord, il faut rappeler que dans un matériau cimentaire, la concentration totale en chlorures ($C_{Cl^-}^{\text{Total}}$ en [mol/kg de matériau]) peut être exprimée par la somme de la concentration des chlorures liés (C_{mB, Cl^-} en [mol/kg de matériau]) dans les phases solides et la concentration des chlorures libres dans la solution interstitielle (C_{Cl^-} en [mol/m³ de solution]) selon l'équation II.1 (Andrade, 1993) :

$$C_{Cl^-,Total} = (1-p)\rho_s C_{mB,Cl^-} + pC_{Cl^-} \dots\dots\dots (II.1)$$

Où p est la porosité, ρ_s est la masse volumique du solide,

Les interactions sont souvent décrites par un isotherme d'interaction qui exprime la quantité d'ions chlorure fixée à l'équilibre sur le solide en fonction de la quantité d'ions chlorure en solution (Figure II.2). 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 substitution ionique dans la matrice, de réactions chimiques et d'échanges ioniques à la surface des C-S-H (Quang, 2007).

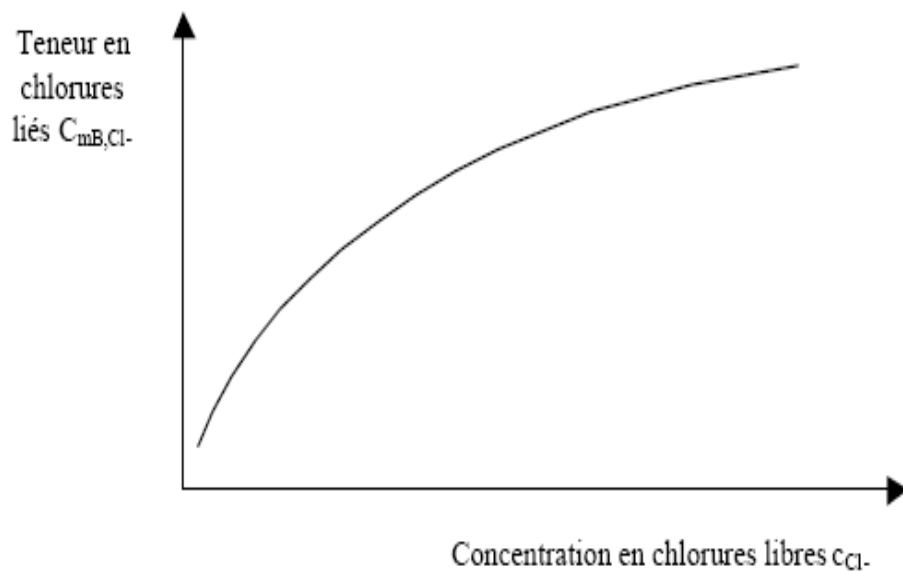


Figure II.2 : Schéma d'un isotherme d'interaction des chlorures reliant la concentration en chlorures liés C_{mB,Cl^-} à la teneur en chlorures libres C_{Cl^-} (Tang et Nilsson, 1993).

II.2.2.1 Méthode de détermination des interactions

D'un point de vue expérimental, la détermination de l'isotherme d'interaction peut se faire de plusieurs façons, les plus connues sont la méthode dite des équilibres et la méthode des profils (Arliquie et Hornain, 2007).

La première consiste à mesurer la quantité d'ions chlorure fixée par des broyats issus de béton concassé (entre 0 et 2,5 mm) et immergés dans des solutions de chlorures de diverses concentrations connues (Tang et Nilsson, 1993). A l'obtention de l'équilibre chimique, en prenant comme hypothèse que la diminution de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion est seulement le résultat de l'interaction chlorures/matrice, le

dosage des solutions permet de connaître la nouvelle concentration et d'en déduire par différence la concentration en chlorures fixés.

L'autre méthode dite des profils, consiste d'abord à mettre en contact des matériaux cimentaires avec des solutions chlorhydriques soit en immersion, en diffusion naturelle, ou encore en migration sous champ électrique. Ensuite, une procédure de grignotage est entamée pour déterminer par attaque à l'acide nitrique les profils en chlorures totaux, et par une attaque à l'eau celui en chlorures libres selon la procédure du LCPC (Baroghel-Bouny et col., 2002).

La quantité de chlorures fixée est alors la différence entre les profils de chlorures totaux et libres. L'isotherme de fixation peut alors être tracée. Cette méthode s'apparente à une méthode dynamique de détermination de l'isotherme de fixation. Elle fait cependant l'hypothèse d'un équilibre local entre la matrice et les chlorures libres en tout point du matériau.

II.2.2.2 Modélisation des isothermes d'interaction

Du point de vue mathématique, les interactions ions-matrice sont souvent modélisées en calibrant les courbes de l'isotherme d'interaction selon deux approches de type non linéaire, à savoir les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

➤ L'isotherme de Freundlich :

$$C_{mB,Cl^-} = \alpha C_{Cl^-}^\beta \quad (II-2)$$

où α et β sont des coefficients empiriques

➤ L'isotherme de Langmuir :

$$C_{mB,Cl^-} = C_{ma} \frac{\chi c_{Cl^-}}{1 + \chi c_{Cl^-}} \quad (II-3)$$

Où α, β, χ et C_{ma} sont des coefficients empiriques déterminés par calage des résultats expérimentaux.

Ces relations sont utilisées en ajustant les paramètres empiriques de façon à obtenir la meilleure adéquation entre les isothermes expérimentales et l'expression mathématique retenue. Tang et Nilsson (Tang et Nilsson, 1993) indiquent que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m^{-3} et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations inférieures à 50 mol.m^{-3} . Pour Bigas (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 hautes concentrations ($>560 \text{ mol.m}^{-3}$).

Les interactions des chlorures avec la matrice cimentaire étant non linéaires, c'est la relation de Freundlich qui est souvent utilisée pour décrire ces isothermes, car elle permet d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales (Tang et Nilsson, 1993) (Quang, 2007). Par ailleurs, certains auteurs considèrent également que l'isotherme est linéaire et ce pour des raisons de simplifications (Saetta et col., 1993) (Bigas, 1994). D'autres chercheurs ont mis en évidence des isothermes à base de la théorie de la double couche parfois en tenant en compte même de la fixation des chlorures par formation des sels de Friedel (Zhang et Gjorv, 1995) (Amiri et col., 2001) (Cheewaket et col., 2010).

II.3 LE TRANSPORT DES IONS CHLORURES DANS LE BETON

Comme il a été évoqué précédemment (§ I.4.2), le processus de dégradation d'un béton en façade maritime est fortement influencée par les conditions d'expositions, qui à leur tour ont une influence sur les processus de transport. Le transport des ions chlorure dans le réseau poreux du béton se fait par divers processus tels que l'absorption capillaire, la diffusion voire la convection quand l'ouvrage est partiellement saturé dont la diffusion serait couplée au transfert d'humidité.

Ces mécanismes de transport vont être énumérés dans les paragraphes qui suivent tout en présentant les lois mathématiques régissant les mouvements des chlorures dans le béton. Aussi, les techniques de mesure du coefficient de diffusion sont brièvement explicitées.

II.3.1 Transport dans un milieu saturé

II.3.1.1 Diffusion des chlorures dans le béton

La diffusion résulte de l'agitation aléatoire d'espèces soumises à un gradient de potentiel chimique engendrant un transfert de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée (gradient de concentration). En supposant que le béton est un milieu homogène, la diffusion des chlorures dans le béton peut être exprimée par les lois classiques de Fick (Cranck, 1975).

Il existe deux types de diffusions : diffusion stationnaire (ou régime permanent) et la diffusion non stationnaire (régime transitoire). Cependant, il faut rappeler que deux hypothèses sont prises en compte, la solution des pores est idéale (infiniment diluée) et les espèces chimiques sont considérées comme des particules électriquement neutres.

II.3.1.1.1 Diffusion en régime stationnaire

Le traitement du cas de la diffusion en régime stationnaire se fait quand le flux traversant le milieu poreux devient constant, et sans aucune modification de la concentration en fonction du temps. Le transfert est considéré non réactif et l'équation qui régit le mouvement s'écrit selon la première loi de Fick ; éq. (II.4):

$$J_{e,x} = -D_e \times \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots (II.4)$$

Où :

$J_{e,x}$: est le flux effectif qui représente le taux de transfert de chlorures qui traverse le matériau par unité de temps et par unité de surface dans la direction x (en m).

D_e : est le coefficient de diffusion effectif (en m²/s).

C : est la concentration des ions chlorures (en mol/m³), après que l'état d'équilibre a été atteint indépendamment du temps.

C'est donc le gradient de concentration qui est le moteur de la diffusion, le signe négatif indique que le flux se dirige dans la direction des faibles concentrations. Lorsque le béton est saturé comme dans des conditions d'immersion totale, la diffusion naturelle est le seul mécanisme qui régit le transport des chlorures. On note que ce phénomène peut prendre plusieurs mois dans un essai de diffusion naturelle au sein d'un béton ordinaire.

Mesure du coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif en régime stationnaire D_e peut alors être obtenu à partir de l'équation (II.4) et s'exprime par la relation (II.5) :

$$D_e = -\frac{J_e}{\frac{\partial c}{\partial x}} \dots\dots\dots (II.5)$$

Pour sa détermination, souvent un essai de diffusion naturelle (Fig. II.3) est utilisé notamment à cause de sa simplicité de mise en œuvre (Bigas, 1994) (Arsenault, 1999).

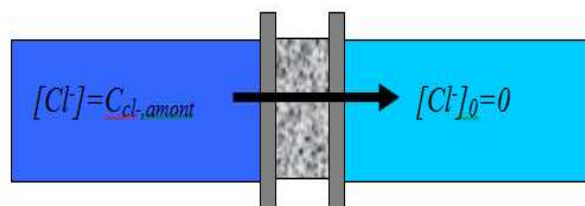


Figure II.3 : Schéma d'une cellule de diffusion.

Le principe consiste à placer une éprouvette saturée entre deux compartiments remplis pour l'un, d'une solution chlorée (compartiment amont), obtenue par ajout de NaCl ou de KCl. pour l'autre, d'une solution dépourvue de chlorures (compartiment aval). Le gradient de concentration ainsi réalisé conduit alors à la diffusion des chlorures à travers l'échantillon du compartiment amont vers le compartiment aval.

Les solutions employées sont généralement basiques pour simuler la solution interstitielle des pores des matériaux cimentaires. Elles sont composées soit de chaux (Ca(OH)₂), soit d'un mélange de soude (NaOH) et de potasse (KOH) afin d'éviter que le matériau ne subisse des évolutions micro-structurelles notables pendant la durée de l'essai.

En maintenant la concentration amont constante, un renouvellement régulier de la solution en aval nous permet de mesurer au cours du temps, le flux des chlorures ayant traversé l'échantillon. Pour mesurer la concentration de la solution en aval, la technique la plus répandue est la titration potentiométrique au nitrate d'argent.

Les mesures sont effectuées jusqu'à l'observation du régime permanent. Le gradient de concentration devient alors constant dans le liquide interstitiel. Alors le flux effectif est calculé par la relation II.6 :

$$J_e = \frac{\Delta Q_{Cl^-,aval}}{S \Delta t} \dots\dots\dots (II-6)$$

Où J_e est le flux de chlorures, $Q_{Cl^-,aval}$ est la quantité cumulée de chlorures ayant diffusé à l'aval, t le temps et S la section de l'échantillon testé.

Le tracé de la quantité cumulée de chlorures ayant diffusée à l'aval dans le système de

coordonnées $\left\{ t \frac{Q_{Cl^-,aval} L}{C_{Cl^-,amont} S} \right\}$, (Figure II.4) permet alors, connaissant la pente de la droite

pendant le régime stationnaire, de calculer le coefficient de diffusion effectif D_e par la relation (II.7) :

$$D_e = \frac{L}{C_{Cl^-,amont}} \cdot J_e = \frac{L}{C_{Cl^-,amont}} \cdot \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \cdot \Delta t} \dots\dots\dots (II-7)$$

Avec L l'épaisseur de l'échantillon. Ce coefficient traduit la quantité d'ions chlore traversant la section apparente du matériau pendant un intervalle de temps donné.

Le temps passé, avant d'atteindre le régime permanent, appelé temps de retard T_r est évalué par la relation (II.8) :

$$T_r = \frac{\alpha L^2}{6D_e} \dots\dots\dots (II.8)$$

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

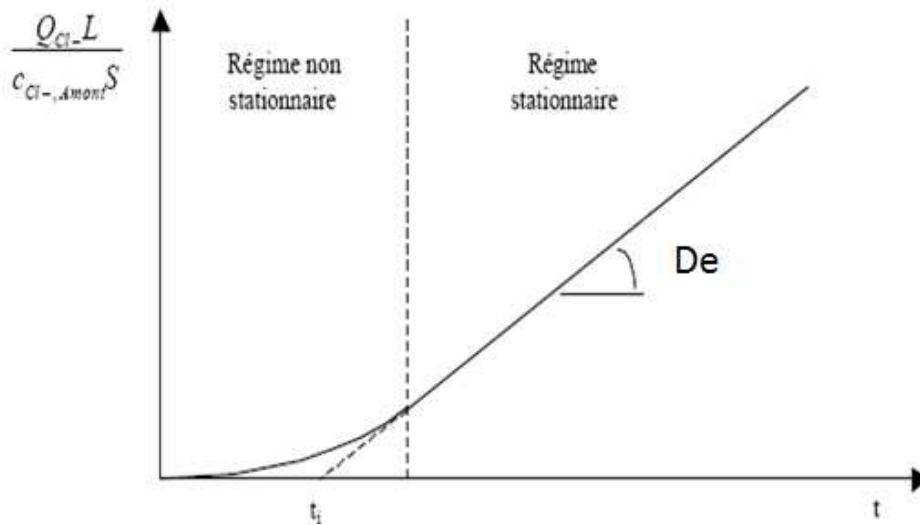


Figure II.4 : Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps.

II.3.1.1.2 Diffusion en régime non stationnaire

Dans le cas de la diffusion en régime non stationnaire, la répartition de l'espèce diffusante dans l'échantillon est obtenue en considérant la conservation de la quantité de matière dans un volume infinitésimal (Nugue, 2002). Le gradient de concentration dans le matériau change avec le temps, et en considérant le cas de phénomènes de diffusion unidirectionnels, l'équation qui décrit ce processus est connue sous le nom de la seconde loi de Fick (II.9).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_a \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (II.9)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent (en m^2/s), C représente la concentration de l'espèce diffusante par unité de volume du matériau (mol/m^3), t le temps (s), et dC/dx est le gradient de concentration ($mol/m /s$).

L'équation (II.9) suppose que la diffusivité ne change pas avec le temps (coefficient de diffusion constant), et que les échantillons testés se rapprochent d'un milieu semi-infini. Cette équation est résolue en supposant les conditions aux limites suivantes :

- Condition initiale : en tout point x ($x > 0$, et $t = 0$), la concentration initiale est nulle $C = 0$,
- Condition à $x = 0$, $t > 0$, la concentration à la surface (C_s) restera constante $C_s = C_0$,

En réalité, la concentration C_s augmente avec le temps jusqu'à ce qu'elle atteigne un équilibre avec la solution (ou continue à augmenter si elle est soumise à des cycles d'humidification-séchage). Généralement, un profil de concentration $c(x,t)$ est obtenu, sa détermination passe par l'intégration de la 2^{ème} loi de Fick, en utilisant la transformée de Laplace. Cette dernière s'écrit sous la forme suivante (Cranck, 1975) :

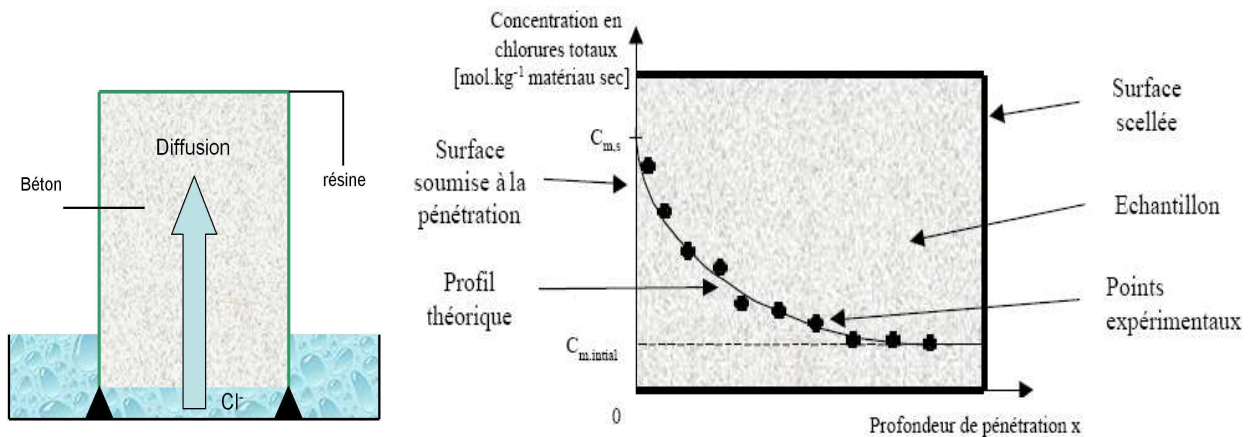
$$C(x,t) = C_0 + (C_s - c_0) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right) \dots\dots\dots (II-10)$$

Où : erf est la fonction d'erreur de Gauss, C_0 est la concentration initiale des chlorures dans le béton; C_s est la concentration en chlorures à la surface du béton exposée; et D_a est le coefficient de diffusion apparent des chlorures.

L'équation (II.10) représente la variation de la concentration en chlorure au cours du temps t et à une profondeur x . Elle permet donc de décrire la pénétration des chlorures dans le béton, et par conséquent de prédire le temps d'amorçage de la corrosion (Khitab, 2005).

➤ **Mesure du coefficient de diffusion apparent**

La procédure d'évaluation de ce coefficient est déterminée classiquement par la mesure du flux des chlorures passant du compartiment amont au compartiment aval au moyen d'une cellule de diffusion (Francy, 1998) ou à partir d'un profil de concentration des chlorures en utilisant un essai d'immersion (Deby, 2008). Seul l'essai d'immersion est développé dans cette section car il représente l'intérêt d'être proche des conditions réelles d'ouvrages mis en contact avec des agents diffusants. L'essai d'immersion est réalisé à partir d'un échantillon de béton prismatique ou cylindrique préalablement saturé pour éviter des phénomènes de succion capillaire. Les faces de l'échantillon sont imperméabilisées à l'aide de résines époxy sauf celle devant être exposée à la pénétration des chlorures. La surface libre de l'échantillon est plongée dans la solution contenant l'espèce diffusante i (voir figure II.5a).



a) Principe de l'essai d'immersion. b) Profils de concentration théorique et expérimental.

Figure II.5 : Essai d'immersion

Les conditions expérimentales de cet essai peuvent être assez différentes selon la méthode considérée. Ainsi, la méthode NT Build 443 (NT Build 443, 1995) préconise l'utilisation d'une solution de NaCl à 165 g.l^{-1} pour une durée d'essai de 35 jours à 23°C (Sorensen, 1994) ; tandis que l'essai standardisé AASHTO T259-80 (AASHTO, 1980) préconise l'utilisation d'une solution contenant 3 % de NaCl pour une durée d'essai de 90 jours. A l'issue des échéances d'essai, l'échantillon est grignoté perpendiculairement à la surface d'exposition. La teneur du diffusant total y est alors mesurée à différentes profondeurs de pénétration afin de tracer le profil de concentration expérimental dans l'échantillon (Figure II.5b). Ensuite, le profil théorique est ajusté au profil expérimental, ce qui permet de déterminer à partir de la relation (II.10) le coefficient de diffusion apparent en régime transitoire noté D_a et une concentration à la surface notée C_s . Cela suppose que la concentration de surface et le temps d'exposition sont connus (Nilsson et col., 1996).

Du fait que l'équation (II.10) est une solution de la seconde loi de Fick qui caractérise un transfert non réactif, le coefficient de diffusion D_a doit être préférentiellement déterminé à partir des concentrations en ions chlore libres. Le calcul à partir des chlorures totaux ne doit être fait que dans le cas où la concentration en chlorures libres n'a pu être déterminée (Henry et col., 2000).

II.3.1.2 Migration

La migration est définie comme étant le transport d'ions sous l'influence d'un champ électrique. Le moteur principal du déplacement des ions chlorures dans le réseau poreux du matériau est gouverné non seulement par un gradient de concentration, mais aussi par un gradient de potentiel $\frac{\partial \psi}{\partial x}$.

Ce type de transport est basé sur le suivi du flux de chlorures traversant l'échantillon. Ainsi, la relation de Nernst-Planck (Tang, 1996) est utilisée (en unidirectionnel) pour exprimer le flux qui s'écrit alors sous la forme d'un terme de diffusion et d'un terme de migration (équ. II.11):

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_t}{\partial x} - \frac{z_i F D_{e,i} c_i}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \dots\dots\dots (II.11)$$

Où $J_{e,i}$ est le flux des chlorures à travers le matériau poreux. $D_{e,i}$ est le coefficient de diffusion intrinsèque du matériau (m^2/s). C_t , C_i sont respectivement la concentration totale et la concentration des ions chlore en un point de l'échantillon ($mol.m^{-3}$), et z ; F ; R ; T sont respectivement la valence de l'ion i ($z = 1$ pour le chlore), la constante de Faraday ($F = 9,648.10^4 J / (V.mol)$), la constante des gaz parfaits ($R = 8,3144 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K).

L'équation (II.11) peut être simplifiée au cas où le flux sous gradient de concentration est très faible devant le flux dû au potentiel électrique (Andrade, 1993) :

$$J_{e,i,x} = -D_{e,i} \times \left[\frac{z_i \times F}{R \times T} \times c_i \times \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (II.12)$$

Comme le cas de la diffusion, il existe deux façons d'exploiter le transport en migration : une exploitation en régime stationnaire pour l'obtention d'un coefficient de migration effectif et une exploitation en régime transitoire pour l'obtention d'un coefficient de migration apparent.

II.3.1.2.1 Migration en régime stationnaire :

En régime stationnaire, le flux est constant. La résolution de l'équation (II.12) permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif, qui sera appelé coefficient de migration, il sera calculé de la manière suivante

$$D_{e,mig} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{FC_{Cl^-,amont}} \frac{\partial x}{\partial \psi} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{FC_{Cl^-,amont}} \frac{1}{E} \dots\dots\dots (II.13)$$

Où $D_{e,mig}$ est le coefficient de migration effectif calculé selon la loi de Nernst-Planck simplifiée, $C_{Cl^-,amont}$ la concentration en chlorure dans le compartiment amont et E le champ électrique externe appliqué.

Il faut souligner que le coefficient de migration effectif peut être déterminé en quelques semaines à partir d'un essai de migration sous champ électrique.

➤ **Mesure du coefficient de migration effectif**

Pour ce faire, l'essai de migration le plus utilisé consiste à appliquer un champ électrique à l'aide de deux électrodes placées aux bornes d'une cellule de diffusion (Figure II.6) (Andrade, 1993) (Amiri et col., 2001).

Dans cet essai, l'augmentation de la concentration en ions chlore dans le compartiment aval est suivi jusqu'à ce que le régime permanent soit atteint (Andrade, 1993). En régime permanent, le flux effectif traversant l'échantillon est calculé par la relation II.14 :

$$J_{e,Cl^-} = \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \Delta t} \dots\dots\dots (II.14)$$

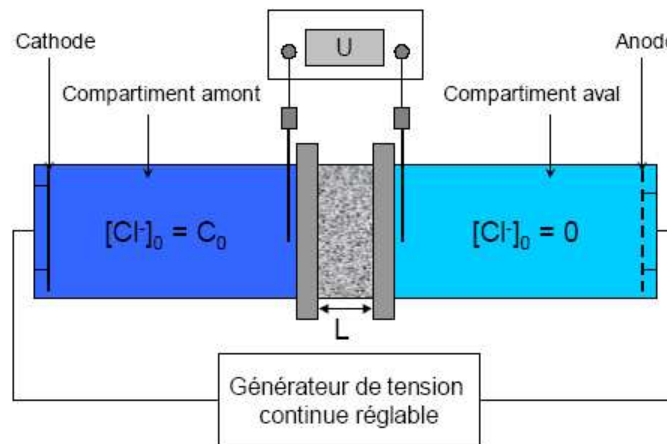


Figure II.6 : Cellule de migration sous champ électrique.

Où ΔQ_{Cl^-} est la variation de la quantité cumulée de chlorures dans le compartiment aval, S la surface de l'échantillon et Δt l'intervalle de temps considéré. Le tracé de l'évolution de la

quantité cumulée de chlorures ayant migré à l'aval dans le repère $\left\{t, \frac{Q_{Cl^-}}{S}\right\}$ permet alors de calculer le flux effectif et par conséquent le coefficient de migration D_{mig} (Figure II.7).

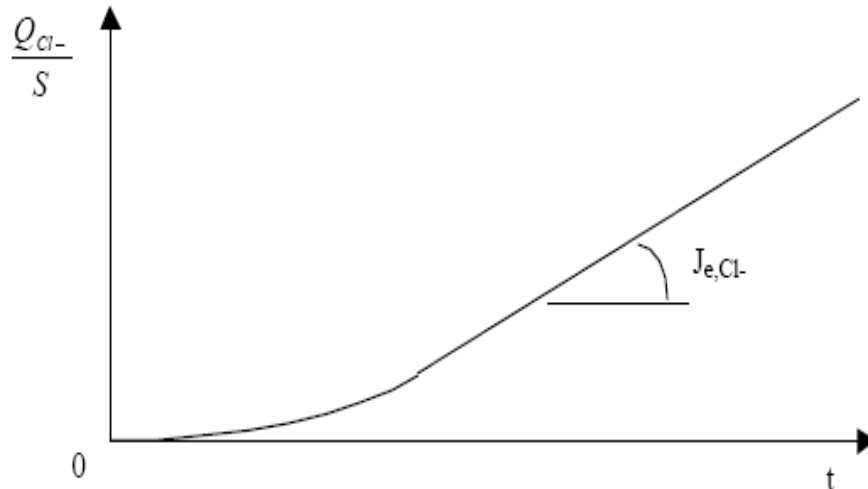


Figure II.7 : Courbe classique de la quantité de chlorures ayant migré à l'aval en fonction du temps.

II.3.1.2.2 Migration en régime transitoire :

En régime transitoire, le phénomène de diffusion est négligé par rapport à la migration. Le flux n'est pas constant, et le caractère réactif du matériau cimentaire vis-à-vis des ions chlorures est pris en compte. Ainsi, l'équation de migration pure s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{zFE}{RT} \cdot D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (II-15)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent ($m^2 \cdot s^{-1}$), E le champ électrique externe appliqué (volts) (essai de migration).

➤ Mesure du coefficient de migration apparent

L'exploitation de l'essai de migration en régime transitoire a été proposée par Tang et Nilsson (Tang et Nilsson, 1992) connu sous le nom de l'essai CTH method et normalisé sous le nom NT BUILD 492 (NT BUILD 492, 1999). Cette méthode de pénétration sous champ électrique présente l'avantage d'être rapide et de fournir les résultats au bout de 24 heures (Fig. II.8).

L'essai est réalisé sur un échantillon de 50 mm d'épaisseur dont la surface extérieure est recouverte d'une bande scellante de 150 mm de largeur. Cette bande scellante doit dépasser de 100 mm de part et d'autre l'éprouvette pour retenir 150 ml de solution d'eau saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Anolyte). L'éprouvette scellée est d'abord immergée dans une solution contenant 3% de NaCl et saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Catholyte) (Figure II.8). La pénétration des chlorures dans l'éprouvette est accélérée par une différence de potentiel, généralement de 30 V. A la fin de l'essai, l'éprouvette est rompue par fendage, et la profondeur de pénétration est mesurée au moyen du nitrate d'argent.

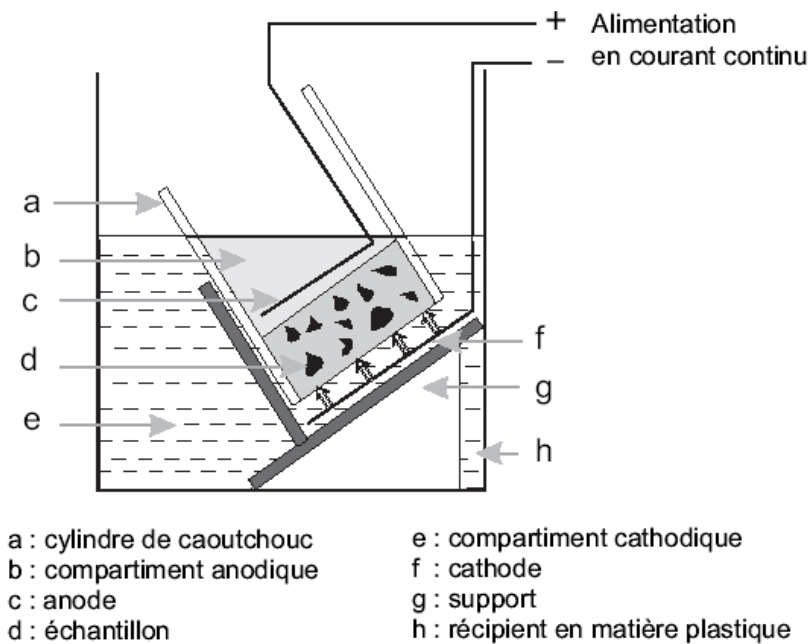


Figure II.8 : Schéma de principe de la méthode CTH NT BUILD 492 (NT BUILD 492, 1999).

Le coefficient de migration apparent est calculé au moyen d'une formule empirique (Tang et Nilsson, 1992).

$$D_{amig} = \frac{RTL}{zFE} \frac{x_d - \chi\sqrt{x_d}}{t} \dots\dots\dots (II.16)$$

Où x_d est la profondeur de pénétration limite des chlorures déterminé par indicateur coloré pendant un temps t et χ un coefficient empirique.

II.3.2 Transport en milieu non saturé

En milieu partiellement saturé, le phénomène de transfert ionique dans les phases régnant dans le matériau devient plus complexe par la présence d'une phase solide supposée indéformable, une phase liquide et une phase gazeuse. En particulier, la phase gazeuse est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau et la phase liquide contient de l'eau et des ions.

Il existe des mécanismes dominant la pénétration des ions chlorures se produisant au sein de la phase liquide par différents phénomènes tels que la diffusion et l'advection due aux phénomènes capillaires entre les deux phases liquide et gazeuse (voir figure II.9).

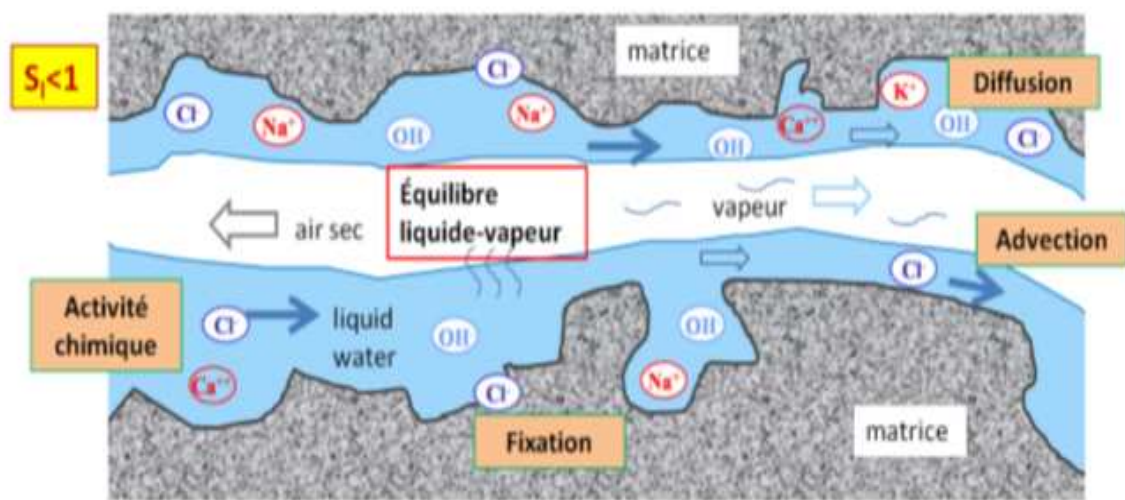


Figure II.9 : Transport des ions et de l'humidité dans un milieu poreux non saturé (Wang, 2012).

En réalité, lorsque la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification / séchage, les ions chlorures pénètrent dans le béton par absorption capillaire et migrent à travers la phase liquide par advection au sein du matériau. Dans ce cas, le transport des ions est causé par le transport d'humidité dans le milieu poreux. D'une part, la pénétration des ions chlore est grandement accélérée par convection des phases liquides. L'humidification d'un matériau partiellement saturé avec une solution saline peut faire pénétrer les chlorures plus profondément que ne le feraient en diffusion dans un milieu saturé (Francy, 1998). D'autre part, le transport des ions dans la solution interstitielle peut changer l'activité de l'eau et modifier l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. Le transport des chlorures s'effectue par convection de la phase liquide, ensuite par diffusion dans cette même phase (gradient de concentration ionique) (Wang, 2012).

En fait, la phase liquide et la phase gazeuse cohabitent et les deux modes de transport (écoulement et diffusion) peuvent se superposer. Les lois phénoménologiques de Darcy et Fick peuvent être utilisées pour décrire ces transferts.

II.3.2.1 Transfert en phase liquide

La phase liquide est considérée comme un mélange d'eau pure et d'espèces ioniques. Elle est supposée incompressible. Les ions en solution forment une solution électrolytique complexe (dus aux interactions ions-solvant). Cette considération influe grandement sur le transport hydrique et amène à prendre en compte l'activité chimique de l'eau et la présence de ces ions en forte concentration, sur l'équilibre liquide-vapeur d'eau, la masse volumique du liquide ou encore sa viscosité.

Le transport de la phase liquide et de transfert associé de chlorures dissous dépendent du niveau du béton de saturation. Le potentiel d'entraînement pour le mouvement de l'eau dans le béton à la fois saturés et non saturés est un gradient de pression qui peut être exprimé par la loi de Darcy. Le flux massique d'eau liquide est donné par l'équation II.17.

$$\vec{J}_l = -\rho_l \frac{K_l}{\mu_l} \overrightarrow{\text{grad} P_l} \dots \dots \dots \text{(II.17)}$$

Où ρ_l (kg/m³), μ_l (Pa.s), P_l (Pa) et K_l (m/s) sont respectivement la masse volumique de l'eau liquide, la viscosité dynamique de l'eau, la pression d'eau liquide et la perméabilité à l'eau liquide exprimée par l'équation II.18.

$$K_l = K_l^{\text{int}} K_l^{\text{rel}} (S_l) \dots \dots \dots \text{(II.18)}$$

Où K_l^{int} (m/s) est la perméabilité intrinsèque du matériau (telle que la définit la loi de DARCY pour un milieu saturé) et K_l^{rel} (m/s) est la perméabilité relative (comprise entre 0 et 1) qui est fonction du degré de saturation S_l .

Le coefficient de diffusion des ions chlorure dans la phase liquide dépend de la fraction de porosité occupée par cette phase. Autrement, les paramètres de transport varient en fonction du degré de saturation, Buchwald (Buchwald, 2000) estime que le coefficient de diffusion des ions diminue de manière non linéaire avec le degré de saturation selon l'équation II.19.

$$D_i = D_{i(S_r=1)} S_l^\lambda \dots \dots \dots \text{(II.19)}$$

Où $D_{i(Sr=1)}$ représente le coefficient de diffusion de l'ion i lorsque le matériau est totalement saturé et λ est un paramètre qui dépend de la nature du matériau. Francy (Francy, 1998) a indiqué que $\lambda = 6$ pour les mortiers.

II.3.2.2 Transfert en phase gazeuse

La phase gazeuse est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau, supposés se comporter comme des gaz parfaits, et leur mélange obéit aussi à la loi des gaz parfaits (mélange idéal). Le mélange gazeux de pression totale P_g est la somme des deux pressions partielles d'air sec (P_a) et de vapeur d'eau (P_v).

Le flux massique de chaque constituant (j : vapeur (v) ou air (a)) de la phase gazeuse (w_j) est obtenu par la somme d'un flux convectif (w_j^c) et d'un flux diffusif (w_j^d), respectivement dus aux gradients de pression de gaz et aux gradients de concentration des constituants :

$$\vec{w}_j = \vec{w}_j^c + \vec{w}_j^d \dots\dots\dots (II.20)$$

Comme pour la phase liquide, la loi de Darcy généralisé est adoptée pour déterminer le flux convectif w_j^c des constituants gazeux, en introduisant la constante de Klinkenberg Γ qui dépend de la microstructure du milieu poreux et de l'état hydrique du matériau (Thiery et col., 2007) :

$$D_{e,mig} = \frac{P_j M_j k_j k_g}{RT \eta_g} k_{rg} \left(1 + \frac{\Gamma}{P_g} \right) grad P_g = \frac{RT J_{e,Cl^-}}{F c_{Cl^-,amont}} \frac{1}{E} \dots\dots\dots (II.21)$$

Où j prend la valeur v ou a.

Où P_j et M_j sont respectivement la pression et la masse molaire du constituant j . K_g (m^2) est la perméabilité intrinsèque au gaz de viscosité dynamique η_g (Pa.s) ; K_{rg} est la perméabilité relative de la phase gazeuse; Ce dernier terme est sans dimension; il joue le rôle de résistance à la perméation et sa valeur est comprise entre 0 et 1.

Le flux diffusif w_j^d est gouverné par la loi de Fick :

$$w_j = - \frac{P_g M_j}{RT} D_e \overline{grad C_j} \dots\dots\dots (II.22)$$

Où D_e ($m^2 \cdot s^{-1}$) est le coefficient de diffusion effectif du béton pour le mélange « vapeur+ air sec » et P_g la pression totale du gaz.

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

$$w_j = -\frac{p_j M_j k_j k_g}{RT \eta_g} k_{rg} \left(1 + \frac{\Gamma}{p_g} \right) grad P_g - \frac{P_g M_j}{RT} D_e grad C_j \dots\dots\dots (II.23)$$

Avec j = (v ou a).

Les équations régissant les transferts hydriques reposent sur le principe de conservation de masse des constituants du réseau poreux du béton et sont généralement établis sur la base de quelques hypothèses classiques. Plus de détails sont rapportés dans de nombreuses contributions qui existent dans la littérature (Ishida et col., 2007), (Thiery et col., 2007), (Ranaivomanana et col., 2011), (Baroghel Bouny et col., 2011) et (Wang, 2012).

II.4 FACTEURS INFLUENCANT LE TRANSPORT DES CHLORURES

Plusieurs paramètres peuvent influencer le transport des chlorures au sein d'un matériau cimentaire. Ces paramètres sont soit liés aux propriétés intrinsèques du matériau, soit à l'environnement extérieur. Dans les sections suivantes, on mettra en revue brièvement, quelques-uns des facteurs intrinsèques. Plus de détail sera consacré aux facteurs extrinsèques, particulièrement la température du milieu qui fait l'objet de notre travail de recherche.

II.4.1 Facteurs liés au matériau

Différents éléments liés au matériau cimentaire, tels que : la nature du ciment, le rapport eau/ciment, l'âge et la période de cure, etc., peuvent influencer le coefficient de diffusion et contribuer à la réduction du transfert de masse à l'intérieur d'une structure située sur le littoral (Bader, 2003).

Afin d'évaluer le comportement du béton, plusieurs recherches ont été effectuées en faisant varier ses paramètres de composition. On va, dans ce qui suit, présenter les résultats de travaux de recherches synthétisés à partir de la littérature.

II.4.1.1 Effet du ciment et du rapport E/C

Dans ce contexte, on peut citer les travaux de Page et col. (Page et col., 1981) qui ont constaté dans leurs investigations que le coefficient de diffusion est de 2 à 6 fois plus élevé lorsque le rapport E/C augmente de 0,4 à 0,6. Aussi, la valeur du coefficient de diffusion peut être affecté par le type du liant comme on le voit dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Effet du type de ciment sur le coefficient de diffusion (Page et col., 1981)

Type du liant	D_e (10^{-13} m ² /s)
CEM I / 65 % laitiers	4,1
CEM I / 30 % cendres volantes	14,7
CEM I	44,7
SRPC (ciment résistant aux sulfates)	100

L'effet de la composition de la pâte de ciment durcie et le rapport E/C d'un béton sur la diffusion des chlorures a été aussi étudié par Frey et col. (Frey et col., 1994). Leurs résultats ont montré que le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation du rapport E/C et la réduction de la teneur en ciment et la teneur en alumine (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Coefficient de diffusion d'un ciment Portland pour différentes compositions (Frey et col., 1994).

Ciment	C ₃ A	Al ₂ O ₃	C ₄ AF	D_e (10^{-12} m ² /s) au rapport E/C			
				0,4	0,5	0,6	0,7
PC35	<1%	<3%	-	6,0	7,0	10,0	19,0
PC45	<1%	<3%	-	2,9	3,0	5,0	11,0
PC55	<1%	<3%	-	1,7	2,1	3,2	6,5
PC35	≈1%	-	≈7%	0,2	0,5	1,1	3,0
PC45	≈1%	-	≈7%	0,09	0,25	0,50	1,5
PC55	≈1%	-	≈7%	0,05	0,07	0,11	0,21

II.4.1.2 Effet des additions

Le remplacement partiel du ciment portland par les additions minérales telles que les laitiers, les cendres volantes et les matériaux pouzzolaniques, conduit à la réduction du transport d'ions chlorure au sein des matériaux cimentaires.

Papadakis (Papadakis, 2000) a étudié l'effet de la fumée de silice et des cendres volantes sur la diffusion des chlorures dans le béton en utilisant le NORDTEST (NT Build 443, 1995). Il a constaté que les mélanges incorporant des additions telles que les cendres volantes ou la fumée de silice, présentaient significativement de plus faibles teneurs en chlorures totaux à toutes les profondeurs, à l'exception d'une fine couche près de la surface d'exposition. Cette caractéristique se traduit par un coefficient de diffusion inférieur.

Les résultats obtenus par Yang et Wang (Yang et Wang, 2004) sur des essais d'immersions en solution chlorydrique pendant 90 jours et des essais de migration accélérés réalisés sur des mélanges de béton contenant des cendres volantes ou du laitier ont également montré que, dans les deux cas, le coefficient de diffusion est nettement réduit en raison d'une

amélioration de la structure des pores. Ils ont également rapporté une diminution du coefficient de diffusion quand le rapport E/C diminue.

II.4.1.3 Effet de la cure et d'hydratation

L'avantage de la cure humide conduit à une amélioration de la structure poreuse du béton et par conséquent de ses propriétés de pénétration comme il a été rapporté dans de nombreuses études.

Ramezaniapour et Malhorta (Ramezaniapour et Malhorta, 1995) ont examiné l'effet de différentes cures sur la résistance à la pénétration de chlorure selon la norme ASTM C1202 (ASTM C1202, 2012) à différents âges allant jusqu'à 180 jours, dans laquelle la performance des bétons utilisant des laitiers, des cendres volantes et de la fumée de silice ont été étudiés. Les bétons ont été soumis à quatre types de cure : un durcissement en cure humide, une cure à température ambiante après le démoulage, une cure à température ambiante après deux jours de cure humide, et une cure à 38 °C de température et 65% d'humidité.

Les résultats ont montré que la cure humide est essentielle pour atteindre la plus faible pénétration des chlorures dans le béton. Les bétons n'ayant pas reçu de cure après démoulage ont montré les performances les plus faibles. Les bétons qui ont subi une cure humide pendant deux jours seulement ont affichés des résultats significativement meilleurs que les bétons n'ayant pas mûri en cure humide. Aussi, les résultats ont indiqué que la diminution des périodes de cure humide amène à une porosité plus élevée et des bétons plus perméables. La résistance des bétons contenant des cendres volantes ou du laitier semble être plus sensible à un mauvais durcissement que le béton de contrôle avec les quantités croissantes utilisées de cendres volantes ou de laitier dans les mélanges. L'incorporation de laitier ou de fumée de silice ou de volumes importants de cendres volantes dans les mélanges de béton, augmentent la résistance aux ions chlorure et produit des bétons plus durables.

Hassoune et col. (Hassoune et col., 2014) ont étudié l'effet du rapport E/C, de la nature du ciment et du temps de cure sur le coefficient de migration de trois bétons :

Béton1 : béton à base de ciment CEM II/A 42.5 ayant mûri pendant 1 mois,

Béton 2 : béton à base de ciment CEM II/A 32.5 ayant subi 1 mois de cure,

Béton 3 : béton à base de ciment CEM II/A 42.5 ayant mûri pendant 8 mois.

Il a été constaté une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures avec l'accroissement du rapport E/C pour les bétons étudiés. En revanche, ce coefficient diminue avec l'augmentation de la classe de résistance des ciments. De plus, l'âge du béton favorise la diminution relative du coefficient de diffusion (Figure II.10). Par ailleurs, les résultats obtenus montrent, que l'influence du rapport E/C et la nature des ciments composés utilisés, sur la fixation des chlorures dans les bétons étudiés n'est pas très significative.

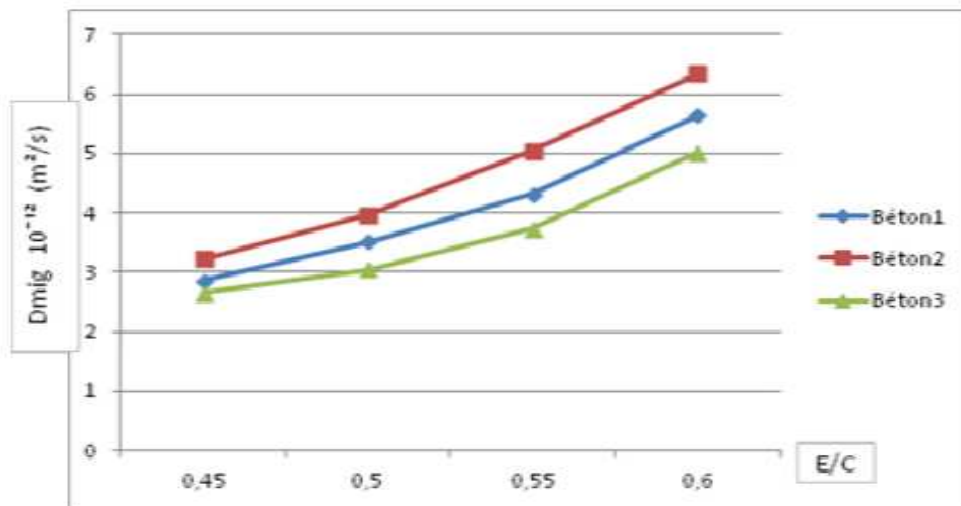


Figure II.10 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du type de béton et du rapport E/C (Hassoune et col., 2014).

Dans le même contexte les travaux de Zhang et col. (Zhang et col., 2005) sur des bétons utilisant deux types de ciment canadiens (Type 10 et Type 50), montrent que le ciment de type 50 (faible concentration en C_3A) ne pouvait pas fixer autant d'ions chlorures que le ciment de type 10 et de cette manière la quantité d'ions chlorures libres présents dans la solution poreuse d'un béton réalisé à base d'un ciment de type 50 contribue à accroître le phénomène de diffusion par rapport à un béton à base d'un ciment de type 10. En résumé les essais de migration réalisés par Zhang et col. (Zhang et col., 2005) sur ces deux types de béton en fonction du rapport E/C, du type de ciment et de l'âge ont montré que les coefficients de diffusion des mélanges d'un béton de rapport E/C de 0,75 sont supérieurs à ceux de 0,45. Les bétons avec un ciment type 10 présentent des coefficients de diffusion plus faibles que celui de type 50. Finalement, il est possible de noter une réduction du coefficient de diffusion pour des bétons dont l'âge passe de 28 à 91 jours (Figure II.11).

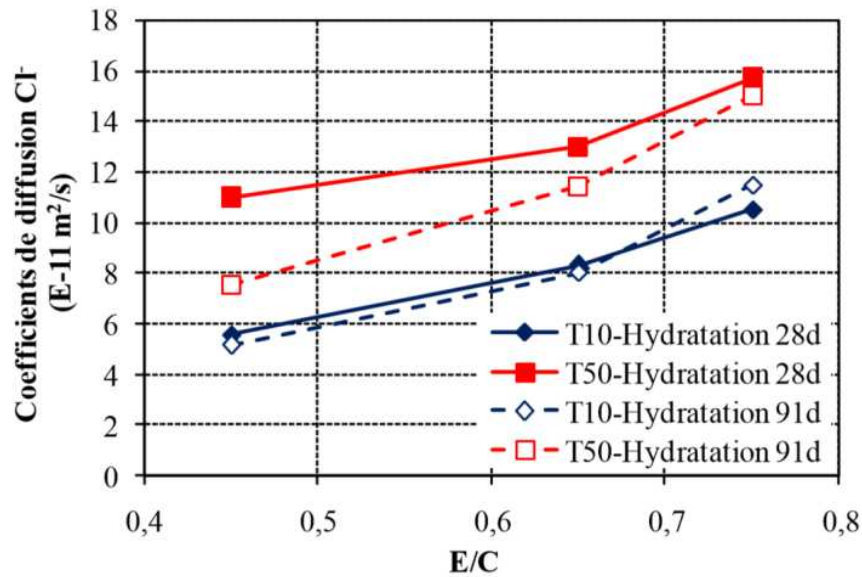


Figure II.11 : Effet de la modification des différents facteurs (type de ciment, E/C, hydratation) sur le coefficient de diffusion des ions chlorures (Zhang et col., 2005).

II.4.2 Facteurs liés à l'environnement

II.4.2.1 Influence de l'humidité relative

Le processus de transport est fortement influencé par l'humidité relative. Les ions chlorure ont besoin d'une phase liquide continue dans le système des pores pour diffuser (section § II-3.2 traitant du milieu partiellement saturé). La vitesse de diffusion des ions chlorure dans le béton est donc élevée en milieu saturé ou presque saturé et devient négligeable pour une humidité relative inférieure à 50% (Nielsen et Geiker, 2003). La figure II.12 illustre schématiquement comment la diffusion du chlorure est influencée par l'humidité relative.

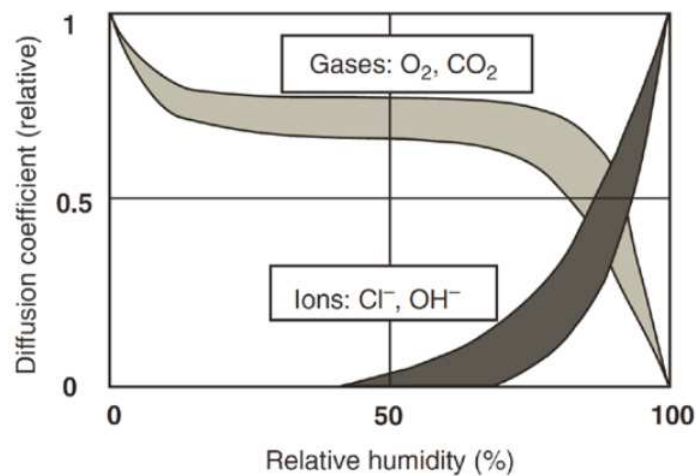


Figure II.12 : Influence de l'humidité relative sur le coefficient de diffusion des ions chlorure (Hunkeler, 2005).

En simulant l'effet de marnage avec contrôle de l'humidité relative dans une enceinte climatique, Ben Fraj (Ben Fraj, 2009) a démontré dans ses travaux de thèse que le coefficient de diffusion des ions chlore, sur des bétons composés de CEM I et de CEM I avec des laitiers, augmentent avec la diminution de l'humidité relative (voir figure II.13). Le gradient d'humidité joue un rôle majeur dans le transport des ions chlore. En réduisant l'humidité relative, on désature les pores et on favorise alors l'absorption capillaire.

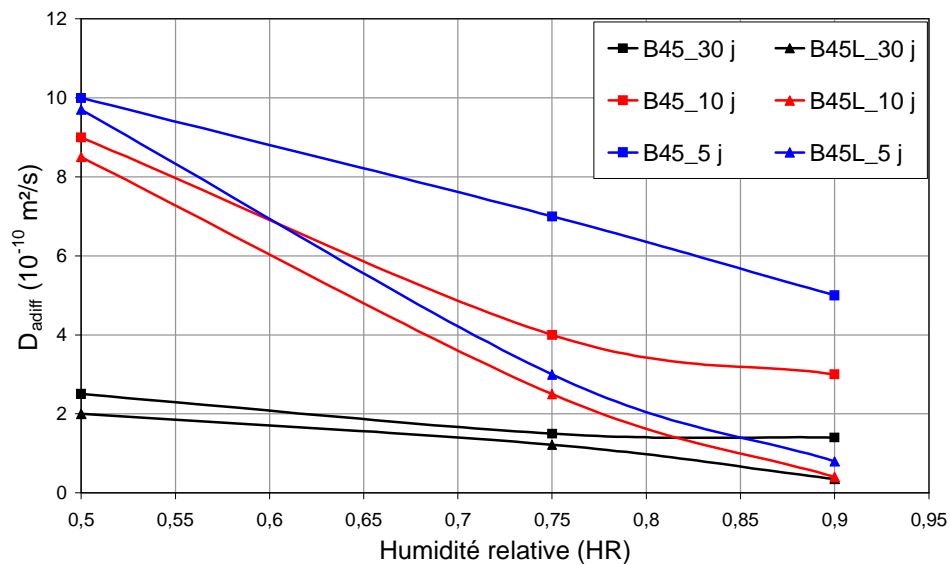


Figure II.13 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'humidité relative (Ben Fraj, 2009)

II.4.2.2 Influence de la température

Il est connu que la température est un catalyseur qui agit sur la cinétique de diffusion. Ainsi, l'effet de la température affecte le transport des ions chlorures dans le béton de deux manières. Le mouvement des ions chlorures peut d'une part, être accéléré par l'augmentation de la température, car la vitesse moléculaire augmente avec celle-ci, et d'autre part, la quantité de chlorures piégée par les hydrates de ciment peut être ainsi influencée par la fluctuation de la température. En effet, une température élevée peut à la fois diminuer la fixation physique des chlorures en raison de la vibration thermique plus élevée de ces derniers et augmenter la teneur en chlorures liée chimiquement, à cause de l'augmentation de la vitesse des réactions (Dhir et col., 1993), (Al-Khaja, 1997) (Panesar et Chidiac, 2011).

II.4.2.2.1 Influence de la température sur la diffusion des chlorures

La plupart des études qui traitent de la diffusion des chlorures au travers des matériaux cimentaires se font à température constante. Peu de résultats existent à ce sujet dans la littérature, et ils sont assez épars. Il s'agit de quelques études expérimentales déterminant le coefficient de diffusion apparent en fonction de la variation de température par un pré-traitement thermique des matériaux, ou à l'aide d'un conditionnement de test d'immersion ou même de test de diffusion/migration.

Ainsi, dans les cas étudiés, la gamme des températures choisie, correspond aux conditions environnementales réelles. L'écart de température pour les essais les plus utilisés va de 5°C à 45°C. Dans certains cas, l'étude de l'influence des températures négatives a été menée pour observer l'effet du gel sur les propriétés de transfert.

L'utilisation du concept d'énergie d'activation basé sur la loi d'Arrhenius est utile. On peut écrire l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par l'équation II.24 :

$$D(T) = D(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \dots\dots\dots (II.24)$$

Où $D(T)$ (m^2/s) et $D(T_0)$ (m^2/s) sont les coefficients de diffusion à T (K) et T_0 (K) respectivement, E_a (kJ/mol) est l'énergie d'activation de diffusion des ions chlorures dans le béton, R (kJ/(mol.K)) est la constante d'un gaz parfait.

On peut facilement remarquer la tendance de $D(T)$ en fonction de la température T . En effet, plus la température est importante et plus le coefficient de diffusion est élevé. Cela peut s'expliquer par une agitation ionique (mouvement Brownien) qui est proportionnelle à la température.

Un état de l'art a été réalisé pour mettre en exergue les résultats des travaux effectués. L'effet de la température a tout d'abord été introduit par l'étude des pâtes de ciment seules, on cite, dans ce contexte, Collepardi et col. (Collepardi et col., 1972) qui ont étudié la diffusion des chlorures dans les pâtes de ciment avec un rapport E/C = 0,4 sans et avec pouzzolane (35%). Les échantillons ont été mis en contact avec une solution de $CaCl_2$ et sont maintenues à 10, 25 et 40° C. Les résultats montrent que le coefficient de diffusion apparent augmente avec la température (Tableau II.3). La pâte de ciment pouzzolanique offre une plus grande résistance à la pénétration de Cl^- par rapport à la pâte de ciment portland et l'énergie d'activation déterminée était de 35,56 kJ/mol pour la pâte de ciment et 4,12 kJ/mol pour la pâte de ciment pouzzolanique.

Tableau II.3 : Coefficient de diffusion des pâtes cimentaires (Collepari et col., 1972)

Température (°C)	D _a du ciment Portland (E ⁻¹² m ² /s)	D _a ciment pouzzolanique (E ⁻¹² m ² /s)
10	1,23	0,83
25	2,51	0,90
40	4,85	0,97

Goto et col. (Goto et col., 1981) ont déterminé le taux de diffusion d'ions chlorures en fonction de plusieurs facteurs dans la pâte de ciment durcie tels que le rapport eau/ciment, l'âge et la variation de la température (27, 35, 45 et 60° C) en utilisant une cellule de diffusion. Ils ont signalé qu'il y avait une dépendance significative entre la température et le coefficient de diffusion apparent et ont obtenu une valeur d'énergie d'activation de 50,2 kJ/mol pour un rapport eau/ciment de 0,4.

Page et col. (Page et col., 1981) ont étudié la diffusion des chlorures dans les pâtes de ciment Portland en utilisant des cellules de diffusion immergées dans des bacs d'eau, avec cinq valeurs de température allant de 7 à 47° C. Ils ont constaté que le coefficient de diffusion mesuré est affecté par le niveau de température (Fig. II.14) et que l'énergie d'activation dépend du rapport E/C. Ils ont ainsi enregistré respectivement 41,8 kJ/mol, 44,6 kJ/mol et 32,2 kJ/mol pour les pâtes de rapport E/C égal à 0.4, 0,5 et 0,6. Les auteurs ont également conclu que le coefficient de diffusion effectif des ions Cl⁻ augmente avec la température suivant la loi d'Arrhenius.

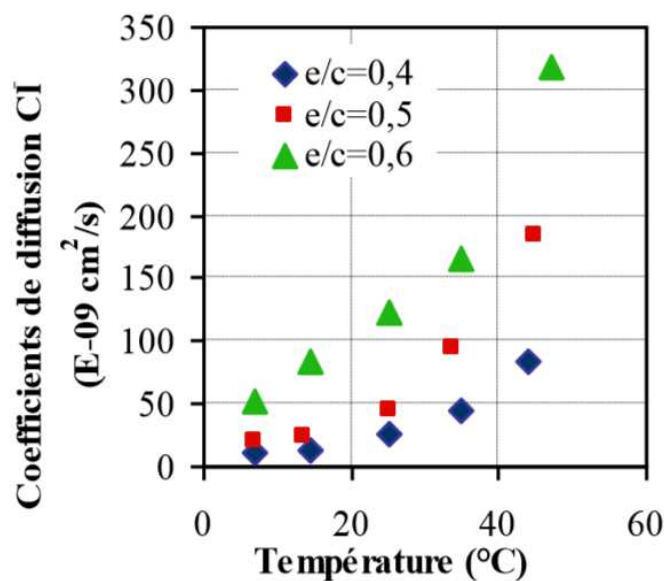


Figure II.14 : Coefficients de diffusion apparents en fonction de la température des pâtes de ciment Portland (Page et col., 1981).

On note que la seule recherche menée sur le mortier a été effectuée par Nguyen en 2006 (Nguyen, 2006). Il a analysé l'effet de la température sur la diffusion des chlorures dans des mortiers à base de ciment de type I et de type V en utilisant une méthode d'essai accélérée avec l'application d'un champ électrique (NTBuild 443, 1995). Il est parvenu à conclure que le coefficient de diffusion des chlorures et la profondeur de pénétration augmente avec le niveau de température. Il a trouvé des valeurs d'énergie d'activation respectivement de 35,7 kJ/mol et de 32,3 kJ/mol pour les mortiers incorporant les ciments de type I et de type V.

A la fin, nous présentons les recherches portant sur le couplage diffusion/température dans les bétons. On cite Dhir et col. (Dhir et col., 1993) qui ont fait des essais de diffusion des ions chlorures sur des échantillons de béton avec et sans additions. Les coefficients de diffusion ont été déterminés par les essais de diffusion pure pendant 8 mois d'immersion. Il a été conclu que pour toutes les températures d'exposition (5, 10, 20, 35 et 45° C), le coefficient de diffusion des chlorures augmente avec l'augmentation de la température (Figure II.15). Aussi, ce facteur diminue avec l'augmentation de la proportion des additions (cendres volantes). Cette diminution est d'ailleurs de plus en plus grande avec l'accroissement des températures car d'après les auteurs, les températures élevées accélèrent les réactions pouzzolaniques (Figure II.16).

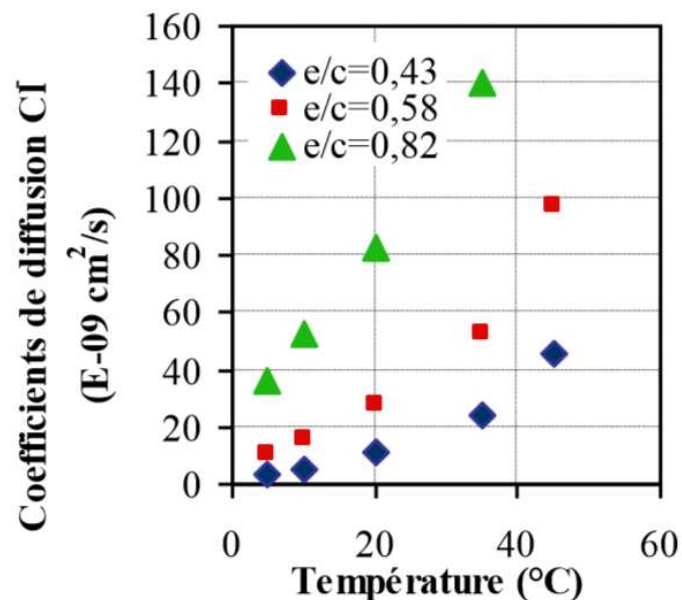


Figure II.15 : Coefficients de diffusion apparents en fonction de la température dans des bétons avec ciment Portland (Dhir et col., 1993).

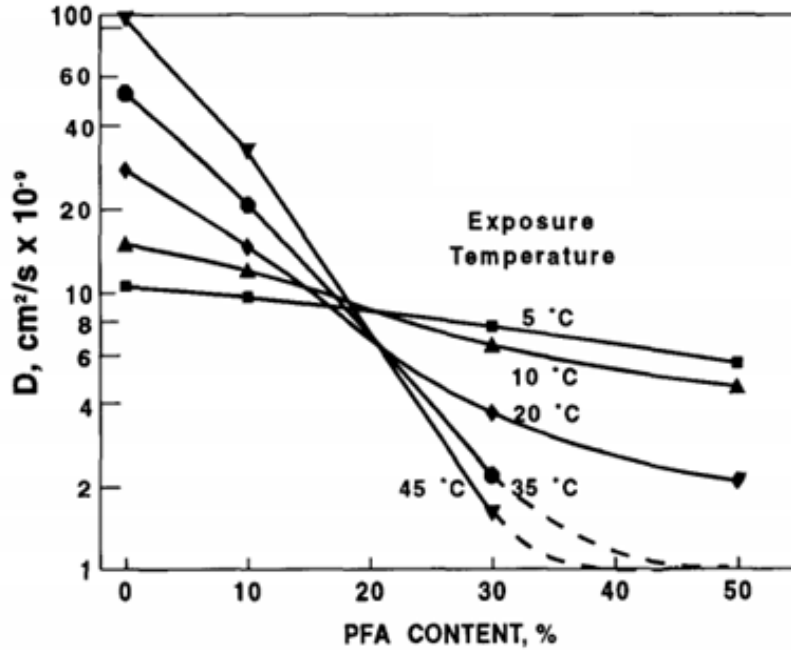


Figure II.16 : Influence de la proportion des cendres volantes (PFA) et la température sur le coefficient de diffusion effectif de Cl^- du béton (Dhir et col., 1993).

Al-Khaja (Al-Khaja, 1997) a étudié, dans son programme expérimental, la performance durabilité d'un béton conventionnel et d'un béton à haute résistance, exposés à des environnements chlorhydriques (5% NaCl) et à des températures comprises entre 20 et 45° C. Les résultats trouvés affichent une augmentation de la pénétration des chlorures dans le béton lorsque la température d'exposition a été augmentée de 20 à 45 °C dans les deux bétons ordinaire et à haute résistance (Figure II.17). En outre, l'effet de la température sur la pénétration des chlorures est plus important dans le béton classique que dans le béton à haute résistance. L'énergie d'activation n'a pas été déterminée dans cette étude.

Samson et Marchand (Samson et Marchand, 2007) en se basant sur le conditionnement de la cellule d'un test de migration accéléré (ASTM C1202, 2012) dans des chambres à différentes températures : 4, 23 et 40°C, ils sont arrivés à estimer les variations du coefficient de diffusion du béton en fonction de la température suivant une fonction similaire à celle mentionnée ci-dessus (éq. II.24) ; ils ont même suggérés une fonction semi-empirique (II.25) de la forme:

$$D(T) = D(T_{ref}) \exp(\alpha(T - T_{ref})) \dots\dots\dots (II-25)$$

Avec :

$D(T_{ref})$: coefficient de diffusion mesuré à la température de référence T_{ref} .

α : paramètre indépendant du matériau.

E_a : L'énergie d'activation. Les valeurs obtenues sont comprises entre 17,9 et 21,2 kJ/mol.

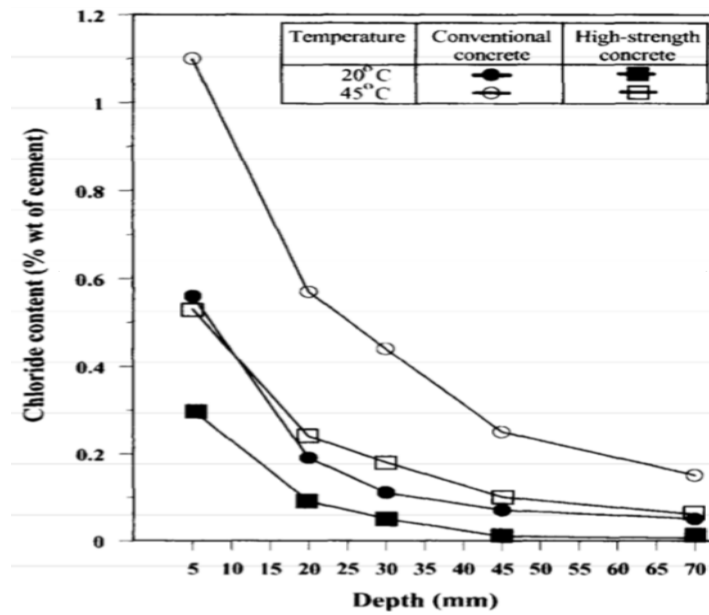
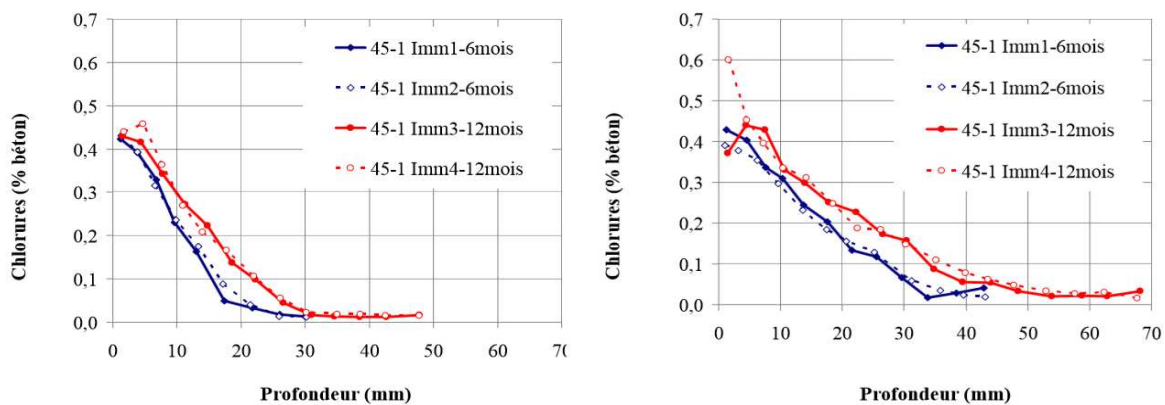


Figure II.17 : Effet de la température d'exposition sur la pénétration des chlorures dans des bétons conventionnel et à haute résistance (Al-Khaja, 1997).

Perreault et col. (Perreault et col., 2008) ont effectués des essais d'immersion (béton E/C = 0,45) conditionnés à des températures de 5° et 40°C pour différentes échéances. Ils ont montré à travers les profils de pénétration des chlorures (Figure II.18) qu'après 6 mois d'exposition, la profondeur de pénétration des chlorures est de 25 mm à 5°C et de 43 mm à 40°C. Une augmentation de 35°C accroît la pénétration des chlorures de plus de 70%. En revanche, après un an d'essai, les résultats obtenus ont permis de confirmer cette tendance, puisque le front des ions chlorures a atteint respectivement une profondeur de 31 mm à 5°C et 57 mm à 40°C.



a-Immersion à une température de 5 °C.

b- Immersion à une température de 40 °C

Figure II.18 : Profils expérimentaux de pénétration des chlorures (Perreault et col., 2008).

Dans la même approche, on peut aussi évoquer les travaux de Yuan et col. (Yuan et col., 2009) qui se sont basés tout d'abord sur des essais d'immersions à différentes températures : 5, 20 et 40°C. Ils ont aboutis à une évolution des profils de chlorures se traduisant par une diminution de la profondeur de pénétration avec une diminution de la température (Figure II.19). Egalement Ils ont mis en évidence des résultats expérimentaux du coefficient de diffusion des chlorures en fonction de la température du béton dépendant de nombreux facteurs se rapportant à la composition du béton tels que le type de ciment, le dosage et le rapport E/C. Ils ont rapporté que l'énergie d'activation du béton mesurée à partir d'un test de diffusion en régime non stationnaire (NTBUILD 443, 1995) avec des températures allant de 5 à 40°C varie de 17,9 à 39,9 kJ/mol et semble dépendre du rapport E/C ; tandis que l'énergie d'activation obtenue à partir d'un essai de migration en non stationnaire (NTBUILD 492, 1999) avec des températures de 5 et 20°C est d'environ 20 kJ/mol et est indépendant du rapport E/C.

Yang et Weng (Yang et Weng, 2011) ont utilisé un test de migration accéléré des chlorures (ACMT) pour un béton non chauffé (20°C) et un béton chauffé (95°C). L'essai a montré une augmentation significative des coefficients de migration des chlorures trois à onze fois en régime non stationnaire et trois à sept fois pour un régime stationnaire, lorsque la température des échantillons de béton est passée de la température ambiante de 20°C à 95°C. Il a été rapporté aussi que l'évolution des pores et leurs connectivités est en grande partie à l'origine de cette augmentation, plus particulièrement en zone d'interface agrégat/matrice.

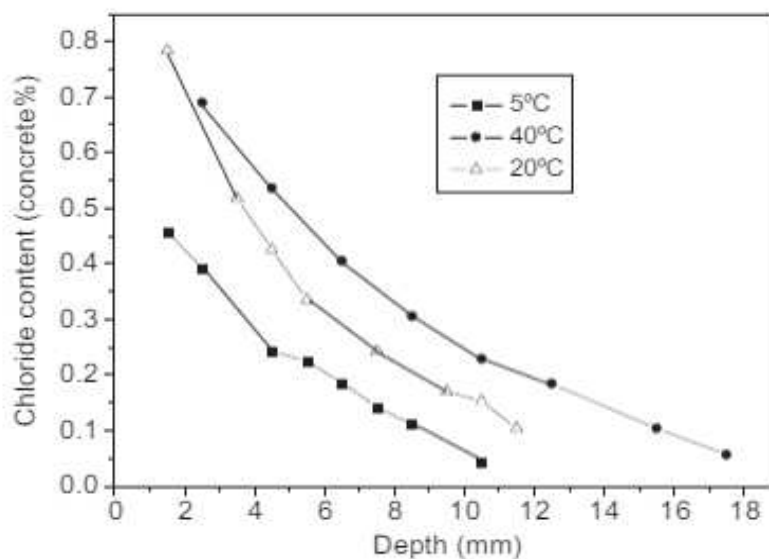


Figure II.19 : Exemple de profil des chlorures du béton à différentes températures (Yuan et col., 2009).

Otsuki et col. (Otsuki et col., 2009) ont étudié l'influence de la température sur des échantillons à base de matrice cimentaire (5x5x4 mm) issus de la partie centrale d'une éprouvette de béton (100x200 mm). La cure et l'essai de diffusion ont été effectués sous trois niveaux de température (20, 30 et 40°C). Le coefficient de diffusion a été calculé en utilisant la première loi de Fick. Les énergies d'activation obtenues étaient de 70,4 à 134,9 kJ/mol.

Récemment Dousti et col. (Dousti et col., 2013) ont concentré leurs travaux sur l'influence des températures allant de 22, 35 et 50°C sur la diffusion des chlorures en se basant sur la deuxième loi de Fick. Les matériaux étudiés sont un béton conventionnel (contrôle) et six mélanges de béton contenant différentes quantités de fumée de silice ou de zéolite naturelle. Les résultats obtenus par Dousti et col. (Dousti et col., 2013) ont montré des différences significatives dans les coefficients de diffusion entre le béton ordinaire et les autres mélanges de béton à partir de laquelle les valeurs des énergies d'activation étaient respectivement de 31,9 kJ/mol et inférieure à 30,9 kJ/mol.

Par ailleurs, différentes approches basées sur la modélisation de l'évolution de la pénétration des chlorures au sein du matériau cimentaire ont été formulées notamment en incluant l'effet de la fonction température telle que celles proposées par FIB modèle code23 (Fib, 2006) et Life-365 modèle 24 (Thomas et col., 2001). Ces derniers ont proposé pour l'énergie d'activation les valeurs de 40 kJ/mol et 35 kJ/mol respectivement, et sont indépendants du mélange de béton étudié.

D'autres recherches ont été menées in situ sur des ouvrages afin de caractériser l'influence de la température sur les propriétés de transfert (Perreault et col., 2008) (Song et col., 2008). Dans la majorité des cas, nous avons, en période estivale, une augmentation du coefficient de diffusion. Cette augmentation est influencée par l'humidité relative qui diminue et la température qui augmente. L'augmentation de la température, influe sur la vitesse des réactions chimiques et l'adsorption des ions chlore au sein du matériau, et fait augmenter le coefficient de diffusion.

II.4.2.2.2 Influence de la température sur la fixation des chlorures

Plusieurs auteurs ont mené des recherches sur la fixation des chlorures en se basant sur des essais des matériaux déstructurés ou remaniés selon la méthode de Tang et Nilsson

(Tang et Nilsson, 1993) ou bien par exploitation des essais de diffusion sur des matériaux intacts; mais peu d'entre eux ont intégré l'effet de la température.

Le facteur température influe sur la cinétique des réactions chimiques, et par conséquent sur l'adsorption des ions, donc la capacité de fixation des chlorures peut être dépendante de la température du point de vue interaction physique et chimique. En principe, une augmentation de température met plus de chlorures libres en solution interstitielle.

Certaines études ont montré une augmentation de la quantité de chlorures libres lorsque la température augmente au-dessus de 40°C ; en deçà, entre 5 et 40°C, il y a peu d'influence. Maslehuddin et col. (Maslehuddin et col., 1997) ont remarqué que la quantité de chlorures libres augmentait significativement avec la température à partir de 55°C en raison de la déstabilisation du monochloroaluminate. Ceci est encore confirmé par Shayan (Shayan, 1998) qui a utilisé la diffraction des 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.

A la base des essais d'immersions sur des bétons et pour des températures modérées (jusqu'à 40°C), Larsen (Larsen, 1998) a rapporté que l'influence du paramètre température sur la quantité de chlorures fixés reste négligeable (Figure II.20).

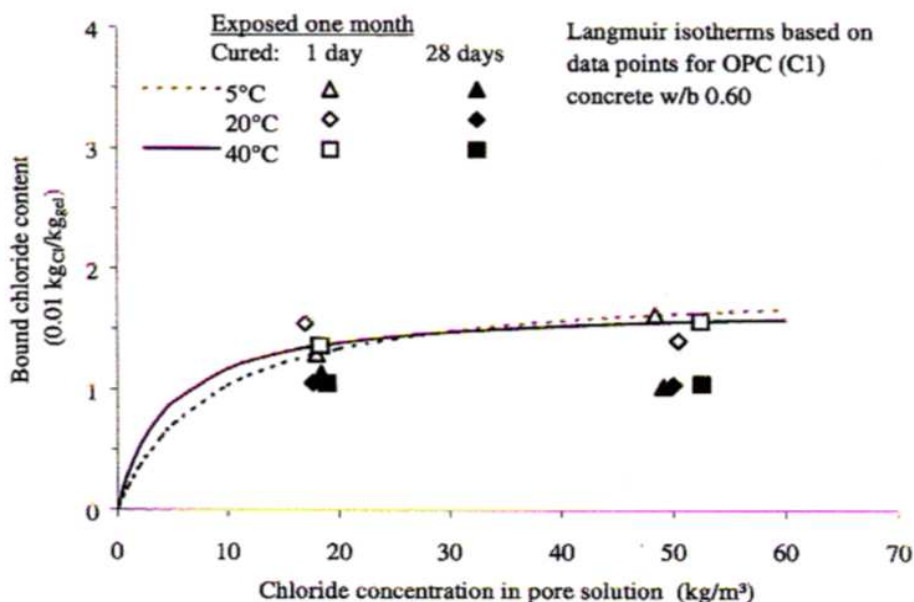


Figure II.20 : Exemple de fixation des chlorures d'un béton à base de ciment Portland à différentes températures d'essai 5, 20 et 40°C (Larsen, 1998).

Jensen et col. (Jensen et col., 2000) ont étudié par des essais d’immersions en solution chlorhydrique (NaCl) une variété de pâtes de ciments à différentes température 4, 20 et 35°C, ils ont montré qu’une augmentation de la température accélère le transport des ions chlore ; mais la quantité de chlorures fixés est légèrement réduite (Figure II.21). Ils ont conclu aussi que la composition du ciment est un paramètre plus important que la température.

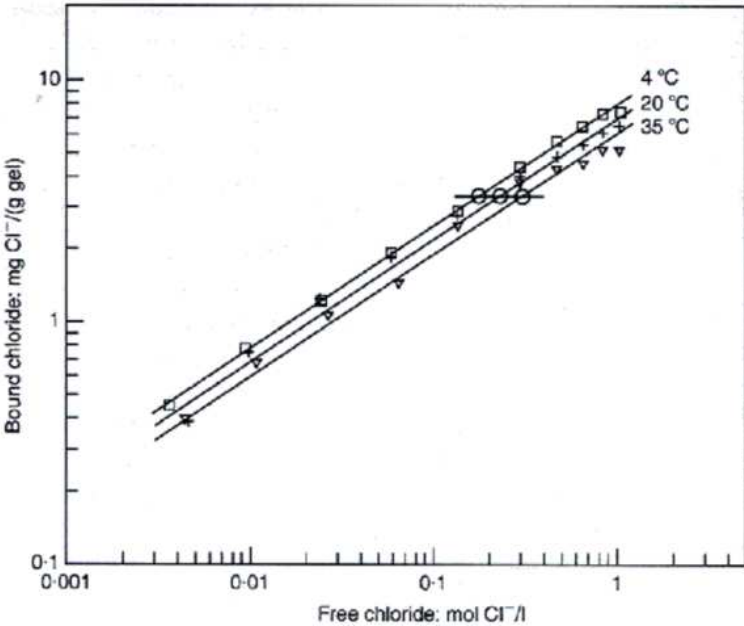


Figure II.21 : Diminution de la quantité de la fixation des chlorures avec la température d’exposition (Jensen et col., 2000)

Il a été formulé aussi par Jensen et col. (Jensen et col., 2000), qu’une fois que la concentration en chlorure libre est constante, la température influe sur la fixation physique par la relation II.26 :

$$\frac{C_b(T)}{C_b(T_{ref})} = \exp\left[\frac{\lambda \cdot \Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \dots\dots\dots (II.26)$$

$C_b(T)$, $C_b(T_{ref})$: concentrations en Cl^- fixées à la température T d’exposition [K] et à la température de référence T_{ref} [mol/kg de matériau sec], 293 [K]. $\Delta_r H$: enthalpie standard de réaction [J/mol], R : constante du gaz ($R=8,314$ [J/mol K]) et λ : paramètre expérimental.

Lindvall (Lindvall, 2003 cité par Nguyen, 2006) a travaillé sur des bétons de ciment CEM I 42,5 BV/SR/LA (ciment Portland résistant aux sulfates) de E/C = 0,4. Les bétons sont conservés en salle climatisée à 20 °C et 50 % HR pendant 28 jours au minimum, ensuite ils sont immergés dans une solution de NaCl à 7°C et 20 °C.

Cet auteur a conclu que la variation de la température d'exposition entre 7 et 20 °C n'est pas significative sur la quantité des chlorures fixés dans le béton (Figure II.22).

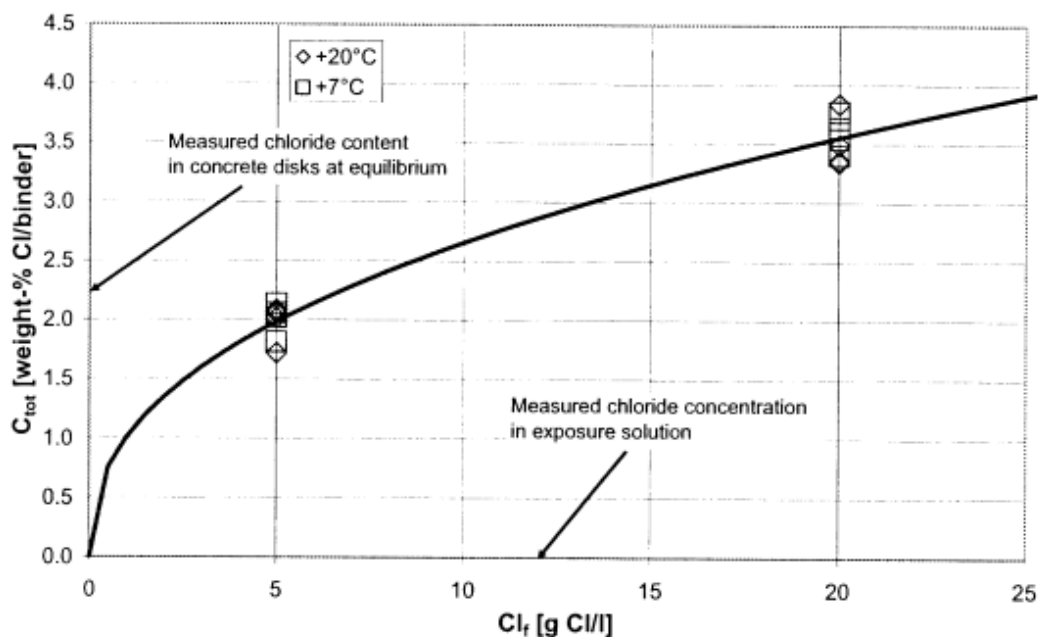


Figure II.22 : Variation des Cl^- fixés aux températures 7 et 20 °C en fonction des Cl^- libres (Lindvall, 2003 ; cité par Nguyen, 2006).

Nguyen (Nguyen, 2006) a aussi étudié l'interaction des chlorures sous l'effet de différents niveaux de température (5, 21, 35 et 80°C) sur la pénétration de chlorure dans des matériaux à base de CEM I et CEM V (pâtes et mortiers). Il a été observé que dans la gamme de 5 à 35°C, la fixation des chlorures n'est pas influencée par la température pour les matériaux de CEM I, elle augmente avec la température pour les matériaux à base de CEM V. A 80°C, la quantité de chlorures fixés est très faible pour les deux types de ciment, ceci est dû à la décomposition du sel de Friedel et des chloroaluminates de calcium hydratés à cette température. La structure du matériau a changé en formant le carbonate de calcium ($CaCO_3$) et la katoite.

II.4.3 Vieillissement naturel en site maritime

Les essais de migration ou d'immersions accélérés menés au laboratoire fournissent des résultats rapides. En revanche, les essais de vieillissement naturel dans un milieu chlorhydrique nécessitent une longue durée pour avoir une réponse plus ou moins fiable du comportement du matériau vis-à-vis de la pénétration des chlorures.

Bien que plusieurs tests d'exposition ont été menés dans le monde entier (Stark et col., 2002) (Lindvall, 2003) (Sleiman, 2008) (Thomas et col., 2011) (Valipour et col., 2013), la comparaison des résultats obtenus à partir de ces deux approches n'a pas aboutie à une relation empirique universelle. Il est clair que les tests en site maritime diffèrent des conditions du laboratoire et la pénétration des chlorures dans le béton est sujette à l'effet des paramètres de l'environnement réel (Meira et col., 2007).

II.4.3.1 Influence des conditions d'expositions

Il a été rapporté dans la section § I.4 qu'une structure en milieu marin est classé dans une zone environnementale distincte. Compte tenu des différences dans l'exposition de chaque zone, la pénétration des chlorures ne se fait pas de la même manière et la teneur en chlorure qui se forme sur la surface d'un béton est fonction de l'emplacement de la structure, l'orientation de la surface, le temps d'exposition aux chlorures, et les conditions d'exposition générale à l'égard des changements des marées, des vents dominants, des précipitations et l'exposition aux radiations solaires (Bamforth et col., 1998).

Il est clair, après la présentation des travaux de la littérature que la zone en immersion totale est gouvernée par la diffusion seule et le fait que cette partie de la structure est saturée en permanence, la concentration des chlorures en surface ne change pas avec le temps.

En zone de marnage, où le béton subit des cycles d'humidification/séchage, le risque est encore plus grand du fait de l'augmentation de l'oxygène. Il a déjà été observé que la profondeur de pénétration et la concentration en ions chlore augmentent avec la durée d'exposition (i.e le nombre de cycles) et, inversement, son coefficient de diffusion diminue de façon exponentielle (Ben Fraj, 2009). La durée d'exposition et le nombre de cycles ne sont pas les seuls paramètres qui influencent la profondeur de pénétration et la concentration en ions chlore du matériau, mais aussi la température et les niveaux d'humidité relative dans le béton (Oh et Jang, 2007).

La zone atmosphérique est affectée par les embruns marins dus principalement au vent qui véhicule des particules contenant des chlorures, qui vont s'accumuler au fil du temps et se déposer sur la surface du béton. De nombreux travaux de recherche indiquent que les

concentrations des chlorures relatives à la quantité qui s'accumule en surface, augmente de façon exponentielle avec la vitesse du vent (Gustafsson et col., 1996). Aussi, en raison du mouillage, l'humidité relative a une influence importante sur la concentration en chlorures, en particulier entre l'intervalle d'humidité relative de 50 à 70%. Par contre; l'effet de la pluviométrie contribue à supprimer certains chlorures, et devient plus efficace à des niveaux d'humidité relative plus élevés (Meira et col., 2006). La phase de séchage peut provoquer la présence de l'eau dans les pores, et éventuellement des ions chlorures solubles dans l'eau, et leur retour en surface peuvent être ensuite éliminés par précipitation. En conséquence le lavage des chlorures diminue leurs concentrations sur la surface, et change le signe de la pente du gradient de concentration. Si la loi de Fick est toujours valable, les ions chlorure diffusent de l'intérieur vers l'extérieur du béton (Paulsson-Tralla et Silfwerbrand, 2002). Toutefois, cette zone de l'ouvrage reste moins préjudiciable par rapport à la zone de marnage et la zone immergée.

Malgré les différents mécanismes de transport qui permettent aux chlorures de pénétrer dans le béton, on utilise généralement, une approche simpliste basée sur la seconde loi de Fick (éq. II.9) pour évaluer le taux de pénétration des chlorures et prédire la corrosion à long terme, en supposant que cette pénétration se produit par diffusion (Collepari et col., 1972).

Afin de résoudre la seconde loi de Fick, les conditions initiales et aux limites doivent être connues. La solution la plus courante de cette équation, est la fonction d'erreur (II.10) (Crank, 1975) que nous rappelons ici et qui est basée sur les hypothèses du coefficient de diffusion constant et la concentration en chlorure de surface constante. La solution de la seconde loi de Fick s'exprime par un profil de chlorure dans un échantillon de béton après avoir été soumis à une période fixe d'exposition à la solution saline ou à des valeurs de chlorure mesurées dans les échantillons prélevés sur le terrain (temps connu). Au moyen de cette méthode d'ajustement de courbe fournissant une assez bonne adéquation avec les profils de diverses conditions, la valeur du coefficient de diffusion apparent (D_a) et la concentration en surface (C_s) sont calculés (Costa et Appleton, 1999a) (Andrade, 2002). Ils sont également utilisés pour estimer le comportement du béton à long terme et estimer le moment où la concentration seuil atteindra l'armature et amorcera la corrosion (Costa et Appleton, 1999b) (Nilsson, 2009).

On rappelle que le coefficient de diffusion apparent est calculé pour une courbe des profils de concentration en chlorure mesurées à différentes profondeurs x de pénétration de la surface dans un essai en régime non stationnaire, donc il est exprimé par le volume de béton ou de masse du ciment et se rapporte à la quantité totale des chlorures dans l'échantillon (Andrade, 2002). Ceci suppose que la concentration en surface et du temps d'exposition

sont connus pour chaque type d'environnement d'exposition. Ainsi, les unités utilisées pour exprimer la concentration en chlorure dans un béton est montré en figure II.23 :

- Pour le béton: en % ou en kg/m^3 de béton
- Pour le ciment : en % ou en kg/kg de ciment
- Pour la solution de pore : en g ou mol Cl/l de solution

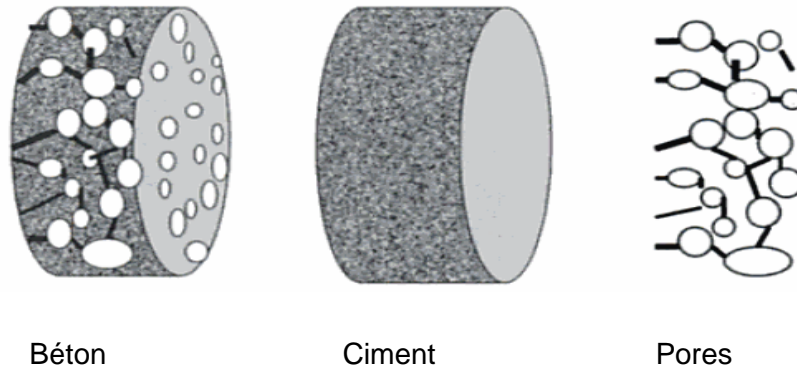


Figure II.23 : Unités de concentration en chlorure se rapportant au poids du béton ou du ciment ou à la quantité de l'eau évaporable dans les pores (Andrade, 2002).

II.4.3.2 Effet du temps d'exposition

La méthodologie présentée au paragraphe précédent est couramment employée dans différentes conditions d'exposition (zone immergée ou submergée). Cependant, de nombreuses hypothèses différentes ont été faites sur la dépendance temporelle de D_a et C_s et plusieurs équations ont été proposées (Andrade et col., 2011) (Presuel et col., 2013). En plus de l'état d'exposition, D_a et C_s sont supposées être fonction du temps et de l'âge du béton. Evidemment, le durcissement du béton se fait en plusieurs jours voire plus, et au fur et à mesure que l'hydratation se produit, la structure poreuse se raffine, ce qui réduit alors le coefficient de diffusion des chlorures avec l'augmentation du temps d'exposition ; tout en reconnaissant que le transport des chlorures par absorption capillaire est important dans les premiers millimètres de l'enrobage du béton.

Afin de surmonter le problème empirique du coefficient de diffusion de chlorure apparent qui diminue avec le temps, une manière plus correcte de la 2^{ème} loi de Fick est adoptée lorsque le coefficient de diffusion et la condition limite de concentration en surface sont variables avec le temps.

Tang et Gulikers (Tang et Gulikers, 1992) ont trouvés que le coefficient de diffusion d'un béton au jeune âge à haute résistance diminue considérablement avec l'âge. D'autres chercheurs (Bamforth et Price, 1993) (Bentz et col., 1996) ont rapporté des résultats similaires.

La réduction de la diffusivité observée pour le béton de haute performance (HPC) change de manière significative à mesure qu'il vieillit. Thomas et Bamforth (Thomas et Bamforth, 1999) ont proposé l'équation (II.27) pour estimer à quelle vitesse la diffusivité des chlorures va changer. Cette équation représente le coefficient de diffusion dépendant du temps ($D(t)$) (Tang et Nilsson, 1992) (Presuel et col., 2013).

$$D(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \dots\dots\dots (II.27)$$

Avec D_0 : coefficient de diffusion apparent au temps de référence t_0 , et n est le facteur d'âge dépendant du type de liant ou du rapport E/C.

Enfin, d'autres auteurs (Gaal et col., 2006) considèrent qu'il existe trois types de coefficients de diffusion de chlorure en fonction de leur variation dans le temps: coefficient de diffusion constant au cours du temps ($D = \text{cst}$), le coefficient semi-dépendant du temps

$$D(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \text{ et le coefficient totalement dépendant du facteur temps } D = \frac{D_0}{1-n} \left(\frac{t_0}{t} \right)^n .$$

La différence entre ces trois types de coefficient de diffusion est représentée sur la figure II.24.

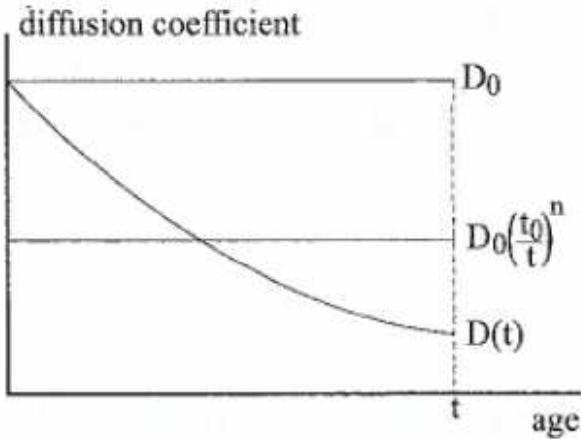


Figure II-24 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps (Gaal et col., 2006).

Une illustration de cette variation du coefficient de diffusion en fonction du temps en relation principalement avec le type de ciment, le rapport E/C et le type d'exposition est présentée par les figures II.25 et II.26.

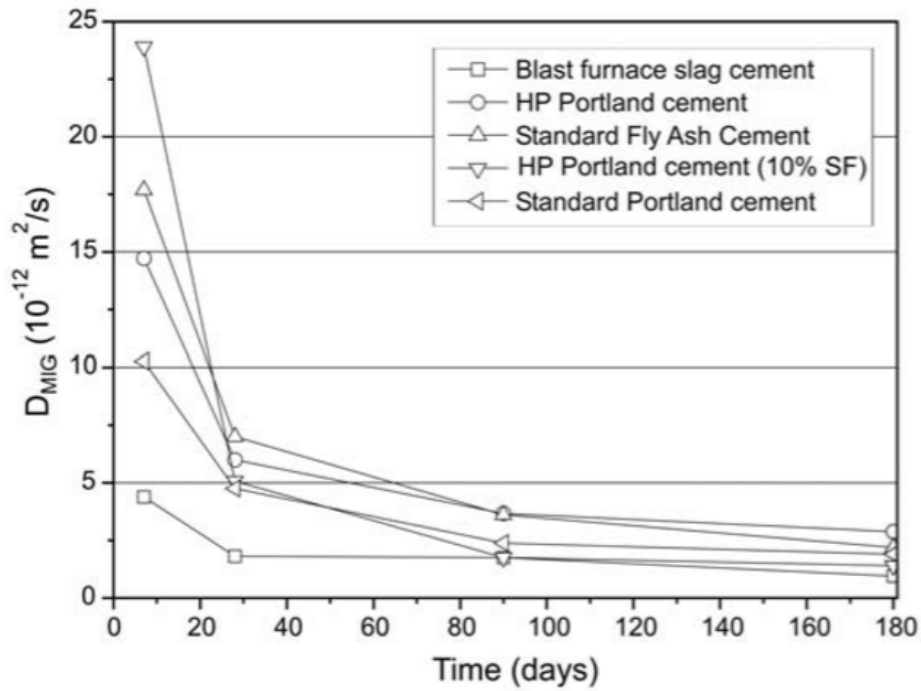


Figure II.25 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps avec différents types de ciment (Gjørsv et col., 2002)

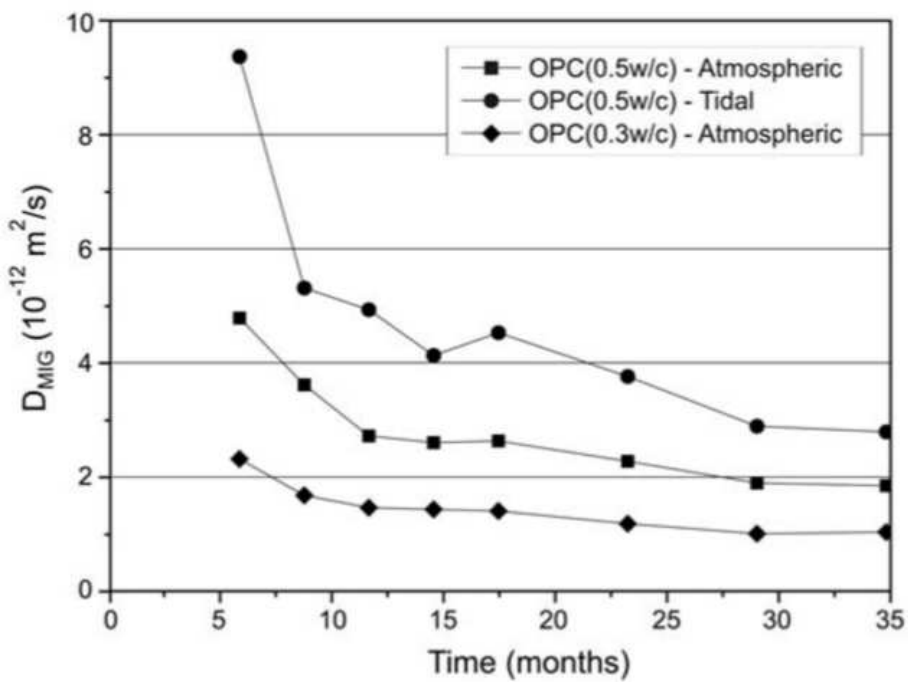


Figure II.26 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps avec différents rapports E/C et différentes conditions d'exposition (Costa, 1997)

II.4.3.3 Synthèse de quelques travaux

Un recueil de quelques investigations faites en site maritime est présenté dans cette section. Bien qu'il y ait une dispersion des résultats suivant les méthodes expérimentales menées, la majorité des résultats obtenus montre qualitativement ce qui est généralement admis pour la profondeur de pénétration des chlorures, le taux d'accumulation de chlorures de surface, et le coefficient de diffusion.

Les tests en site maritime ont commencé depuis longtemps, quand les infrastructures portuaires à travers le monde ont connues des problèmes d'infiltration d'eau. Les premiers tests ont été lancés sur une variété de spécimens de mortier en 1896 au Japon par Mr Hiroi (Sarukawa et col., 1994); en fait, plusieurs échantillons ont été mis à l'épreuve pour une durée d'exposition de 50 ans. Les essais de traction ont permis de qualifier le béton vis-à-vis de sa durabilité.

Roy et col. (Roy et col., 1993) ont réalisés des essais sur 5 types de bétons avec et sans superplastifiant en faisant varier le rapport E/C. L'exposition des spécimens cubiques de 5x5x10 cm ont été mis à l'épreuve sur site maritime dans l'océan indien au sud de Singapour en les répartissant dans les zones immergée, de marnage et atmosphérique, en prenant en compte leur orientation géographique (Est et Ouest). La détermination des profils des chlorures a été faite à des temps d'expositions allant jusqu'à 80 semaines (Fig II.27).

Les profils de chlorures mesurés en se basant sur la théorie de diffusion, est en bon accord avec les tests menés au laboratoire pour les 3 zones. Le coefficient de diffusion calculé a été jugé dépendant principalement du rapport E/C du béton et reste peu variable avec l'ajout de superplastifiants. Également, la pénétration des chlorures dans les échantillons de béton en zone atmosphérique a été jugée la plus faible parmi les trois zones. Pour les zones de marnage et submergée, les résultats obtenus pour les différents échantillons de béton ont été jugés presque similaires. Cependant, pour la zone atmosphérique, la différence dans les taux de chlorure entre les orientations opposées se sont avérées être sensibles. Alors que la pénétration de chlorure dans la section d'échantillon face à l'Ouest a été jugée extrêmement faible, la pénétration était beaucoup plus élevée à la section d'échantillon face à l'Est à cause du vent dominant. Enfin, l'exposition de 80 semaines est relativement courte, tant que les tendances d'un modèle prédictif probable de pénétration des chlorures se fait par rapport à des structures en béton soumises à de longues périodes d'exposition.

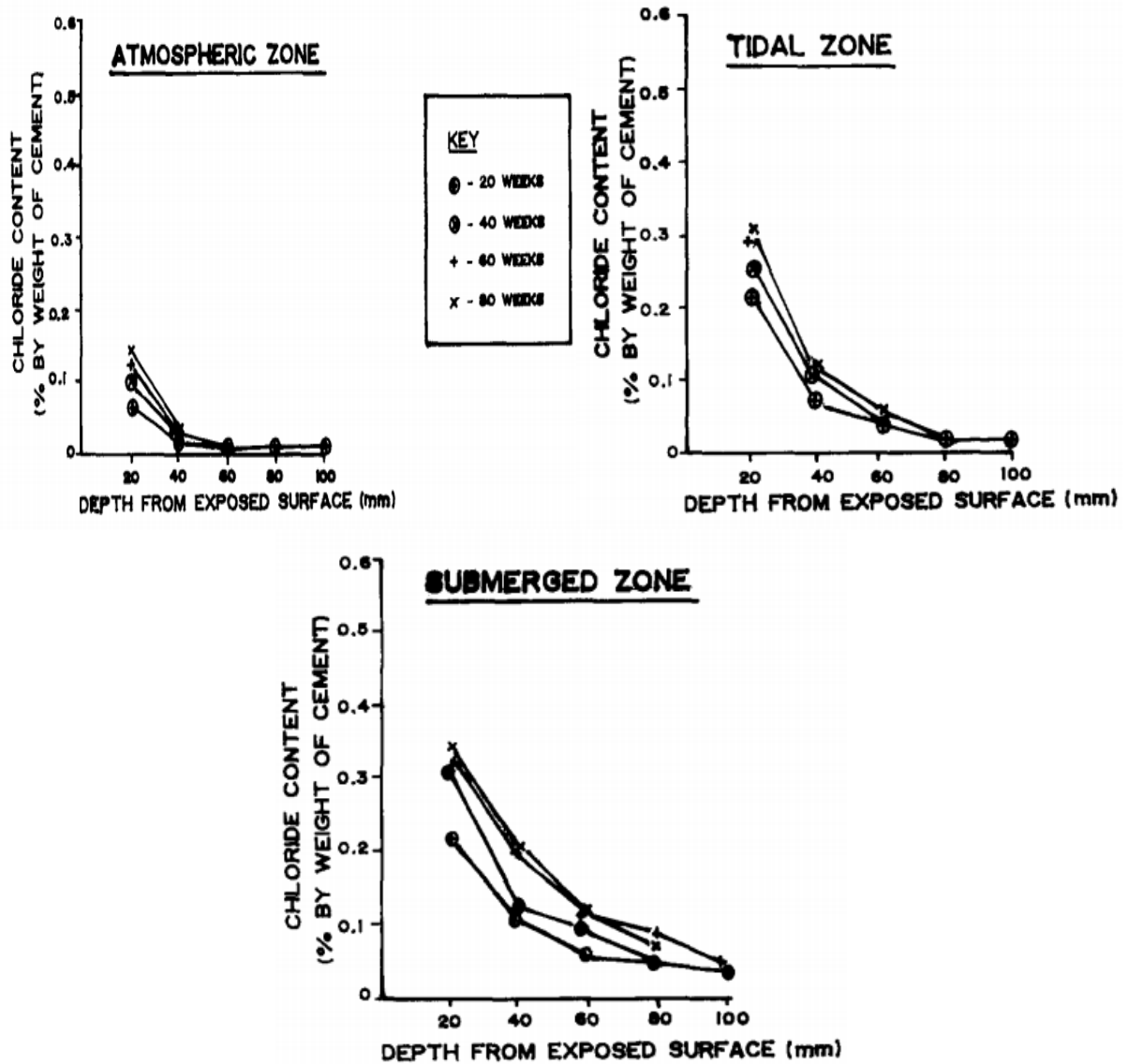


Figure II.27 : Profils de concentration des chlorures pour les échéances de 20, 40, 60 et 80 semaines d'exposition pour un béton ordinaire (Roy et col., 1993)

Sandberg et col. (Sandberg et col., 1998) ont exposés des dalles en béton armé pendant 5 ans sur la côte ouest de la Suède (environ 32 g/l de NaCl en mer du nord) en étudiant différents mélanges de béton avec variation du rapport E/C, type de ciment, la quantité et le type d'additions pouzzolaniques utilisés dans le liant. Les profils de pénétration des chlorures totaux ont été analysés à différents temps d'exposition à 3 niveaux représentant la partie immergée, la zone d'éclaboussure, et la zone atmosphérique. Après 5 ans d'exposition, les résultats ont confirmé la relation inverse entre rapport eau/liant et la pénétration des chlorures. L'utilisation de 5-10% de fumée de silice dans le liant a eu un effet très positif sur la réduction de la pénétration de chlorure, mais peu ou pas d'apport bénéfique a été trouvé

pour le béton avec des cendres volantes dans le liant par rapport à l'utilisation de 5% de fumée de silice. Le taux de pénétration de chlorure exprimé par le calcul de la diffusivité de chlorure effectif a tendance à diminuer avec le temps. Le béton à haute performance avec $E/C \leq 0,4$ et un minimum de 5% de fumée de silice présentait une diffusivité de chlorure efficace dans la plage de $1 \text{ à } 5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ après 5 ans d'exposition dans la zone d'embruns. Ces données fournissent une base pour la prédiction de la pénétration des chlorures dans le béton dans un environnement de classe d'exposition donnée.

II.5 CONCLUSIONS

L'état de l'art que nous avons élaboré sur l'aspect théorique des lois régissant les phénomènes de transport dans les bétons, a mis en évidence différents modes de transport des ions chlorures. Ainsi un matériau partiellement saturé (en zone des embruns ou soumis aux cycles d'humidification-séchage) pourrait être gouverné par la loi de transfert hydrique couplée à la loi de transport des ions chlorure. Cette dernière loi pourrait être appliquée indépendamment dans les conditions saturées (en zone immergée). Aussi les différentes méthodes expérimentales permettant de quantifier les coefficients de diffusion et les isothermes d'interactions dans les matériaux cimentaires ont été exposées.

À travers les travaux de recherches qui ont été réalisés par différents auteurs, il a été constaté que peu de travaux ont intégré l'effet de la température et même si ce facteur a été introduit, la plus part d'entre eux étudient le transfert ionique dans les matériaux cimentaires saturés parfois avec un traitement thermique préalable, en se basant sur les essais de diffusion ou d'immersion pour la détermination du coefficient de diffusion utilisant les lois de Fick. Aussi, ce paramètre est largement intégré dans le cas des simulations numériques tenant compte de certaines hypothèses notamment l'énergie d'activation.

On retiendra aussi, que le transport des chlorures en environnement marin est affecté par plusieurs paramètres notamment le type du matériau, les conditions et les périodes d'expositions.

Dans le cadre de cette thèse, on propose de développer un dispositif expérimental qui nous permettra d'étudier le couplage de diffusion avec la température puisqu'on sait que cette dernière a une influence majeure sur le transfert des chlorures.

L'autre objectif est d'évaluer la durabilité des bétons locaux, en étudiant leur vieillissement naturel dans un environnement marin réel.

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

PROGRAMME EXPERIMENTAL ET DEVELOPPEMENT METROLOGIQUE

CHAPITRE III : PROGRAMME EXPERIMENTAL ET DEVELOPPEMENT METROLOGIQUE

III.1 INTRODUCTION

Le programme expérimental, composé d'essais de laboratoire et insitu, est abordé dans ce chapitre. Ce dernier comporte une présentation des matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales adoptées. La campagne d'essais réalisée au laboratoire a pour objectif de caractériser des bétons par rapport à quelques indicateurs de durabilité, et vise ensuite à évaluer l'incidence de la température sur le coefficient de diffusion des chlorures ainsi que l'interaction matrice cimentaire/ions chlore. L'intervalle des températures choisies variant de 5 à 50°C, simule le climat méditerranéen. A cet effet, un dispositif produisant le chaud et le froid est relié à la cellule de migration sous champ électrique pour permettre de coupler la diffusion des chlorures aux conditions thermiques spécifiques au sein des matériaux cimentaires testés en vue d'estimer leur coefficient de migration pour chaque température préconisée.

La partie in situ du projet de recherche a pour objectif de diagnostiquer d'une part des ouvrages en béton du port de Ghazaouet, et de suivre d'autre part la pénétration des ions chlorures des échantillons de bétons mis à l'épreuve en immersion partielle ou totale dans un environnement réel (mer de méditerranée) en tenant compte des conditions d'expositions. La durée d'exposition des éprouvettes suit un échancier où des prélèvements y sont effectués pour les périodes de 3, 6, 9, 18 et 36 mois afin de suivre la cinétique de la diffusion des chlorures dans la masse du béton. Les résultats obtenus seront comparés dans un premier temps avec différents modèles existants dans la littérature et dans un second temps aux résultats d'essais de simulation menés en parallèle au laboratoire en vue de trouver une corrélation entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré.

III.2 MATERIAUX UTILISES

Dans ce paragraphe, on présente les matériaux employés (ciment, ajouts et granulats), les méthodes de conditionnement des échantillons, les différentes formulations étudiées et les différents essais permettant d'étudier les propriétés et les paramètres de transfert des bétons.

III.2.1 Ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland composé CPJ-CEM II/A 42.5 conforme à la norme Algérienne (NA 442, 2000). Il est constitué de 85% de clinker, 12 % de pouzzolane naturelle et 3% de gypse. Il a été fabriqué à la cimenterie de Béni-Saf sis à Ain-Temouchent. Son analyse chimique faite à l'usine est fournie par le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique du ciment de Béni-Saf CEM II/A 42.5.

Composition chimique	Teneur (%)
SiO ₂	27,95
Al ₂ O ₃	5,43
Fe ₂ O ₃	3,05
CaO	56,37
MgO	0,71
SO ₃	2,53
Na ₂ O	0,30
K ₂ O	0,43
CaO _{Free}	0,75
Perte au feu	3,11

La composition potentielle des principales phases du ciment en fraction massique est déterminée par les équations de Bogue (1952) et sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition de Bogue du ciment utilisé.

Principales phases	Composition de Bogue (%)
C ₃ S	55,65
C ₂ S	20,18
C ₃ A	9,77
C ₄ AF	9,5

La densité du ciment est de l'ordre de 3070 kg/m³ et sa surface spécifique Blaine est de 2705 cm²/g.

III.2.2 Pouzzolane naturelle

La pouzzolane naturelle utilisée est d'origine volcanique, elle est extraite du gisement de Bouhmidi situé à Béni-Saf (nord-ouest de l'Algérie). Sa pouzzolanité a été vérifiée dans le cadre des travaux de Kaid et col. (Kaid et col., 2009). Ce matériau est admis à être utilisé pour remplacer jusqu'à 40% du ciment Portland ordinaire, en raison de sa compatibilité chimique avec une teneur totale de SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ ≥ 70% (Tableau III.3) conformément aux spécifications exigées par la norme NF EN 197-1 (NF EN 197-1, 2001) et les standards américains (ASTM C595, 2003).

La pouzzolane naturelle a été séchée à 105 °C et utilisée sous forme de poudre résultant d'un broyage et tamisage au tamis de 80µm. Sa densité est de 2500 kg/m³ et sa surface spécifique Blaine est de 3360 cm²/g.

Tableau III.3 : Composition chimique de la pouzzolane naturelle (Kaid et col., 2009)

Composition chimique	Pouzzolane naturelle (%)
SiO ₂	46,8
Al ₂ O ₃	18,8
Fe ₂ O ₃	10,5
CaO	9,2
MgO	3,8
SO ₃	0,2
Na ₂ O	0,8
K ₂ O	0,5
CaO _{libre}	–
Perte au feu	6,5

La courbe granulométrique de la pouzzolane naturelle et du ciment est illustrée par la figure III.1.

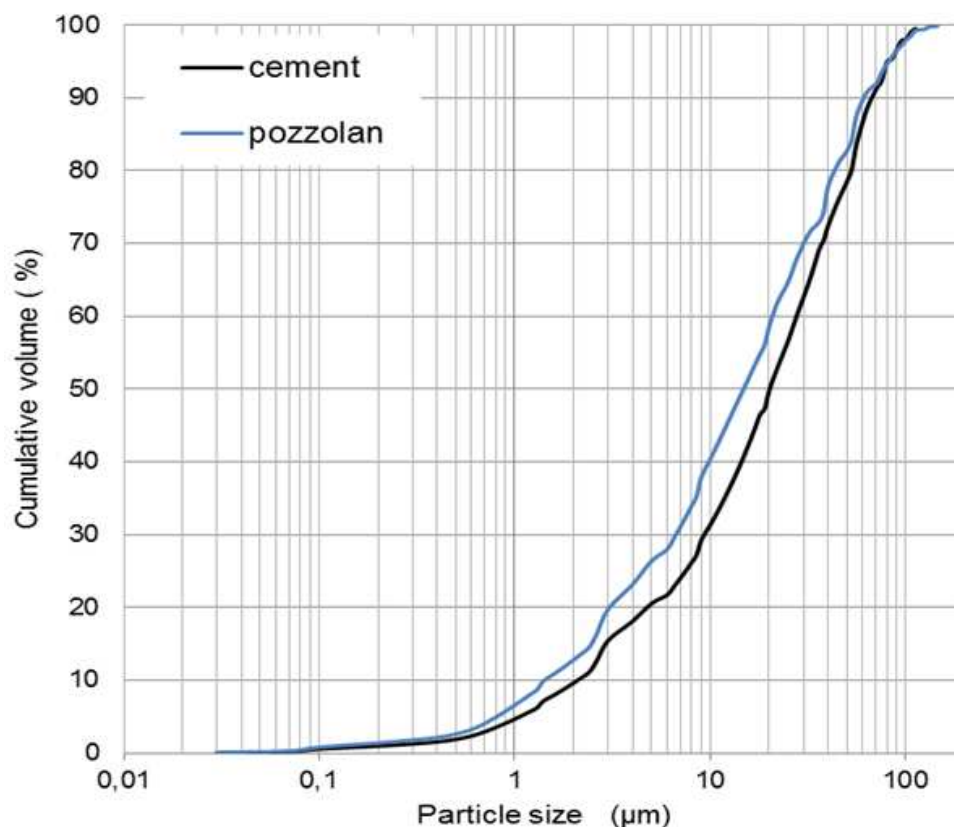


Figure III.1 : Courbes granulométriques au laser du ciment CEM II/A 42.5 et de la pouzzolane naturelle

III.2.3 Les granulats

Les granulats utilisés dans cette étude sont des granulats de type calcaire dur compact concassé. Fournis par la carrière de l'ENG Sidi-Abdelli sis à Tlemcen, leur granulométrie est défini comme suit :

- Sable de classe 0/4, de masse volumique apparente $1,47 \text{ g/cm}^3$, et un module de finesse de 2,95 (plutôt grossier).
- Trois graviers de classes granulométriques respectives : 4/8, 8/16 et 16/25, ayant pour masse volumique apparente $1,35 \text{ g/cm}^3$.

III.3 COMPOSITION DES BETONS

Deux séries de bétons ont fait l'objet de cette étude :

- un béton ordinaire, référencié (BO), sans ajout et qui a déjà fait l'objet d'une étude au sein de notre laboratoire dans le cadre de la thèse de Boukli Hacène (Boukli, 2009) qui les a caractérisés vis-à-vis à la fois des propriétés physiques à l'état frais et de la résistance mécanique à l'état durci (Tableau III.4). Ces bétons ont été formulés selon la méthode de Dreux-Gorisse (Dreux et Festa, 1998), tout en gardant les mêmes proportions de granulats avec variation du rapport E/L (0,50 ; 0,55 et 0,60) notés respectivement BO1, BO2 et BO3, afin d'évaluer l'effet du rapport E/L sur les paramètres de transfert.

Tableau III.4 : Composition et propriétés des bétons ordinaires

Constituants	BO1	BO2	BO3
Gravier 16-25 (kg/m^3)	533	533	533
Gravier 8-16 (kg/m^3)	432	432	432
Gravier 4-8 (kg/m^3)	144	144	144
Sable 0-4 (kg/m^3)	660	660	660
Ciment CPJ-CEM II/A 42.5 (kg/m^3)	350	350	350
Eau d'ajout (l)	175	192,5	210
E/L (%)	0,50	0,55	0,60
Affaissement (cm)	6	8	11
Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	39,14	34,10	29,48
Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	-	37,80	-
Porosité ouverte (%)	-	15,08	-

- La deuxième série est une variante du béton ordinaire prenant comme référence un béton (BO2) de rapport E/L=0.55. Ce béton est choisi parce qu'il couvre la majeure partie du béton utilisé dans la réalisation de nos bâtiments et même les structures maritimes récemment réalisés dans la région ouest de l'Algérie. Afin d'évaluer l'effet de la pouzzolane naturelle sur les propriétés de transfert, la pouzzolane a été substituée au ciment à différentes teneurs massiques de 5, 10 et 15% notés respectivement BPZ5, BPZ10 et BPZ15. Le détail de ces formulations est consigné dans le tableau III.5.

La campagne d'essais menée dans ce programme de recherche concerne d'abord, une caractérisation de tous les bétons formulés vis-à-vis des indicateurs de durabilité notamment la porosité accessible à l'eau, la porosité au mercure, la diffusion et l'analyse thermogravimétrique. Egalement, quelques échantillons ont subi des observations au MEB (Microscope Electronique à Balayage) muni de spectrométrie en énergie (EDS).

Tableau III.5 : Composition et propriétés des bétons pouzzolaniques

Constituants	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Gravier 16-25 (kg/m ³)	533	533	533
Gravier 8-16 (kg/m ³)	432	432	432
Gravier 4-8 (kg/m ³)	144	144	144
Sable 0-4 (kg/m ³)	660	660	660
Ciment CPJ-CEM II/A 42.5 (kg/m ³)	332,50	315	297,5
Pouzzolane (kg/m ³)	17,5	35	52.5
E/L (%)	0,55	0,55	0,55
Affaissement (cm)	8	7	6
Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	-	32,50	-
Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	-	40,20	-
Porosité ouverte (%)	-	13,79	-

Lors de l'étude de l'effet de la température sur le coefficient de diffusion, et vu l'importance du temps d'expérimentation, seulement deux formulations de bétons ont été sélectionnées à savoir un béton ordinaire (BO2) et un béton pouzzolanique BPZ10. Cette étude a été effectuée en milieu saturée. Aussi, et afin de maîtriser les différents paramètres, les mêmes bétons ont été choisis pour l'étude des isothermes d'interactions matrice cimentaire/chlorures à différentes températures.

L'exposition en vieillissement naturel in-situ a été conduite en gardant les mêmes formulations BO2 et BPZ10 avec des conditions d'expositions en milieu saturé et non saturé. Pour faire la comparaison, un essai de diffusion naturelle a été mené sur ces mêmes bétons au laboratoire.

III.4 CONFECTION ET CONSERVATION DES CORPS D'EPREUVE

Les procédures de fabrication et de conservation des échantillons de bétons sont réalisées conformément à la norme NF EN 206-1 (NF EN 206-1, 2005). On a utilisé des moules cylindriques métalliques de dimensions 16 x 32 cm pour les essais de résistance, et les moules cylindriques en PVC de dimensions 11 x 22 cm, pour les essais de durabilité. Les éprouvettes ont été confectionnées pour chaque béton. Après 24 heures du coulage, elles ont été démoulées, puis immergées dans l'eau à 20° C pendant 28 jours.

A l'issue de la cure humide, les éprouvettes 11 x 22 cm sont découpées à l'aide d'une scie circulaire diamantée de manière à en extraire trois disques de 50 mm d'épaisseur situé à

égale distance des extrémités. Les disques issus d'une même éprouvette sont repérés par des numéros selon le niveau où ils ont été prélevés (Figure III.2). Les disques sont ensuite rectifiés, et leur épaisseur est mesurée avec une précision de 0,1 mm (photo III.1).

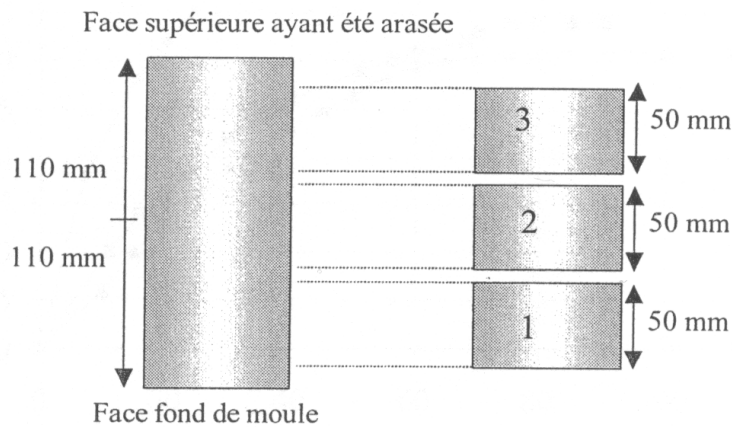


Figure III.2 : Extraction des disques de l'éprouvette cylindrique de dimensions 11x22 cm.



Photo III.1 : Disque d'un béton 5x11 cm.

La surface latérale de chaque disque a été enduite de deux couches de résine époxy imperméable qu'on a laissée sécher pendant 24 heures. Le résinage permet d'assurer un transfert monodirectionnel de matière traversant les disques lors des mesures de diffusivité. A noter que les disques servant pour la mesure de la porosité accessible à l'eau n'ont pas subi cette imperméabilisation.

Cependant, d'éventuels gradients de perméabilité des disques selon leurs niveaux d'extraction dans l'éprouvette, peuvent être mis en évidence suite à la mise en place du béton lors du coulage dans les moules cylindriques. Les disques proches de la face «fond de moule » sont légèrement moins perméables. Ce fait peut s'expliquer par une compacité plus importante du béton en fond de moule. Néanmoins, il n'est pas observé de gradient notable

dû à la mise en œuvre du béton dans les moules. La perméabilité semble plus homogène dans la partie médiane des éprouvettes (Picandet, 2001).

Par la suite, afin d'éviter les effets de bord (béton de peau) modifiant la répartition des granulats, seul le disque cœur (n°2) 50 x 110 mm de l'éprouvette 11 x 22 cm est pris en compte dans cette étude (représentatif).

Afin d'évaluer la durabilité de nos bétons en mettant en exergue l'influence de la variation du rapport E/L ou la substitution pouzzolanique, et selon l'indicateur de durabilité à déterminer, les différents échantillons ont subi un traitement préalable avant les essais, selon les procédures AFPC-AFREM (AFGC, 1997).

III.5 PROTOCOLES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

III.5.1 Caractérisation mécanique

Pour chaque composition, les deux extrémités des éprouvettes de béton 16x32 cm sont soumises à un surfaçage à l'aide du soufre normalisé conformément à la norme NA 2599 (NA 2599, 2000). Le surfaçage est effectué afin d'obtenir une planéité parfaite des faces de chargement. Trois éprouvettes de chaque composition ont été testées en compression à 28j et à 90j conformément aux prescriptions de la norme NA 427 (NA 427, 2000).

III.5.2 Essais de durabilité

III.5.2.1 Porosité

Deux méthodes peuvent être utilisées pour caractériser la porosité d'un matériau cimentaire. La première méthode est la mesure de la porosité à l'eau qui donne la porosité globale d'un matériau. La deuxième méthode d'évaluation est celle de la porosité au mercure. Contrairement à la porosité à l'eau, cette méthode permet d'obtenir les dimensions des pores.

III.5.2.1.1 Porosité à l'eau

La porosité accessible à l'eau (ou porosité ouverte) est un paramètre de premier ordre dans l'évaluation et la prévision de la durabilité des bétons. C'est en effet un indicateur de la qualité du matériau car il conditionne la plupart des phénomènes physico-chimiques internes pouvant conduire à sa dégradation. La porosité accessible à l'eau reste la méthode la plus préconisée (AFGC, 1997). Il ressort que l'accessibilité dépend prioritairement de la porosité du matériau. Compte tenu de la dimension des plus gros grains des granulats utilisés dans nos bétons, la taille de l'échantillon représentatif excède une centaine de cm³.

Afin d'assurer une saturation complète, la conduite de cette mesure est réalisée suivant la procédure de l'AFPC- AFREM modifiée (Ben Fraj, 2009). Comme le montre la photo III.2, le

principe consiste à placer un disque de béton dans un dessiccateur étanche en le surélevant par des cales afin d'optimiser la surface de contact. Une fois le dessiccateur fermé, le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à ce que l'on atteigne une pression constante de 25 mbars, le vide est maintenu pendant au moins 4h. L'eau est introduite par la suite. Les temps d'immersion pour chaque procédure de saturation sont détaillés sur la figure III.3. On déconnecte le récipient de la pompe à vide et on introduit l'eau d'immersion jusqu'à ce que le corps soit recouvert d'environ 2 cm d'eau. Les temps d'immersion pour chaque procédure de saturation sont détaillés sur la figure III.3.

La porosité accessible à l'eau est obtenue par la relation suivante :

$$P = \frac{(M_{\text{air}} - M_{\text{sec}})}{(M_{\text{air}} - M_{\text{eau}})} \dots\dots\dots (III.1)$$

Où : M_{air} (g); M_{sec} (g) et M_{eau} (g) sont respectivement la masse de l'échantillon saturé pesé à l'air, la masse de l'échantillon séché à 105°C, et la masse pesée sous l'eau.



Photo III.2 : Dessiccateur et Pompe à vide pour saturation sous vide

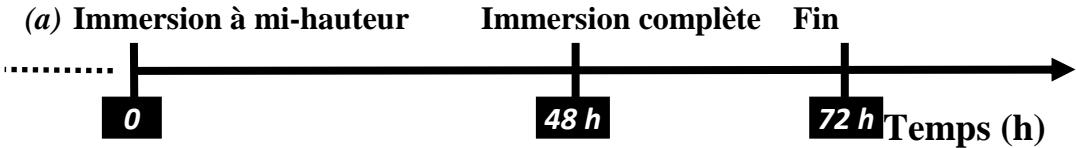


Figure III.3 : Procédure de saturation selon AFPC-AFREM modifiée (Ben Fraj, 2009)

III.5.2.1.2 Porosité au mercure

Le transport de masse est largement contrôlé par la porosité. Le porosimètre à mercure est important pour caractériser le système capillaire des pores dans un matériau à base de ciment. Ainsi, les mesures de porosimétrie au mercure (MIP) sont couramment utilisées pour avoir plus d'informations sur le volume des pores accessibles et leur distribution porale fournissant la connectivité des pores, de plus la taille du pore critique est considéré comme pertinent pour l'évaluation de la résistance à la pénétration des chlorures (Li, 2014). Les tests de porosité au mercure ont été réalisés au laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire de l'université de Nantes en France, il s'agit d'un 'Micrometrics Auto Pore IV Mercury Porosimeter' (photo III.3) capable de générer des pressions allant de 0 à 200 MPa et d'investir des diamètres de pores dans la gamme comprise entre 6 nm et 360 μm .

Pour cette campagne d'essai, la cure humide a été réalisée jusqu'à 90 jours, ensuite des échantillons cubiques de chacun des mélanges sont découpés à partir du disque cylindrique 110x50 mm à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Les échantillons préparés ont des dimensions d'environ 1,5 x 1,5 x 2 cm^3 et sont adaptables au pénétromètre utilisé (15 cc). Ils sont ensuite placés dans une étuve ventilée à 40°C. Cette étape de séchage (jusqu'à stabilisation de la masse) est choisie de manière à ne pas endommager la structure interne du matériau.



Porosimètre à mercure



Pénétromètre



Basse pression



Haute pression

Photo III.3 : Porosimètre à mercure Autopore IV et pénétromètre
(Laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire, Université de Nantes).

A l'issue du séchage, le poids de l'échantillon sec est évalué, ensuite il est mis dans le pénétromètre (Photo III.3), puis on installe le pénétromètre chargé dans un port de basse

pression. Une évacuation sous vide est effectuée et la basse pression est générée par de l'azote gazeux. La pression augmente progressivement, et force la pénétration du mercure dans les pores à travers la surface de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir le volume du mercure intrusé à basse pression. On installe ensuite le pénétromètre dans le port de haute pression; pour permettre au mercure de rentrer dans l'échantillon et de combler les pores plus fins. Pendant l'essai, les échantillons sont injectés de mercure par paliers de pression. Une fois que la pression commence à se stabiliser, l'appareil est arrêté et les résultats sont enregistrés. Cependant, le suivi des pressions et du volume d'intrusion au cours de l'expérience, nous permettra d'obtenir une mesure du volume cumulé des pores. Le processus de pénétration dans les pores est régi par l'équation de Washburn-Laplace dans lequel la taille des pores est assimilée à des capillaires cylindriques, et qui sont inversement proportionnels à la pression appliquée:

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \dots\dots\dots(III.2)$$

Où d est le diamètre du pore (µm) ; γ est la tension superficielle du mercure dans le vide (N/m), θ est l'angle de contact du mercure avec le solide (degrés) et P est la pression appliquée (bar).

Enfin, on obtient par différentiation logarithmique une courbe qui montre l'intrusion du mercure en fonction du diamètre des pores. Cette courbe permet d'obtenir la distribution porale du matériau. On peut aussi grâce à cette courbe identifier les diamètres de pénétration du mercure et donc les diamètres minimum et maximum des pores de l'échantillon

III.5.2.2 Transfert des ions chlorures et interactions

III.5.2.2.1 Diffusion des chlorures

➤ Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce travail, quatre cellules de diffusion ont été conçu au sein du laboratoire EOLE. Leur fabrication a été rendue possible avec la participation du laboratoire GeM de l'IUT de Saint-Nazaire.

Le principe de la cellule de diffusion repose sur la simulation du phénomène de transfert des ions chlorures à travers un béton en condition saturée. Elle est formée de deux compartiments cylindriques en PVC et plexiglas transparent avec une capacité approximative de 1,82 litres.

Pour la conduite de l'essai, le disque de béton de 5 cm de hauteur et de 11 cm de diamètre, préalablement saturé sous vide avec une solution alcaline de base (KOH : 4,65 g/l et NaOH : 1 g/l) est placé entre les deux conteneurs de la cellule solidarifiée fermement à l'aide de six tiges métalliques avec des écrous. Cette de solution est choisie pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton et pour limiter les effets de lixiviation.

La jonction disque/cellule est imperméabilisée avec un joint en silicone marin autour de la périphérie de l'échantillon pour assurer une parfaite étanchéité. Pendant les deux premiers jours, les deux compartiments de la cellule sont remplis d'une solution basique (NaOH : 1g/l et KOH : 4,65g/l) afin de compléter la saturation et aussi de vérifier l'étanchéité du système. Par la suite, la solution du compartiment amont est chargée en NaCl de concentration $C_{\text{amont}} = 30\text{g/l}$, concentration proche de celle de l'eau de la Méditerranée.

Pour l'essai de migration, le transport des ions à travers une éprouvette de béton saturée est accéléré par l'application d'un champ électrique aux bornes de la cellule (Photo III.4).

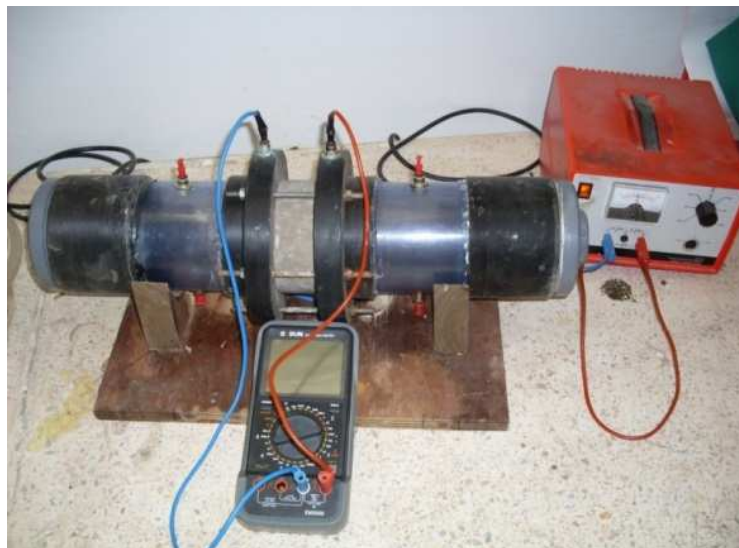


Photo III.4 : Cellule de migration

L'application du champ électrique est effectuée par l'intermédiaire de deux électrodes (photo III.5) l'une sous forme d'un disque inoxydable (cathode) placée dans le compartiment amont, l'autre sous forme de spirale en cuivre-nobium placée dans le compartiment aval (anode). Ces électrodes sont reliées à un générateur de tension continue, dont l'électrode du compartiment amont est branchée au pôle négatif de l'alimentation et l'électrode du compartiment aval est reliée au pôle positif (Djerbi, 2007).

La tension physiquement appliquée à l'échantillon est maintenue à une valeur constante. Pour maintenir fixe cette tension, des ajustements sont périodiquement effectués au cours des essais à l'aide de deux électrodes de références sous forme de tige en cuivre-nobium

placées au plus près de l'échantillon. Ces électrodes sont ensuite reliées à un voltmètre qui nous permet de connaître la différence de potentiel au bord de l'échantillon (Photo III.4).



Cathode



Anode

Photo III.5 : Electrodes d'alimentation

Une tension de 12 V est appliquée entre les deux compartiments par l'intermédiaire du générateur de courant, de sorte à créer un champ électrique de 400 V/m, et à « forcer » les ions Cl^- à migrer; car une variation de 1 V peut être observée. Ce choix résulte d'un compromis entre la volonté de minimiser les phénomènes de diffusion par rapport aux phénomènes de migration, la limitation de l'échauffement des solutions par effet Joule et la durée des essais (Arsenault, 1999).

L'essai commence lorsque le champ électrique est appliqué. Les ions chlorure vont se déplacer au sein du béton saturé à la fois par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et par migration sous l'effet du champ électrique. Afin de maintenir des conditions aux limites constantes, les compartiments amont et aval sont régulièrement vidangés, rincés et remplis de solution initiale. Une variation de la concentration amont à 5 % est respectée. Pour la solution aval, une variation de l'ordre de 1 % de valeur nominale de la concentration est tolérée. La fréquence de renouvellement du compartiment aval est d'une fois par jour. Le coefficient de diffusion effectif (de migration) est déterminé à partir de la mesure de la concentration en chlorures dans le compartiment aval par dosage de solutions prélevées à intervalle de temps régulier. La durée de l'essai est estimée à plus de 20 jours ; elle dépend du type du béton testé et s'arrête une fois le régime permanent établi.

➤ **Protocole de mesure**

A chaque échéance, trois prélèvements des solutions ont été effectués, lors de la vidange quotidienne du compartiment aval. Les prélèvements sont gardés dans des flacons en polyéthylène fermés hermétiquement et stockés à la température de 20 ± 5 °C avant dosage. La solution prélevée est pesée pour déterminer son volume exact.

La détermination de la concentration en chlorure est effectuée sur solutions prélevées (50 ml) par titrage potentiométrique, avec ajout de nitrate d'argent AgNO_3 de 0,05M en milieu acide. Le matériel utilisé pour la titration comporte un titrimètre (Methrom 736) couplé à un passeur automatique d'échantillon. L'ensemble est piloté par un logiciel (Methrom TiNET2) qui enregistre également les résultats de mesure. La précision sur la mesure du volume équivalent est de l'ordre de 0,05% (Photo III.6).

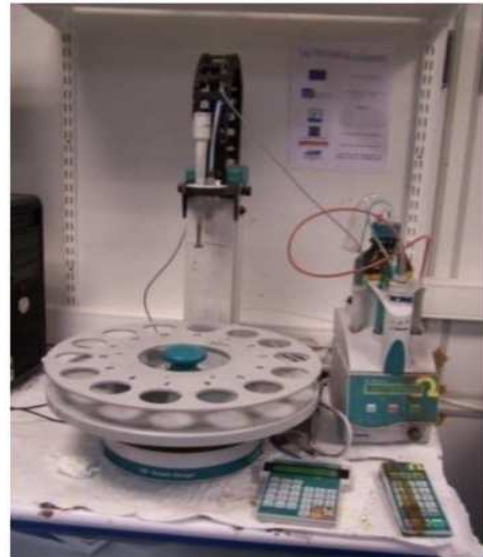


Photo III.6 : Titrimètre potentiométrique
(Laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire).

Cette expérience, nous permet de déterminer J , le flux d'ions chlorures passant à travers les échantillons de béton. Connaissant J , il est ensuite possible de calculer le coefficient de diffusion des ions chlore.

➤ **Calcul du coefficient de diffusion**

Le coefficient de diffusion est obtenu quand la diffusion des ions chlorures dans le béton est en régime stationnaire (voir §II.3.2). La figure II.4 (voir §II.3.1.1) représente l'évolution de la concentration cumulée de la solution du compartiment aval en fonction du temps. Cette courbe présente généralement deux parties :

- Le régime non stationnaire comporte deux zones une phase d'initiation où l'évolution de la concentration est très lente, et une phase de transition où l'évolution de la concentration en fonction du temps est plus rapide ; mais croît de façon non linéaire,
- Le régime stationnaire où l'évolution de la concentration est linéaire. C'est cette partie de la courbe qui est utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion.

L'intersection de la droite obtenue en régime stationnaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard T_r . Ce dernier dépend de l'isotherme d'interaction et de la porosité du béton.

Le coefficient de diffusion effectif (de migration) D_{mig} obtenu en régime permanent est déterminé à partir de la relation de Nernst Planck simplifiée (Eq. II-13) :

Dans les deux cas, le flux des ions chlorures J est calculé à partir de l'équation (III.3) :

$$J = \frac{(\Delta c)V}{St} \dots\dots\dots (III.3)$$

Avec, (Δc) : La différence de concentration dans le compartiment aval (mol/l) pendant un temps t (s).

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

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

III.5.2.2.2 Les isothermes d'interactions chlorures/matrice

Afin de pouvoir convenablement analyser les essais de diffusion, les interactions physico-chimiques qui se créent entre les ions chlorures et la matrice cimentaire doivent être quantifiées.

Dans cette optique, les essais d'isotherme d'interaction ont été effectués sur des broyats issus d'un béton suivant la méthode de L. Tang et L.O. Nilsson (Tang et Nilsson, 1993). En utilisant cette méthode, deux grandes hypothèses peuvent être énoncées :

A l'équilibre, la concentration en chlorures libres dans le matériau est égale à la concentration en chlorures dans la solution saline.

La diminution de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion est seulement le résultat de l'interaction chlorure/matrice.

La démarche adoptée est explicitée dans ce qui suit :

➤ Préparation des matériaux

La zone centrale des disques de 5 cm est broyée à l'aide d'un concasseur en diminuant au fur et à mesure la dimension des grains. Un tamisage a été effectué dans l'eau, la dimension des broyats sélectionnés est comprise entre 0,25 et 2 mm (photo III.7). Cette limite inférieure

à 0,25 mm est écarté afin d'éviter les poudres les plus fines en suspensions dans la solution prélevée. Les broyats sont ensuite séchés à l'étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse.

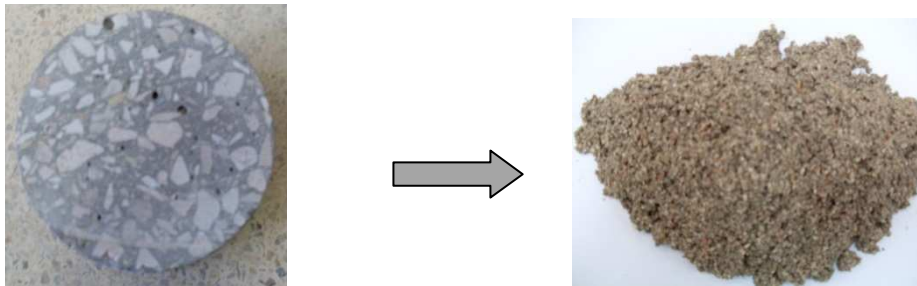


Photo III.7 : Préparation des broyats de l'essai d'isotherme

➤ Préparation des solutions

Les grains de poudres homogénéisées sont alors divisées en six échantillons de masse 100 g dans des récipients en verre étiquetés et pesés. On ajoute 400 ml de solution support préalablement préparée contenant 1g/l de NaOH et 4.65g/l de KOH avec de l'eau distillée dans chaque récipient (photo III.8).

Les concentrations C_0 testées sont : 0,05 M ; 0,25 M ; 0,5 M ; 1M ; 1,5 M ; 2 M.

Après homogénéisation par agitation, les récipients sont placés au laboratoire à une température ambiante pendant deux mois en attente de l'équilibre. C'est à dire le temps où la stabilisation de la quantité des chlorures fixés est atteinte. La cinétique de fixation prend pour la plus part des observations expérimentales (AFGC, 1997) pour un béton courant, un délai de deux mois.

Les couvercles des récipients sont hermétiquement fermés pour éviter l'évaporation de l'eau. Les récipients sont pesés régulièrement afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'évaporation.



Photo III.8 : Exemple de l'essai d'isotherme.

➤ Dosage des chlorures

A l'obtention de l'équilibre chimique, le dosage des solutions permet de connaître la nouvelle concentration et d'en déduire par différence la concentration en chlorures fixés. On effectue leur dosage par titration potentiométrique à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à 0,01 M. La masse d'ions chlorures fixés c_b par unité de masse solide de matériau est donnée par l'équation (III.4) (Tang et Nilsson, 1993) :

$$c_b = \frac{35,453 V (c_0 - c_f)}{M} \dots\dots\dots (III.4)$$

- Avec c_b : quantité de chlorures fixée par le matériau (g/g de béton),
 c_0 : concentration initiale en chlorure de la solution d'immersion (mol/l),
 c_f : concentration de la solution obtenue à l'équilibre (mol/l),
 V : volume de solution dans les conditions initiales (400 ml),
 M : masse sèche de l'échantillon (g).

L'isotherme d'interaction obtenue à partir de ces différentes concentrations permet ensuite de déterminer des paramètres α et β de l'expression de l'isotherme de Freundlich (voir §II.2.2.2):

III.5.2.3 Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique (photo III.9) permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon sous la variation de la température. Le chauffage progressif d'un matériau cimentaire associé au suivi de sa perte de masse permet de quantifier la masse des différentes phases minérales qui le composent. Cette perte de masse est calculée pendant un cycle thermique (entre 20°C et environ 1100°C) par rapport à une référence étalon, ce qui permettra la détermination de la composition de l'échantillon. La vitesse de chauffage est de 10°C / min et un creuset en platine est utilisé pour placer les échantillons.



Photo III.9 : Analyse thermogravimétrique
(Laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire)

Les thermogrammes obtenus à la fin de cet essai, seront analysés afin de quantifier les pertes de masse dues au départ de l'eau liée des différents hydrates qui composent notre béton. L'utilisation de la courbe dérivée thermique (DTG) de l'analyse ATG permet de calculer, de manière plus précise, les pertes ou reprises de masse en identifiant nettement les températures de début et de fin de réaction. Enfin, les phases responsables des pertes de masse enregistrées, en particulier celles se décomposant aux environs de 400°C et 600°C, nous servent pour identifier l'indicateur de durabilité qui est la teneur en portlandite (Mounanga et col., 2004).

Selon El-Jazairi et Illston (El-Jazairi et Illston, 1977), la décomposition du Ca(OH)_2 se fait suivant le bilan réactionnel suivant:



Pour déterminer la teneur en hydroxyde de calcium CH_{exp} (g/g de ciment anhydre) des pâtes de ciment hydratées, l'équation III.6 est utilisée :

$$\text{CH}_{\text{exp}}(t) = \frac{74.09}{18.01} \cdot \frac{M_s^{400^\circ\text{C}}(t) - M_s^{600^\circ\text{C}}(t)}{M_c} \dots\dots\dots \text{(III.6)}$$

$M_s^{400^\circ\text{C}}$ et $M_s^{600^\circ\text{C}}$ sont les masses de l'échantillon (g) enregistrées lors des essais de l'ATG à $T = 400^\circ\text{C}$ et $T = 600^\circ\text{C}$ respectivement. M_c est la masse initiale du ciment anhydre de l'échantillon (g). Le rapport (74,09/18,01) correspond au rapport de la masse molaire de Ca(OH)_2 et H_2O .

Notre campagne d'essais a été réalisée sur des échantillons de poudres issus de bétons secs préalablement broyés et tamisés pour ne récupérer que les tamis en dessous de 0.08mm. Les masses étudiées varient entre 30 et 50 mg.

III.5.2.4 Microscopie électronique à balayage MEB

Les observations microscopique de nos bétons ont été effectués, au laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire, à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental de type Carl Zeiss EVO 40 (photo III.10).



Echantillon de béton poli en surface

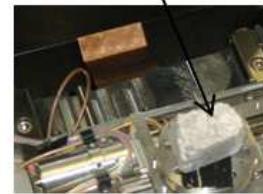


Photo III.10 Microscope Electronique à Balayage environnemental (GeM Saint nazaire).

Avant d'être analysés au MEB, les échantillons issus du béton ordinaire BO2 et des bétons pouzzolaniques : BPZ5, BPZ10 et BPZ15, ont été poli en surface. Les constituants de chaque béton sont détectés par exploitation de la microanalyse électronique EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

III.6 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES CHLORURES

III.6.1 Evaluation de la diffusivité en fonction de la température

Afin de procéder à une étude qui prend en compte le couplage diffusion/température, un banc d'essai (photo III.11) a été réalisé au laboratoire Eau et Ouvrages dans Leur Environnement (EOLE) de l'université de Tlemcen.



Photo III.11 : Essai de migration muni du dispositif chaud et froid.

Ce dispositif expérimental est composé d'un bac d'eau calfeutré de contenance 15 litres où un thermoplongeur est placé sur le côté gauche pour générer de la chaleur et sur le côté droit, un serpentin permettant la circulation du gaz frigorigène est relié au compresseur et à l'évaporateur pour générer le froid. Les deux composantes sont noyées dans un liquide d'eau mélangé à l'huile de colza et sont reliées directement au tableau de commande par deux thermostats contrôlant respectivement les hautes et basses températures. L'appareil est aussi muni d'un variateur de température pour une gestion contrôlée du chaud et du froid.

Un serpentin circulaire relié au bac est installé autour du disque de béton pour un conditionnement en température fixée au préalable, le tout est protégé par un calfeutrage pour éviter les déperditions. La circulation du liquide caloporteur est assurée par un circuit fermé muni d'une pompe péristaltique. La température contrôlée est maintenue constante pendant au moins quatre heures, de manière à permettre à celle-ci d'atteindre le cœur du disque en béton. Enfin, la migration sous courant électrique n'est générée, qu'une fois la température est homogène dans tout l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude thermo-diffusive, un test de migration est effectué sur les bétons BO2 et BPZ10 pour les températures : 5, 20, 30, 40 et 50°C. Pour chaque température, un coefficient de diffusion est obtenu. L'influence de la température sur la

diffusion du béton peut être vérifiée théoriquement par la loi d'Arrhenius comme indiqué dans l'équation (II.24).

L'illustration de cette équation au moyen d'une analyse logarithmique de régression linéaire du coefficient de diffusion $\ln(D(t))$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$, permet d'estimer graphiquement l'énergie d'activation E_a , à partir de la pente de la droite (Figure III.4).

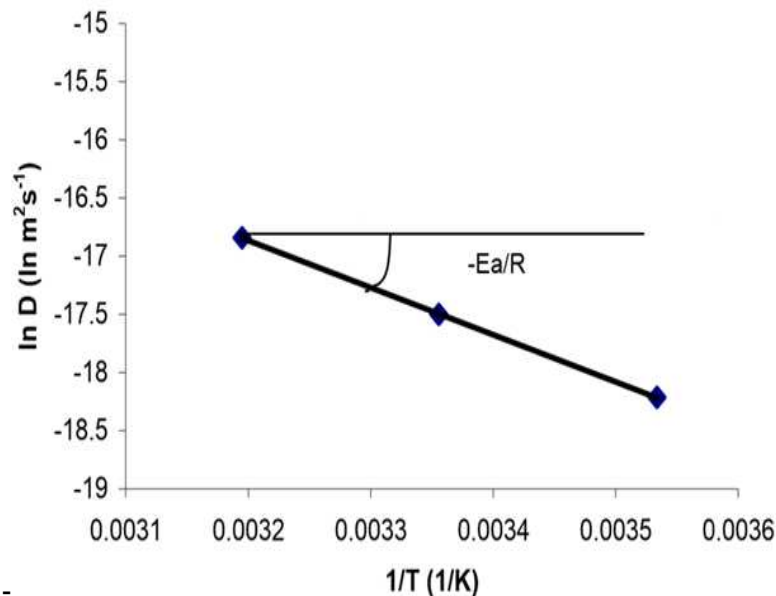


Figure III.4 : Energie d'activation déduite des résultats expérimentaux.

III.6.2 Evaluation de la fixation des chlorures en fonction de la température

La méthode de Tang déjà détaillée dans le paragraphe (§ III.5.2.2) est retenue pour déterminer les isothermes d'interaction des chlorures en fonction de la variation de la température. L'influence de cinq différentes températures (5, 22, 30, 40 et 50°C) a été mesurée sur les deux types de bétons (BO2 et BPZ10) réalisés en laboratoire.

La campagne d'essais a été menée suivant les moyens à disposition. On a eu recours au réfrigérateur pour la température de 5°C, un bac thermostatique pour 22°C, et l'étuve pour les températures 30, 40 et 50°C. La température des essais était suivie quotidiennement.

Les essais ont été soigneusement effectués afin d'éviter l'évaporation de l'eau sous l'effet de la température, particulièrement au-delà de 30°C. Les couvercles des flacons ont été bien fermés et un film plastique a été ajouté pour assurer l'étanchéité (Photo III.12). La masse totale des flacons a été vérifiée régulièrement pour surveiller une éventuelle perte de masse.



Photo III.12 : Récipients contenant la solution et la poudre de béton.

Au terme des essais, la procédure de dosage des chlorures est entamé (§ III.5.2.2), ensuite les isothermes d'interactions sont déterminées et les courbes tracées.

III.7 ETUDE IN SITU (Port de Ghazaouet)

Après des décennies de service, le port de Ghazaouet est la première structure portuaire au niveau national, qui a été choisie pour mener des essais de durabilité dans le cadre d'une approche performantielle. Avant le début de notre prospection sur le site, une recherche des archives sur le projet de réalisation des infrastructures portuaires a été réalisée conjointement avec une étude des données climatiques de la région.

Les données statistiques recueillies sur le climat local, ont montré que la direction moyenne du vent coïncide avec l'ouverture de l'entrée du port (vers l'Ouest) qui affecte évidemment les structures qui se trouvent dans cette direction à l'intérieur des quais. En effet, le vent prend pour origine le flux Atlantique venant du détroit de Gibraltar qui vient rejoindre les côtes Algériennes aux environs de la direction Ouest. L'étude des variations de la température, a également montré qu'il y a très peu de risque pour le gel en hiver vue la température moyenne enregistrée (22,2°C) sur les eaux de surface de la mer méditerranéenne. L'humidité est assez importante au cours de l'année : elle varie entre 70,5 et 74,7 % avec une moyenne de 72,5 %. La salinité maximale de l'eau superficielle se maintient à 38,5 pour mille (soit 31,95 g/l) (Brasseur et col., 1996).

Dans le cadre de notre travail de recherche, les moles désignés respectivement sous les noms de « Tlemcen » et « Djanet » ont été choisis comme corpus d'étude (photo III.13). Les moles sont en béton et sont exposés à l'eau de mer dans trois directions : à l'ouest, au nord et à l'est. La construction du mole de Djanet a été entamée en 1908 et a pris fin vers l'année 1921, ensuite le mole de Tlemcen faisant l'extension du port vers l'ouest a été construit de l'année 1953 à 1958 (DTP, 1955). Ces dates signifient que ces structures ont largement

dépassées leurs durées de vie au moment de notre inspection. Aucun signe de détérioration préjudiciable n'a été identifié suite au premier constat visuel.

Suite à l'étude climatique, et la situation géographique du port, les sites étudiés seront divisés en une zone nord et une zone ouest pour le mole de Tlemcen (site 1). Tandis que le mole de Djanet (site 2) ce sont les zones est et ouest qui sont désignées, la zone est a été choisie au lieu de celle du nord, à cause de l'utilisation fréquente de cette dernière pour le contrôle des bateaux. Aussi cette zone est à l'abri du vent contrairement à la zone ouest qui est totalement exposée aux vents dominants.



Photo III.13 : Vue générale du port de Ghazaouet (Google Earth, 2003) et les sites d'exposition.

III.7.1 Investigation in situ

L'expertise des ouvrages portuaires à Ghazaouet a été entamé par un état des lieux, afin d'identifier la nature des matériaux utilisés. Il a été décidé d'abord d'ausculter au scléromètre certaines parties des ouvrages choisis pour étude et d'y passer le pachomètre en vue de prospecter la présence d'armatures, et enfin d'effectuer des prélèvements d'échantillons de béton pour observer d'une part sa microstructure, et déterminer d'autre part son profil de chlorures. Ces mesures sont réalisées dans des endroits indiqués sur les quais, choisis par rapport à la direction de la houle, du vent dominant ainsi que sur les éprouvettes de béton qui y seront accrochés par la suite.

III.7.1.1 Essais mécaniques

Vu la difficulté d'un prélèvement d'éprouvettes de béton par carottage (100x100mm), une campagne d'essais non destructive au scléromètre (photo III.14) a été réalisée sur les ouvrages existants, construits en béton, pour la détermination de la résistance à la compression des quais sujets d'étude. Ces essais ont été effectués en réalisant 03 points par mesure sur le quai à une hauteur d'environ 1,20 m du plan d'eau. Pour ce faire, une pilotine a été mis à notre disposition par l'EGPG pour réaliser ces essais.



Photo III.14 :Auscultation mécanique des ouvrages portuaires au scléromètre.

III.7.1.2 Détection des armatures en acier

De nombreuses zones au niveau des moles de Djanet et Tlemcen ont fait l'objet d'une investigation au pachomètre (voir photo III.15). De très faibles signaux y ont été enregistrés ce qui démontre l'inexistence d'armatures dans les sens vertical et horizontal.



Photo III.15 : Essais au pachomètre (investigation dans les deux sens).

III.7.1.3 Prélèvement des échantillons

Une campagne de grignotage a été effectuée à l'aide d'une perceuse alimentée par un groupe électrogène et muni d'un burin de 16 mm de diamètre (voir photo III.16). L'extraction de la poudre de béton a été faite par pas de 5 mm sur des profondeurs maximales d'environ 6 à 7 cm. Un prélèvement a été réalisé par mole à une hauteur d'environ 1,20 m du plan d'eau.



Photo III.16 : Prélèvement d'échantillons en poudre par grignotage.

La poudre récupérée est stockée dans des sachets hermétiques et ramenée au laboratoire pour l'extraction des chlorures. Egalement, des fragments de bétons ont été prélevés pour les essais de pommercure (Photo III.17). Ces échantillons ont été sciés et séchés au

laboratoire à une température de 40 °C jusqu'à masse constante, puis conditionnés dans des sachets en plastique jusqu'au jour de l'essai.



- Mole de Djanet

- Mole de Tlemcen

Photo III.17 : Fragments de bétons.

III.7.2 Exposition in situ des éprouvettes en béton

Dans le but de suivre le vieillissement naturel du matériau béton, deux paramètres ont été pris en considération pour cette étude in situ au port de Ghazaouet. Le premier est lié au matériau et le second à l'environnement.

Concernant le facteur lié au matériau, deux types de béton ont été choisis pour cette étude caractérisés au laboratoire : le béton BO2 et le BPZ10 dont les formulations ont été présentés dans le paragraphe §III.3. L'autre facteur est considéré à partir d'un point de vue normatif et qui tient compte de la classe d'exposition aux chlorures (XS1, XS2 et XS3).

De plus, à titre de comparaison, un disque de 5x11 cm de chacun des deux bétons est scié et soumis au laboratoire à une diffusion naturelle. Cet à essai a duré 8 mois, sans que le régime stationnaire ne soit atteint ; mais les profils de pénétration des chlorures sont tracés.

III.7.2.1 Fabrication et préparation des bétons

Des éprouvettes de bétons cylindriques de dimensions 11x22 cm confectionnées et maturées au laboratoire pendant 28 jours selon la norme EN 206-1, ont ensuite été sciées à mi-hauteur pour avoir deux éprouvettes de 11x11cm. Chaque éprouvette a été étanchéifiée par deux couches de résine époxy exceptée la face sciée qui sera sollicitée à la pénétration des chlorures (voir figure III.5 et photo III.18). L'autre face de l'éprouvette constituera la partie haute de l'éprouvette et sera munie de doubles crochets en acier inoxydables qui ont été introduits pour permettre l'accrochage de cette dernière au quai du port.

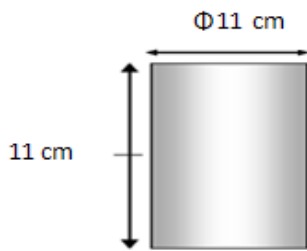


Figure III.5 : Géométrie de l'échantillon

Photo III.18 : Eprouvettes de béton 11x11 cm

III.7.2.2 Mise à l'épreuve au port

Une soixantaine d'échantillons de chaque béton ont été mis à l'épreuve et ont été bien accrochés à l'aide de cordes au sein du port dans les deux moles de Tlemcen et Djanet dans deux endroits distincts (photo III.19) réparties par rangée suivant les classes d'exposition (voir photo III.20).



Ouest

Nord

Est

Ouest

- Mole de Tlemcen

- Mole de Djanet

Photo III.19 : Mise à l'épreuve insitu des éprouvettes en béton.

La première rangée est exposée à 1,20 m du plan d'eau et concerne la zone atmosphérique (classe XS1), la deuxième rangée est exposée au cycle d'humidification/séchage (classe XS3), cette zone de marnage est située à environ 40 cm du plan d'eau, une troisième et

dernière rangée, qui est en contact direct avec l'eau de mer, correspond à la zone immergée en permanence (classe XS2) (photo III.20).

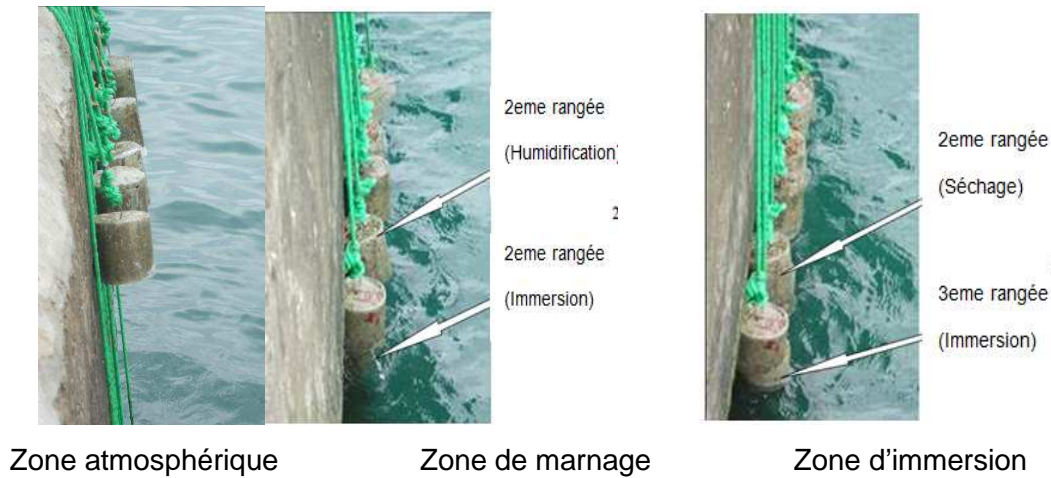


Photo III.20 : Différentes expositions des éprouvettes de béton (voir §1.4.1).

III.7.2.3 Grignotage des éprouvettes de béton

Les échéances des prélèvements effectués sont programmées à partir de 3, 6, 9, 18 et 36 mois. Au terme de ces échéances, les éprouvettes ont été récupérées pour effectuer un grignotage et recueillir les échantillons sous forme de poudres à différentes profondeurs (Poulsen, 1993). Cette étape est réalisée à l'aide d'une mèche fixée à une perceuse (Photo III.21). Les couches de béton broyé ont une épaisseur variant de 3 à 5 mm de profondeur. La poudre récupérée est stockée dans des sachets plastiques, fermés de façon hermétique, où est référencé le type de béton, sa zone d'exposition ainsi que la profondeur de pénétration (en mm). Les échantillons sont stockés à température ambiante (20°C) en attendant d'être filtrés.



Photo III.21 : Grignotage et poudres recueillies sur les éprouvettes exposées insitu.

III.7.2.4 Extraction des chlorures

Les poudres récupérées par grignotage sur les éprouvettes de béton exposées insitu ont été filtrées et titrées, suivant la procédure AFREM (AFGC, 1997) au laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire. La procédure de mise en solution des chlorures totaux et libres consiste à doser les chlorures contenus dans les poudres de chaque couche (ou profondeur) obtenues par grignotage. Pour les chlorures totaux, un prélèvement de 5 g de poudre est mouillé dans un bécher contenant 50ml d'eau déminéralisée. Une agitation à froid pendant 2 minutes est effectuée, ensuite une attaque à l'acide nitrique HNO_3 de 100ml dilué à 20% est réalisée suivie d'une agitation à chaud à 80°C pendant 30 minutes. A l'aide d'un banc de filtration, on récupère le filtrat dans une fiole jaugée et la solution est complétée jusqu'à 250ml (photo III.22).

Pour les chlorures libres, une attaque à l'eau déminéralisée est effectuée, suivie d'une agitation à froid pendant trois minutes. Le même banc de filtration est réutilisé pour récupérer cette solution complétée à 250 ml. L'extraction dans l'eau est faite avec une grande précaution car si l'on dépasse un certain temps d'essai, les chlorures fixés peuvent être relâchés dans la solution d'extraction et la quantité de chlorures libres est alors surestimée.



Agitation magnétique

Banc de filtration

Photo III.22 : Extraction des chlorures.

III.7.2.5 Titration des solutions

A partir du filtrat recueilli pour chaque couche, on prélève un volume de 50 ml qui sera analysé par titration potentiométrique avec une solution de nitrate d'argent (§ III.5.2.2). Il est à noter que ce type de prélèvement (grignotage) engendre la présence dans les solutions des ions ferriques provenant de l'outil métallique, ce qui a pour effet de sous-estimer la concentration réelle en chlorures (Francy, 1998). Ce problème est résolu par l'ajout de 2 ml d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) qui forme un complexe avec les ions Fe^{3+} .

La teneur en chlorures (en pourcentage massique du matériau) est donnée par la relation III.7.

$$[Cl^-] = 100 \times 35,5 \times C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} \times 10^{-3} \times \frac{1}{M_{pe}} \times \frac{V_{fiolle}}{V_{pr}} \dots\dots\dots (III.7)$$

Où C_{AgNO_3} (mol/l); V_{AgNO_3} (ml); M_{pe} (g); V_{fiolle} (ml) et V_{pr} (ml) sont respectivement la concentration du titrant : nitrate d'argent (0,05 mol/l), le volume du titrant ajouté (donné par le logiciel), la masse de la poudre filtrée (≈ 5 g), le volume de la fiole jaugée (250 ml) et le volume du prélèvement (50 ml).

Pour réaliser des profils de pénétration des chlorures en fonction de la profondeur, les mêmes séquences sont répétées pour toutes les couches grignotées d'un échantillon de béton.

La variation de concentration en fonction de la profondeur est par la suite tracée. Le coefficient de diffusion est déterminé en ajustant le profil théorique au profil expérimental. L'équation du profil est obtenue en intégrant la 2^{ème} loi de Fick (§ II.3.1.1).

Le coefficient de diffusion des chlorures calculé nous permet d'estimer aussi la durée de vie du béton en relation avec l'emplacement des éprouvettes testées. De plus, les mesures sont recueillies à différentes échéances en vue de suivre la cinétique de la diffusion des chlorures dans la masse du béton.

III.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a présenté les matériaux, ainsi que les différents tests et bancs d'essais utilisés dans le cadre de ce travail à caractère expérimental.

La majeure partie des expérimentations présentées sont en relation avec les problèmes de transfert et le comportement du béton dans un environnement marin.

Un des buts de la thèse est d'étudier l'influence de la température sur les propriétés de transfert du béton. A cet effet, un banc d'essai couplé à la cellule de migration a été réalisé, afin de déterminer un indicateur crucial qui est le coefficient de diffusion tenant compte des fluctuations de température simulant ainsi un climat réel.

Le travail sur site a consisté à diagnostiquer l'état des structures portuaires en béton de Ghazaouet. Une campagne expérimentale a ensuite été élaborée dans différentes zones, en vue de suivre à la fois le comportement des structures existantes en béton et des éprouvettes confectionnées au laboratoire vis-à-vis des chlorures.

Les choix relatifs à l'exécution de ce travail ont été argumentés et justifiés. Les résultats découlant du programme expérimental de cette recherche apporteront des réponses aux gestionnaires du port et valideront les résultats des travaux entrepris au laboratoire.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 INTRODUCTION

Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus et interprétations. Ces résultats sont présentés et analysés selon l'organisation suivante :

- Nous décrivons, en premier lieu, les résultats relatifs à la caractérisation des bétons étudiés notamment la première série des bétons avec la variation du rapport E/L de 0,5 à 0,6 d'une part, et d'autre part la deuxième série des bétons avec une substitution massive du ciment par la pouzzolane naturelle (5, 10 et 15%). La caractérisation concerne la résistance mécanique, et les indicateurs de durabilité plus particulièrement la porosité, la teneur en portlandite, et le coefficient de diffusion.
- L'influence de la température sur le transport des ions chlorures au sein d'un béton ordinaire et un béton pouzzolanique est discuté en second lieu.

Dans le but de la validation de nos essais, nos résultats sont confrontés, lorsque cela est possible, à des résultats expérimentaux de la littérature.

IV.2 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIETES DES BETONS

IV.2.1 Evolution de la résistance mécanique

La résistance en compression n'est pas en soi un indicateur de durabilité. Généralement, la performance mécanique recherchée d'un béton est mesurée de façon systématique car elle fait partie des spécifications de la norme. Toutefois, cette résistance dépend d'un certain nombre de paramètres, le plus souvent du type du liant et du rapport Eau/Liant.

Le tableau IV.1, résume les caractéristiques mécaniques des bétons, obtenues à 28 et 90 jours de maturation. Chaque caractéristique correspond à une valeur moyenne obtenue à partir de trois essais.

Tableau IV.1 : Résistance mécanique des bétons étudiés (Touil et col., 2011).

Echantillons	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Rapport E/L	0,50	0,55	0,60	0,55		
Résistance à la compression à 28 j (MPa)	39,10	34,10	29,50	31,20	32,50	37,0
Résistance à la compression à 90 j (MPa)	42,0	37,80	32,80	38,0	40,20	42,50

On constate que la résistance à la compression des BO est proportionnelle au rapport E/L ; cette tendance était prévisible car l'excès d'eau favorise la présence des vides qui conduit à la diminution de la résistance. On note aussi qu'à l'échéance de 90 jours, les bétons à base de pouzzolane naturelle (BPZ5, BPZ10 et BPZ15) affichent des résistances plus importantes que celle du BO2, pour un même rapport E/L. Cela s'explique par la cinétique de l'activité pouzzolanique, car cette propriété ne peut être efficace qu'à partir de 28 jours. Cette activité produit lentement des C-S-H supplémentaires, dont la teneur augmente avec l'augmentation du dosage de pouzzolane, engendrant ainsi un affinage de la taille des pores (Mehta et Monteiro, 2014). Les résultats sur la porosité (voir paragraphe IV.2.2.2) confirment ces conclusions.

IV.2.2 Effet de la porosité

IV.2.2.1 Porosité accessible à l'eau

Il est utile de rappeler que les résultats des essais sont la moyenne de 3 échantillons. Les résultats de la porosité accessible à l'eau des bétons sont consignés sur le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Porosité accessible à l'eau des bétons étudiés.

Echantillons	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Rapport E/L	0,50	0,55	0,60	0,55	0,55	0,55
Porosité accessible à l'eau (%)	14,45	15,08	16,42	13,97	13,79	13,06
Classe de durabilité (AFGC 2004)	Faible	Faible	Très faible	Moyenne		

En comparant les valeurs des porosités des BO, on remarque une différence qu'on attribue à la variation du rapport E/L. Effectivement, les résultats montrent que les bétons de faible rapport E/L présente une faible porosité.

Il est connu que plus le paramètre E/L est faible et plus les grains sont rapprochés et par conséquent les espaces à combler par les hydrates sont réduits (Touil et col., 2011).

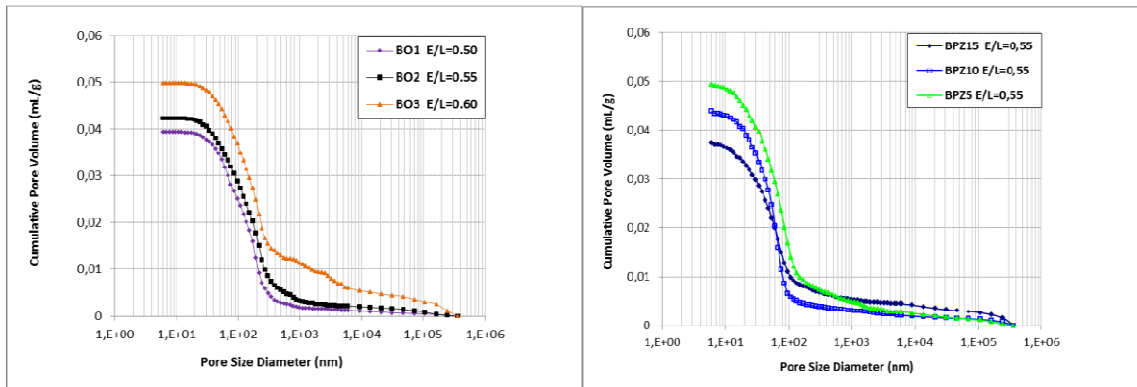
De plus, l'analyse de la porosité accessible à l'eau montre que les BO enregistrent des porosités allant de 14÷16% par rapport aux BPZ dont les porosités varient de 13÷14%. Cela est dû à l'effet du remplacement partiel du ciment CEM II/A par la pouzzolane naturelle ayant un impact à la fois physique et chimique sur l'accroissement de la compacité de ces bétons. En effet, l'apport des fines (PZ) au BO contribue à sa densification et de surcroît à la production de nouveaux produits hydratés (C-S-H), formés à partir de réactions secondaires, qui combinent davantage les vides et rendent le matériau béton plus compact.

Selon la classification de l'AFGC (Baroghel-Bouny, 2008) l'ajout de la PZ au BO a permis à la performance durabilité de passer d'un béton de durabilité faible à très faible pour les BO à une durabilité moyenne pour les BPZ (tableau IV.2). La même tendance a déjà été observée précédemment, pour la performance mécanique (R_c 90j) pour ces mêmes bétons.

IV.2.2.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La caractérisation de la microstructure des bétons étudiés, à l'aide du porosimètre à mercure, complète les résultats

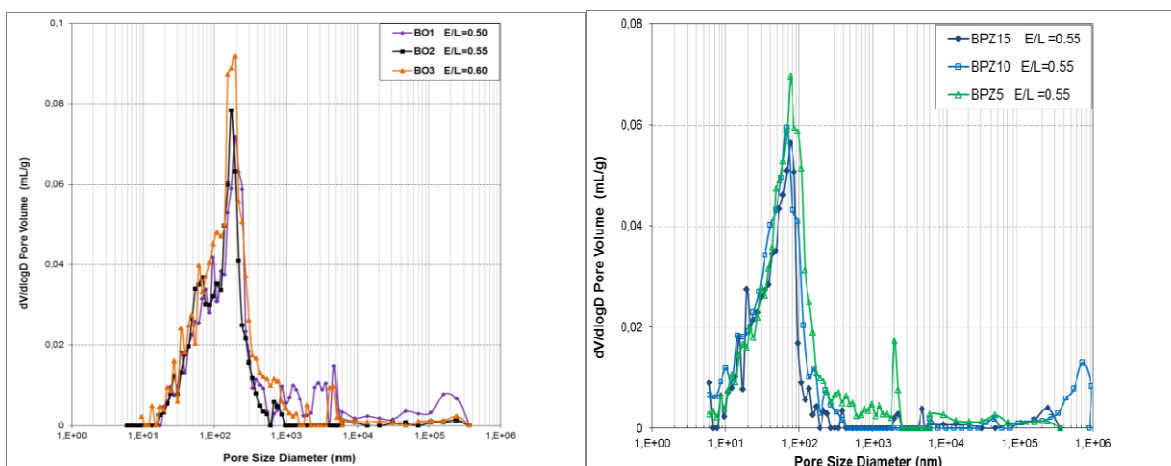
de la porosité accessible à l'eau. La figure IV.1 présente le volume cumulé des pores des bétons testés à 90 jours. Par différentiation logarithmique, on dispose aussi de la courbe de distribution poreuse (Figure IV.2) qui met en évidence les modes poreux, caractéristiques de la microstructure. Le point d'inflexion de la courbe $V(d_p)$ permet d'identifier le diamètre critique d_c de percolation du mercure, i.e. le diamètre minimum des pores qui forment un chemin continu d'écoulement à travers toutes les régions de l'échantillon.



a) Bétons Ordinaires

b) Bétons Pouzzolaniques

Figure IV.1 : Volume total des pores des bétons maturés à 90 jours.



a) Bétons Ordinaires

b) Bétons Pouzzolaniques

Figure IV.2 : Distribution de la taille des pores des bétons étudiés.

On remarque que les bétons étudiés ont une distribution porale monomodale (présence d'un seul pic), et on voit que le diamètre critique se situe respectivement entre 0,14 et 0,17 μm pour les BO et entre 0,09 et 0,12 μm pour les BPZ (voir Tableau IV.3), ce qui correspond à la gamme des méso-pores (Baroghel-Bouny, 1994).

Tableau IV.3 : Résultats relatifs au porosimètre à mercure des bétons étudiés.

Bétons étudiés	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Volume Total des Pores (ml/g)	0,0374	0,0493	0,0503	0,0422	0,0393	0,0399
Diamètre critique d_c (μm)	0,1433	0,152	0,175	0,1208	0,0935	0,1012
Porosité au mercure (%)	9,76	11,39	11,82	11,14	9,85	10,16
Porosité à l'eau (%) (rappel)	14,45	15,08	16,42	13,97	13,79	13,06

Le volume cumulé des pores des BPZ présente des volumes nettement plus petits, jusqu'à environ 20% par rapport au BO et la distribution des pores cumulées en rapport avec la substitution pouzzolanique, ont montré une légère diminution de la taille des pores, comme le montre le décalage des courbes illustré par la figure IV.2 (Touil et col., 2013a).

La raison de ces différences entre les BPZ et le béton ordinaire est due au raffinement de la porosité dû à l'apport de la pouzzolane (Thomas, 2013). L'accès donc aux pores des bétons BPZ est rendu plus difficile que celui des bétons BO (Touil et col., 2013a).

On note aussi que la mesure de la porosité à l'aide du porosimètre à mercure pour les différents bétons étudiés présente un écart significatif avec les résultats de la porosité accessible à l'eau (Tableau IV.3). Ce résultat est généralement expliqué par le fait que le porosimètre à mercure ne comptabilise pas les très petits pores car la pression maximale appliquée est limitée alors que tous les pores sont en principe accessibles à l'eau (Baroghel-Bouny, 2001). Il faut toutefois rappeler, que la technique de la porosimétrie au mercure est une méthode de mesure de la distribution des pores et non pas une méthode de mesure de la porosité globale. On remarque par ailleurs que le taux de pouzzolane substitué influe essentiellement sur la porosité globale (Touil et col., 2015).

A partir de ces observations, on peut conclure qu'à long terme, la pouzzolane naturelle améliore les performances du béton ordinaire dont la microstructure est plus riche en pores fins. Ce résultat devra traduire une meilleure résistance à la pénétration des agents agressifs tels que les chlorures.

IV.2.3 Teneur en portlandite (Ca(OH₂))

En examinant les résultats issus de l'analyse thermogravimétrique, on observe que le rapport E/C n'affecte pas, de manière sensible, la production de CH pour les trois bétons ordinaires (Figure IV.3). L'écart est de l'ordre de 20% (tableau IV.4). En effet, Mounanga et col. (Mounanga et col., 2004) ont trouvé la même tendance et expliquent que la quantité de CH produite est une propriété intrinsèque du ciment et ne dépend que de sa composition minéralogique. Dans le même contexte, Thiery et col. (Thiery et col., 2005) ont rapporté que l'hydratation du ciment fournirait plus de portlandite lorsque le rapport E/C est plus élevé (donc moins de C-S-H).

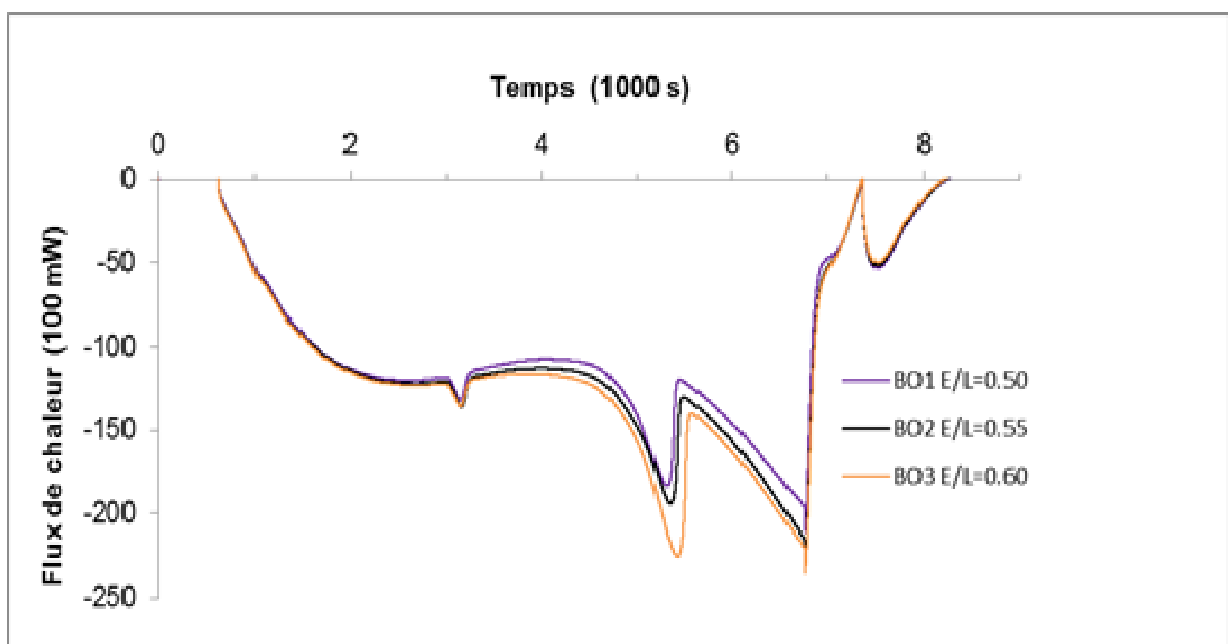


Figure IV.3 : Courbes thermogravimétriques des bétons ordinaires (Touil et col., 2011).

Tableau IV.4 : Teneur en portlandite (CH) des bétons testés.

Bétons étudiés	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Rapport E/L	0,50	0,55	0,60	0,55	0,55	0,55
Teneur en CH (mg/g de béton)	2,67	2,76	3,29	1,81	1,56	1,07

Par ailleurs, la teneur en CH des BPZ a diminuée de manière remarquable (Figure IV.4) par rapport au béton ordinaire. Les résultats montrent une réduction de l'ordre de 3 fois moins pour une substitution de 15% du ciment portland par la pouzzolane naturelle.

Ce résultat était attendu puisque dans la littérature (voir § 1.3), il est précisé que la pouzzolane réagit avec l'hydroxyde de calcium pour former de nouveaux produits d'hydratation (C-S-H). En revanche, Kaid et col. (Kaid et col., 2009) ont montré que la pouzzolane naturelle de Béni-Saf a une faible réactivité et donc la portlandite n'est pas totalement consommée. En outre, en plus de la densification de la microstructure, la portlandite demeure une source non négligeable d'alcalinité dans la masse des BPZ.

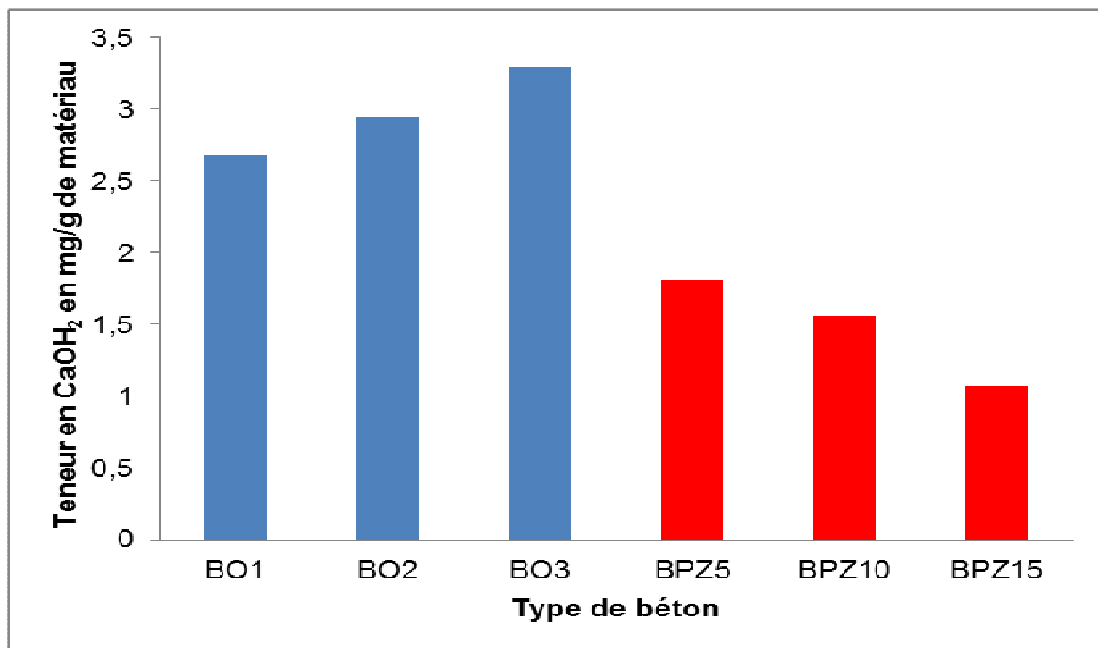


Figure IV.4 :Teneur en Ca(OH)₂des bétons étudiés.

IV.2.4 Observations au microscope électronique à balayage

Les clichés du BO2, et des BPZ sont illustrés respectivement par les photos IV.1 et IV.2.

La photo IV.1 montre la morphologie et le mode d'assemblage des principaux hydrates du BO : Le gel C-S-H de texture granuleuse se présente sous forme d'aiguilles enchevêtrées sans discontinuité, les plaques de CH en forme hexagonale, l'auréole de transition et les pores qui y sont visibles.

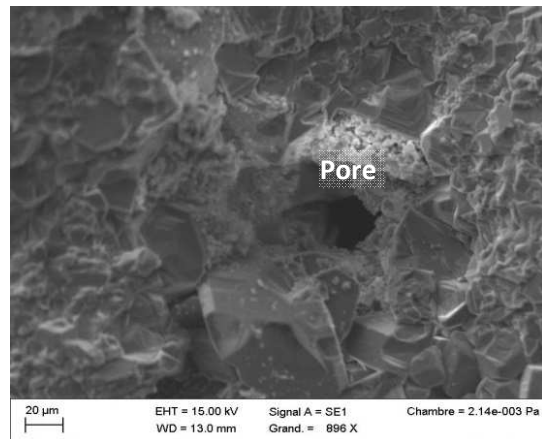
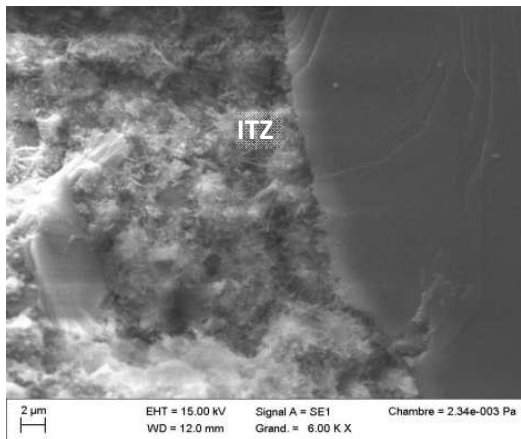
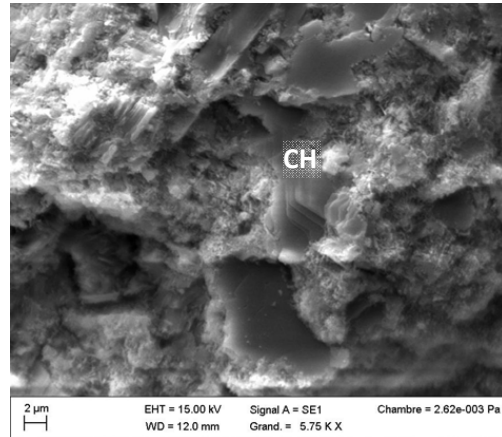
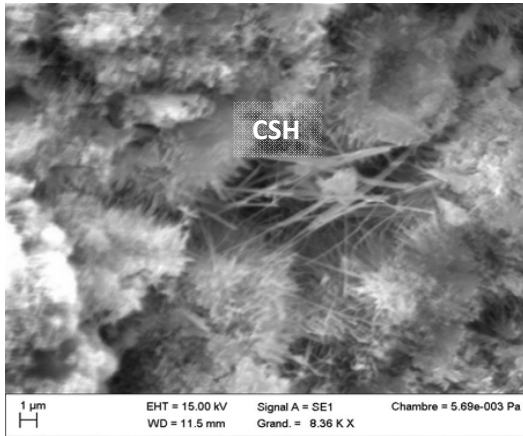


Photo IV.1 : Clichés MEB du BO2 à l'âge de 90 jours.

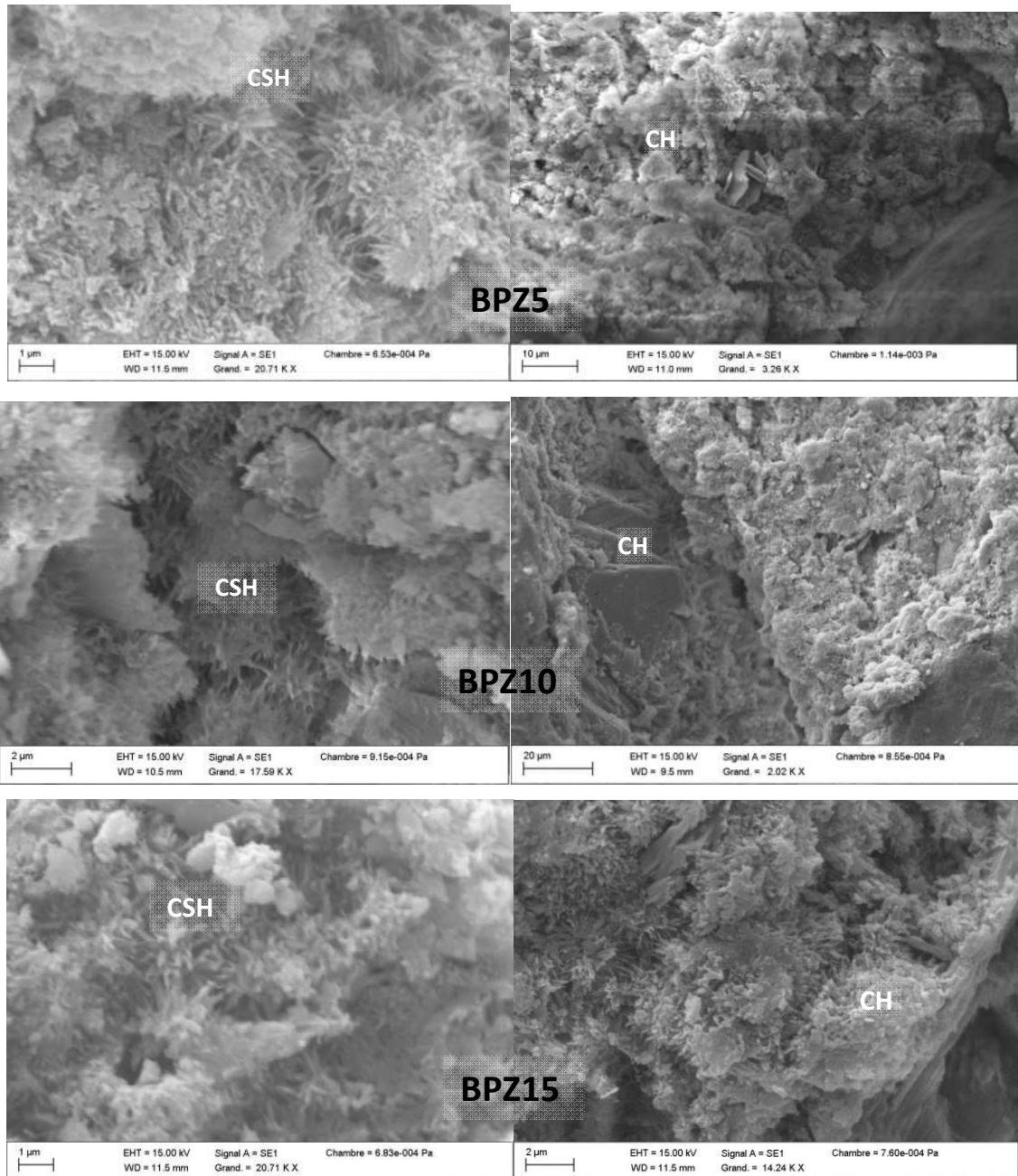


Photo IV.2 : Clichés des BPZ à l'âge de 90 jours.

Les résultats de l'EDS montrent la majorité des minéraux qui se trouvent dans une pâte de ciment : Si, Ca, Al et des traces de Mg, Fe, etc. La structure observée est une combinaison des principales phases d'hydratation : C-S-H et CH. La figure IV.5 illustre bien les deux composantes du BO₂, notamment la portlandite ou il a été enregistré un pic très élevé.

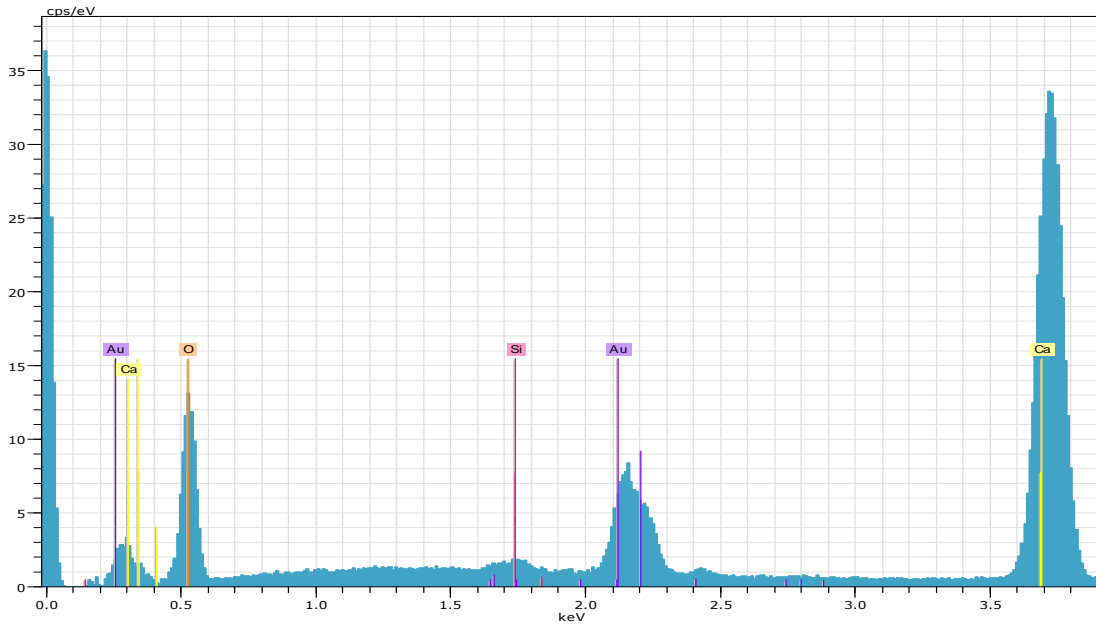


Figure IV.5 : Mise en évidence de CH du BO2.

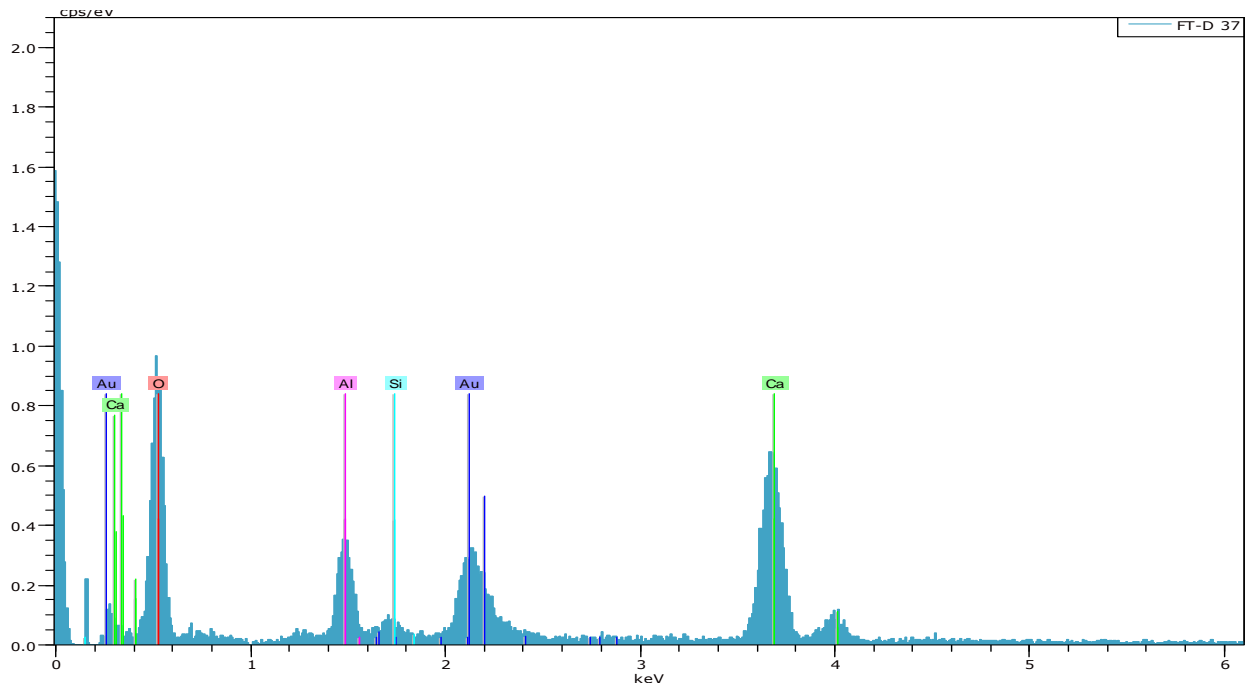


Figure IV.6 : Mise en évidence de CH du BPZ5.

La suite des figures IV.6, IV.7 et IV.8, illustrent seulement l'évolution de CH au sein des BPZ. Ces courbes sont marquées par une diminution progressive du CH par rapport au BO2 au fur et à mesure qu'on augmente l'incorporation de PZ de 5 à 15%.

Ces résultats confirment les mesures effectuées à l'aide de l'ATG (voir Tableau IV.4).

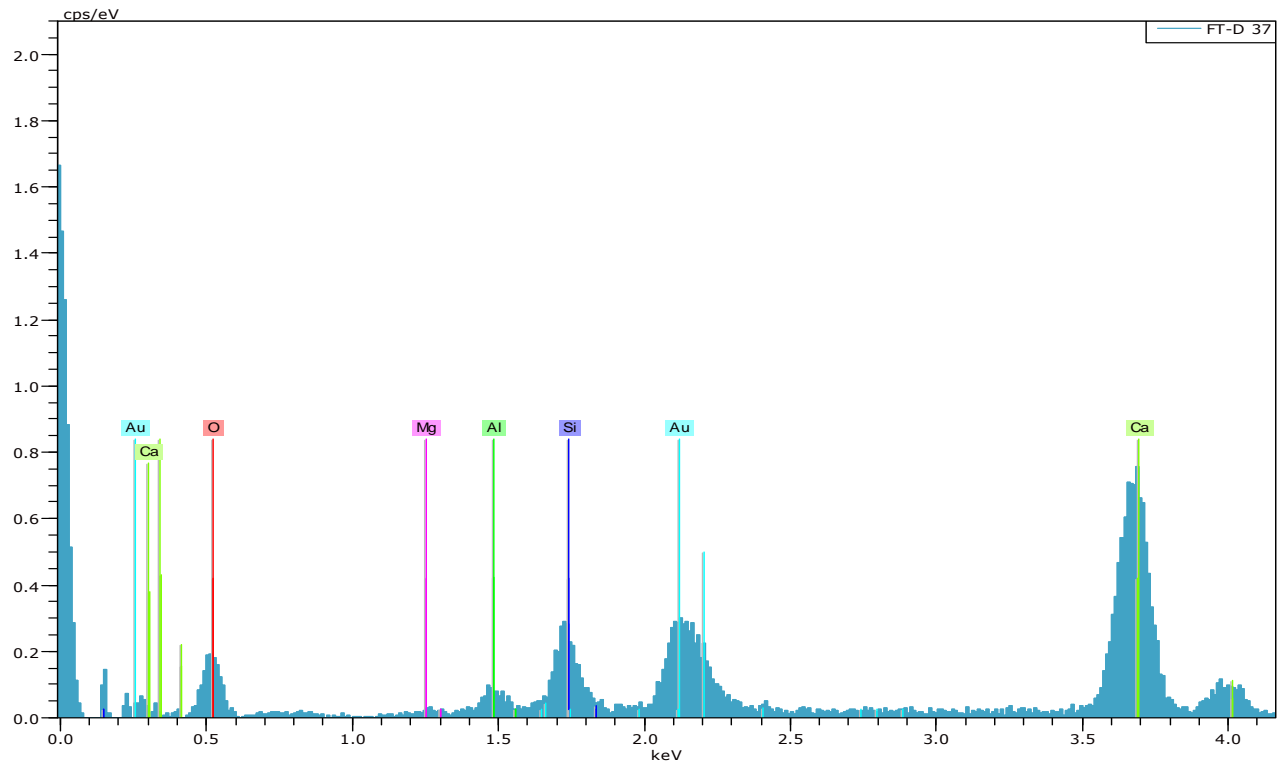


Figure IV.7 : Mise en évidence de CH du BPZ10.

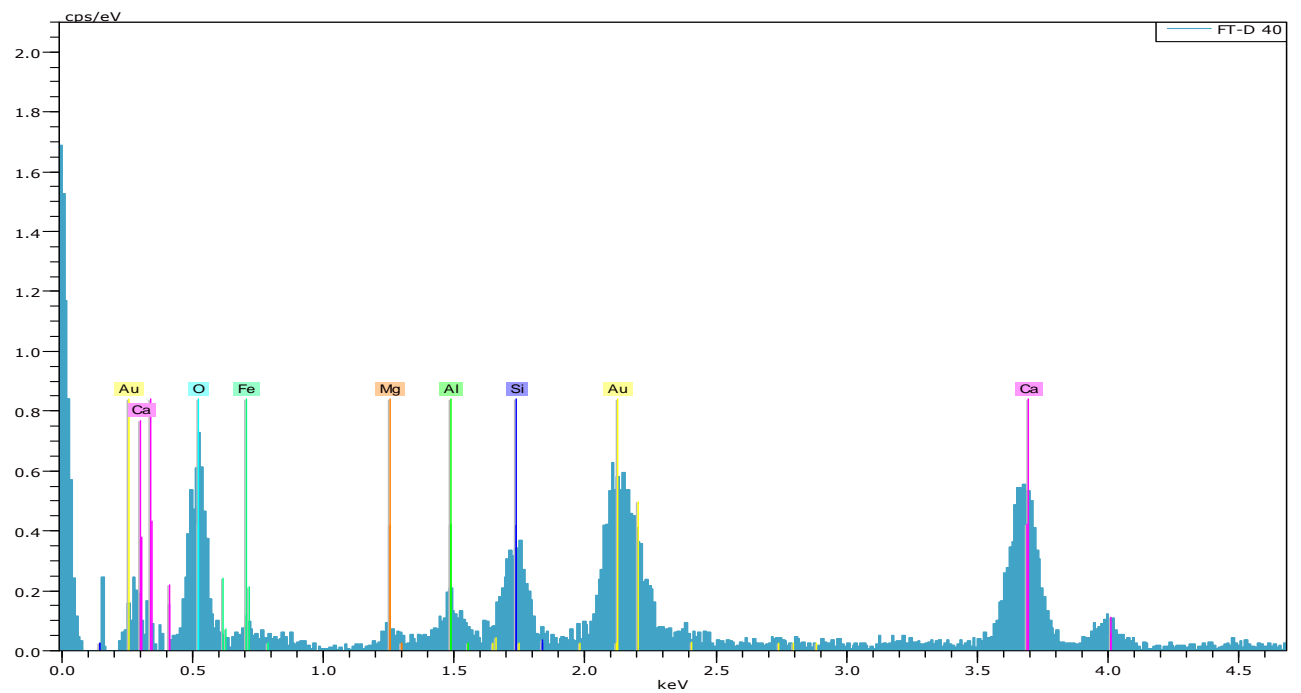


Figure IV.8 : Mise en évidence de CH du BPZ15.

IV.2.5 Diffusion et fixation des ions chlorures dans les bétons

IV.2.5.1 Evaluation du coefficient de diffusion des chlorures

La figure IV.9 illustre l'évolution de la concentration cumulée des ions chlore dans le compartiment aval en fonction du temps pour les six formulations de bétons (BO1, BO2, BO3, BPZ5, BPZ10 et BPZ15) à la température ambiante (20°C).

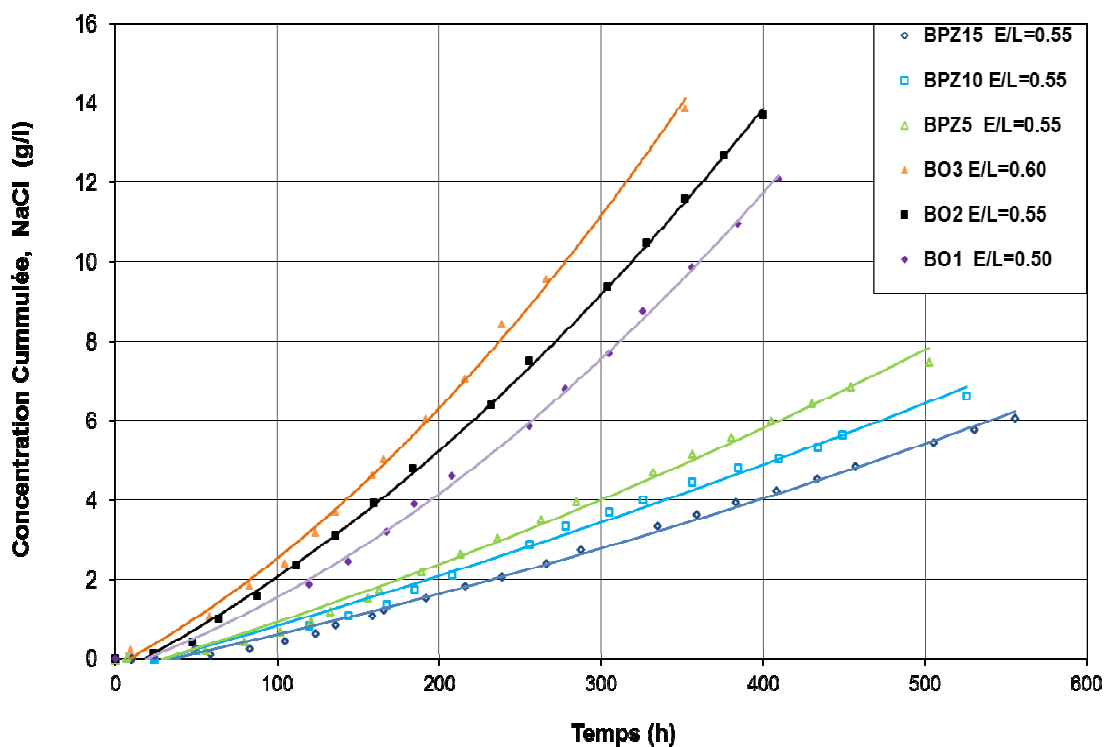


Figure IV.9 : Evolution de la concentration cumulée des ions chlore, en migration, en fonction du temps.

Les valeurs des coefficients de diffusion effectif D_{mig} , ainsi que les temps de retard sont reportées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Coefficients de diffusion effectifs et temps de retard pour les bétons testés.

Bétons étudiés	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Rapport E/L	0,50	0,55	0,60	0,55	0,55	0,55
Coefficient de migration D_{mig} ($m^2/s \cdot E^{-12}$)	4,46	5,13	7,07	3,96	3,57	3,15
Temps de retard T_r (heures)	72,50	54,77	41,35	78,20	85,50	96,45

La figure IV.9 montre que le flux des chlorures, traversant le béton est plus important pour le béton BO3 ($\approx 1,50$ fois) par rapport au béton BO1. La diminution du rapport E/L de 0,6 à 0,5 engendre une diminution du coefficient de diffusion effectif et une augmentation du temps de retard (Tableau IV.5). Ceci est dû à la porosité plus élevée du béton BO3 et son

interconnexion qui est un paramètre déterminant à l'égard des phénomènes diffusifs (Touil et col., 2011). En effet, selon que les pores soient interconnectés ou non, les chemins de pénétration des espèces agressives sont fortement modifiés. Ceci a été démontré par Powers (1959), pour des pâtes de ciment, de rapport E/C = 0,7 (qu'il définit comme seuil d'interconnexion) et de degré d'hydratation d'au moins 70%, que les pores capillaires sont toujours reliés entre eux, ce qui conduit à un flux diffusif plus important.

Quant à la pouzzolane, sa présence en quantité de plus en plus élevée, apporte une diminution de la diffusivité des bétons testés.

Nous constatons également, que les valeurs du temps de retard, révélateur des interactions entre les ions chlorures et le matériau béton, augmentent avec la diminution du coefficient de diffusion.

On vient de montrer que la substitution en teneur massique du ciment portland par la pouzzolane naturelle réagit avec la portlandite issue de l'hydratation du ciment pour former des silicates qui viennent remplir les vides interfoliaires et ainsi diminuer l'interconnectivité des pores (voir § IV.2.2 et IV.2.3) et par conséquent fermer le chemin devant les ions chlorures. En effet, les bétons de faible porosité (avec pouzzolane) sont moins sensibles aux conditions environnementales et le transport de masse par diffusion est plus lent dans ces bétons (Kaid et col., 2009) (Touil et col., 2013a). A long terme, les ajouts pouzzolaniques permettent d'augmenter la capacité du matériau à fixer les chlorures et limiter leur pénétration (Nguyen, 2006).

Les résultats de cette partie sont en accord avec les résultats de nombreux chercheurs (Page et col., 1981), (Yang, 2006) et (Sun et col., 2011) qui ont montré que la distribution de la taille des pores au sein des matériaux cimentaires est un paramètre influent dans le processus de transport de matière à travers le béton. Ces résultats sont alors associés aux distributions des pores qui sont différentes au sein des bétons étudiés (voir § IV.2.2), affectant ainsi leurs performances : résistance à la compression et diffusivité aux ions chlorures.

On peut d'ores et déjà conclure que la diffusivité est proportionnelle à la porosité accessible à l'eau du béton, pour l'ensemble de la gamme des matériaux testés (Touil et col., 2012b). Ce constat met en évidence, la parfaite corrélation entre la porosité, la résistance à la compression et les paramètres de transfert (Das et col., 2012).

IV.2.5.2 Isothermes d'interactions

La réactivité des ions chlorures dans les bétons étudiés est présentée dans ce paragraphe. Cette réactivité est analysée en mesurant la variation de la quantité de chlorures fixés par les différents bétons testés. L'interaction se traduit principalement par une sorption des chlorures sur les C-S-H.

La figure IV.10 illustre les isothermes d'interactions des chlorures pour les deux séries de bétons étudiés (BO et BPZ).

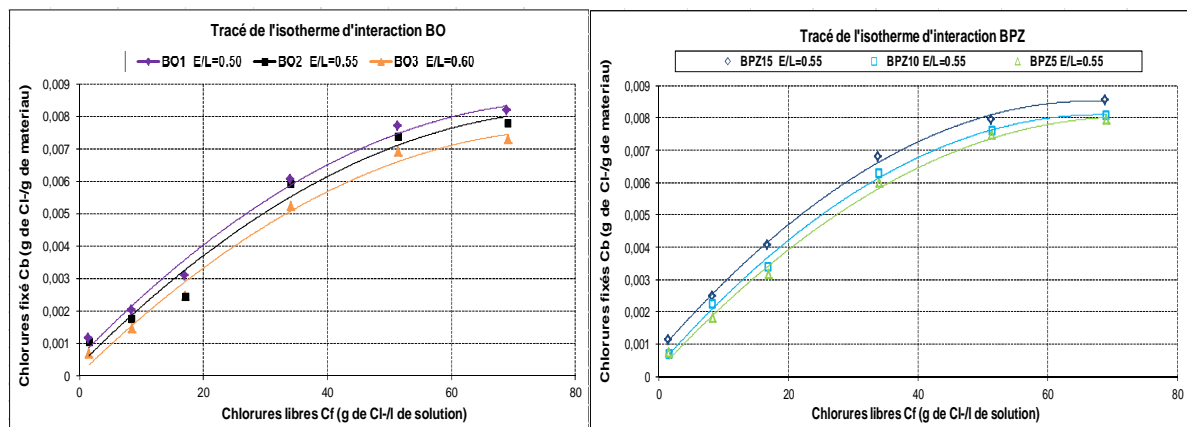


Figure IV.10 : Isotherme d'interaction des bétons étudiés.

Les résultats obtenus montrent que la quantité des chlorures fixés augmente avec la concentration des chlorures dans la solution initiale (Touil, 2009) (Touil et col., 2013b). Selon (Byfors, 1990), la fixation des chlorures dans les bétons augmente avec la concentration de la solution initiale du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche par présence de charges électriques sur les surfaces des hydrates, notamment les C-S-H qui sont à l'origine de formation d'une double couche, dans laquelle il existe un certain nombre de sites d'échanges.

➤ Influence du rapport E/L

L'influence du rapport E/L sur la fixation des chlorures dans la première série de bétons (BO) n'est pas très significative, quelle que soit la concentration initiale en chlorures. Ainsi peut-on remarquer que la concentration en chlorures fixés est plus grande pour le béton BO1 dont le rapport E/L est plus petit. Cette légère augmentation, qu'on peut remarquer sur la figure IV.10, pourrait s'expliquer par le fait que le rapport E/L, influençant la fixation physique des chlorures, est responsable de la taille des pores et de leur distribution ainsi que de la

quantité des C-S-H produite (Tang et Nilsson, 1993) (Hassoune et col., 2014). De plus, la porosité et la perméabilité d'un mélange qui augmentent avec le rapport E/L, procurent une plus grande accessibilité aux chlorures vers les particules de ciment non-hydraté, particulièrement le C₃A (fixation chimique).

En outre, comme le rapport E/L présente une incidence sur la porosité capillaire, il en va de même pour la fixation des chlorures.

➤ **Influence de la pouzzolane naturelle**

L'influence de la nature du liant plus particulièrement la substitution partielle du ciment par la pouzzolane (avec E/L=0.55) a fait l'objet de l'analyse de réactivité des chlorures d'une deuxième série de bétons (BPZ5, BPZ10 et BPZ15).

Nous constatons une fixation des ions chlorures plus importante sur les BPZ que sur les BO. Cette différence est due à la nature du liant et va en s'accroissant avec l'augmentation du taux de substitution massique du ciment par la pouzzolane naturelle (Figure IV.10). En effet, la quantité des C-S-H formée est de plus en plus grande dans les bétons utilisant des substitutions pouzzolaniques : 5, 10 puis 15% ; les chlorures sont dans ces conditions susceptibles de s'adsorber plus sur la paroi des C-S-H (adsorption physique). En revanche, la fixation chimique est relative à la teneur du C₃A et C₄AF dans le ciment (composés réagissant avec les chlorures pour produire le sel de Friedel), et conduit à une fixation additionnelle des chlorures.

Cette fixation physico-chimique des chlorures pourrait influencer et modifier la structure des pores capillaires, ce qui peut contribuer de manière positive à la diffusivité notamment pour les bétons à faible rapport E/L et les bétons avec additions pouzzolaniques. Cependant, il a été rapporté par (Kumar et Bhattacharjee, 2003) que l'effet des chlorures liés physiquement sur la porosité, se produisant par adsorption des ions chlorure sur la surface de la couche C-S-H, est limité aux pores du gel seulement. Les pores du gel sont peu susceptibles de contribuer à la diffusivité, car ils sont des micropores de dimension caractéristique de 0,5 à 2 nm, par rapport aux pores capillaires, qui sont des mésopores avec des rayons moyens allant de 5 à 50 nm. En outre, environ 70% de la capacité de fixation de la pâte de ciment est due à la formation du sel de Friedel et seulement moins de 30% contribue à la phase C-S-H comme il a été avancé récemment par certains chercheurs (Florea et Brouwers, 2012) (Mehta et Monteiro, 2014).

En conclusion, le transfert de masse est en grande partie lié à la taille, la surface offerte des pores, la nature des hydrates (fixation physique) et le pourcentage de C₃A et C₄AF (fixation chimique).

➤ **Modélisation des isothermes d'interactions**

Plusieurs équations de la fonction $C_b = f(C_f)$ ont été proposées dans la littérature pour modéliser les résultats de mesure de l'interaction de la matrice cimentaire avec les ions chlorures. L'isotherme de fixation non-linéaire de type Freundlich a été choisie, elle traduit une relation exponentielle entre les chlorures fixés et les chlorures libres.

La figure IV.10, présente les isothermes d'interaction obtenues pour les deux séries de bétons. Les points expérimentaux ont été calés par des expressions mathématiques du type Freundlich, matérialisées par des lignes continues dont les coefficients de corrélation R^2 sont supérieurs à 0,92. Le tableau IV.6 récapitule les isothermes modélisées pour l'ensemble des bétons.

Il est utile de rappeler que ces isothermes sont le résultat de l'utilisation de la méthode d'immersion de broyats dont l'inconvénient majeur est la caractérisation d'un béton déstructuré, offrant une surface non négligeable aux chlorures, qui ne traduit pas -de manière fidèle- l'accessibilité des chlorures aux hydrates d'un béton intact.

Tableau IV.6 : Paramètres de modélisation des isothermes d'interactions.

Béton	E/L	Equation de l'isotherme	R ²
BO1	0,50	$c_b = 0,0008 \times c_f^{0,545}$	0,95
BO2	0,55	$c_b = 0,0007 \times c_f^{0,5666}$	0,92
BO3	0,60	$c_b = 0,0004 \times c_f^{0,7144}$	0,98
BPZ5	0,55	$c_b = 0,0005 \times c_f^{0,673}$	0,98
BPZ10	0,55	$c_b = 0,0005 \times c_f^{0,674}$	0,99
BPZ15	0,55	$c_b = 0,0009 \times c_f^{0,5515}$	0,98

IV.2.6 Conclusion

Un résumé récapitulatif des indicateurs de durabilité des bétons étudiés est consigné dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Récapitulation des indicateurs de durabilité des bétons étudiés.

Indicateurs de durabilité	BO1	BO2	BO3	BPZ5	BPZ10	BPZ15
Porosité accessible à l'eau (%)	14,45	15,08	16,42	13,97	13,79	13,06
Porosité au mercure (%)	9,76	11,39	11,82	11,14	9,85	10,16
Coefficient de migration D_{mig} (m ² /s. E ⁻¹²)	4,46	5,13	7,07	3,96	3,57	3,15
Teneur en portlandite (mg/g de béton)	2,67	2,76	3,29	1,81	1,56	1,07

Au terme de cette campagne de caractérisation préliminaire des formulations de bétons étudiées, nous avons constaté que la diminution du rapport E/L, influence la microstructure et les paramètres de transfert. Cela a été confirmé par l'enregistrement d'une réduction de la porosité globale, du raffinement des pores capillaires et de la baisse du coefficient de diffusion.

On peut dans ces conditions avancer, qu'en termes de durabilité dans un environnement contenant des chlorures, la formulation pouzzolanique (BPZ) montre une performance supérieure. On retiendra aussi que la substitution du ciment par la pouzzolane naturelle offre de meilleures perspectives au béton par rapport au transfert de masse que de procéder seulement à la réduction du rapport E/L.

Concernant la teneur en portlandite, elle est globalement peu variable et son effet reste bénéfique vis à vis de la durabilité.

La suite de notre recherche sera consacrée à deux bétons : un béton ordinaire BO2, et un béton incorporant 10% de pouzzolane naturelle (BPZ10). Ce choix est dicté par le fait que le BO2 est un béton très usité dans la région Ouest de notre pays et qui peut être considéré comme référence par rapport à un autre béton utilisant un liant différent plus précisément à teneur moyennement influente en pouzzolane naturelle, cela permettra par la suite d'analyser l'impact de la nature du liant sur les propriétés d'un béton

IV.3 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA PENETRATION DES CHLORURES

IV.3.1 Diffusion des chlorures

IV.3.1.1 Effet de la température sur le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est mesuré sur des disques de bétons BO2 et BPZ10 selon le protocole défini au paragraphe § III.6.1. L'évolution de la concentration cumulée des ions chlorures dans la partie aval de la cellule de migration en fonction du temps à différentes températures est illustrée dans la figure IV.11.

Les résultats de cette partie sont consignés dans le tableau IV.8. En examinant ces résultats, il apparaît clairement que la diffusivité aux chlorures, quel que soit la nature du béton, augmente avec la montée en température.

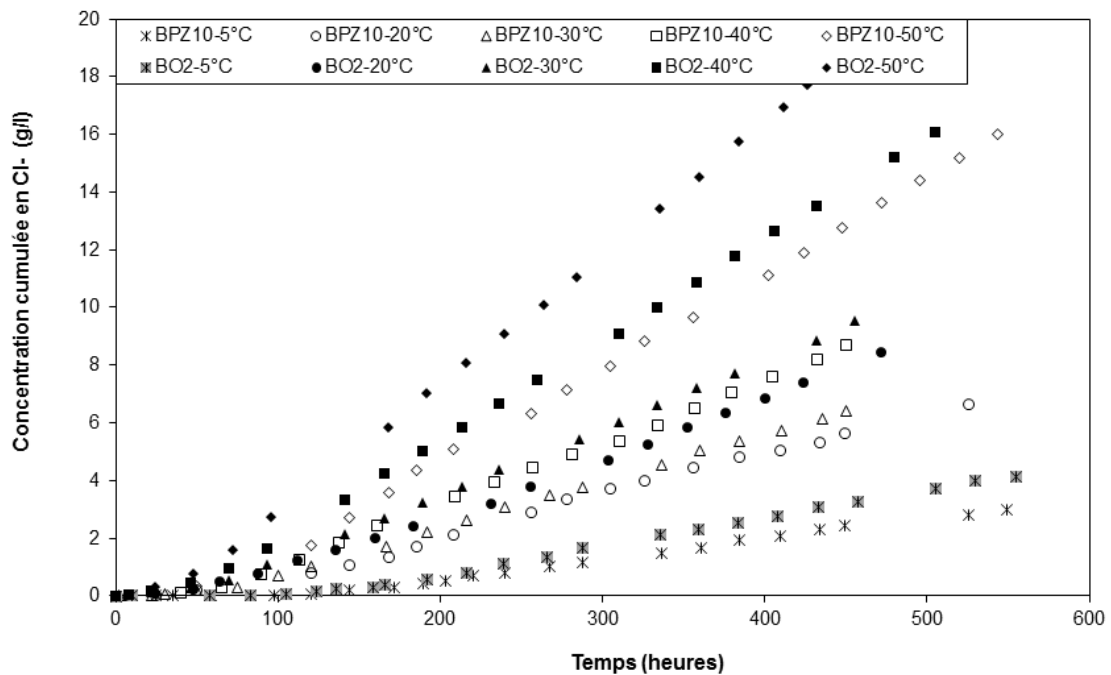


Figure IV.11 : Evolution de la concentration cumulée des chlorures en fonction du temps à différentes températures.

Les valeurs du coefficient de migration de chlorures calculés pour chaque niveau de température du BPZ10 est inférieure aux valeurs du BO2. Intuitivement, un coefficient de diffusion effectif plus faible devrait augmenter le temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, la durée de vie de la structure en service.

Tableau IV.8 : Coefficients de migration aux différentes températures des bétons étudiés (Touil et col., 2017).

Températures (°C)	Coefficients de migration D_{mig} ($m^2/s \cdot 10^{-12}$)		Temps de retard T_r (heures)		Energie d'activation E_a (kJ/mol)	
	BO2	BPZ10	BO2	BPZ10	BO2	BPZ10
5	2,03	1,49	92,51	124,04	32,5	30
20	5,13	3,56	54,84	57,51		
30	6,71	4,52	47,04	56,73		
40	10,10	6,34	44,18	51,61		
50	15,32	9,91	41,33	44,34		

On constate de plus que, pour toute la gamme des températures testée : 5 à 50 °C, la substitution de 10% de pouzzolane permet de réduire le coefficient de migration de 30 à 60%. Cette réduction semble en conformité avec d'autres travaux de recherche (Collepari et col., 1972) (Dousti et col., 2013).

IV.3.1.2 Relation coefficient de migration-temps de retard

Comme indiqué dans le tableau IV.8, le temps de retard (T_r) varie en fonction du coefficient de diffusion. Pour la même température, le temps T_r accusé par le BPZ10, est supérieur à celui du BO2.

Il faut préciser qu'un temps de retard plus grand peut résulter d'une porosité plus faible (Coussy et Eymard, 2003) (Touil et col., 2012a) (Djerbi, 2007). De plus, l'augmentation de température de 5 à 50 °C, a deux effets (Jensen et col., 2000) et (Nguyen, 2006) :

- la libération des chlorures fixés et l'augmentation de la concentration des chlorures libres dans la solution interstitielle,
- l'accroissement de la cinétique de diffusion des chlorures dans le béton, résultat de l'effet catalyseur de la température qui permet aux chlorures d'atteindre plus rapidement la partie aval du matériau,

Ce phénomène est plus marqué pour le BO2 par rapport au BPZ10, puisqu'une porosité plus grande combinée à la diminution de la quantité des chlorures fixés, entraînent nécessairement un coefficient de diffusion des chlorures plus important et une diminution significative du temps de retard T_r .

En outre, comme le montrent les résultats expérimentaux illustrés en Figure IV.12, on peut conclure qu'il existe une relation entre le coefficient de diffusion et le temps de retard. Cette variation ne dépend pas nécessairement de la température et elle est spécifique pour chaque type de béton, comme il a été observé par Djerbi (Djerbi, 2007).

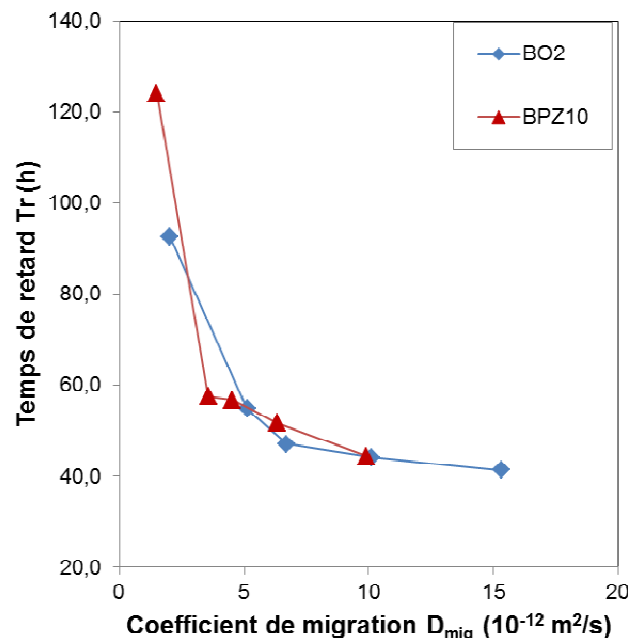


Figure IV.12 : Relation entre le coefficient de migration et le temps de retard pour les différentes températures.

A partir de ces résultats, on peut penser que les temps de retards importants, enregistrés à basse température (5 °C) pour les deux bétons BO2 (92 h) et BPZ10 (124 h), sont dus à une cinétique lente de la pénétration des chlorures, caractérisée par de faibles coefficients de diffusion, respectivement de 2 E^{-12} et $1,5 \text{ E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. En revanche, pour les températures supérieures à 30 °C, les ions chlorures libres dans la solution des pores sont conditionnés par la porosité du matériau et sont présents dans la solution interstitielle en quantités de plus en plus grandes. Il faut savoir dans ce cas que la diffusion des chlorures est plutôt dominée par la cinétique du transport due à l'augmentation de la température que par les interactions avec la matrice. De plus, le passage de 30 à 50 °C conduit à une faible diminution du temps de retard, évaluée à 25% pour le BPZ10 et 14% pour le B02.

Le temps de retard peut probablement encore évoluer si la microstructure est modifiée par une température plus élevée (> 80 °C) (Caré, 2008) ou par endommagement mécanique (Djerbi, 2007) (Ben Fraj, 2009), ce qui entraîne une plus grande porosité rendant la pénétration plus importante. La première situation est plutôt rare (extrême), et la seconde, plus réaliste, a fait l'objet de récents travaux de recherche.

IV.3.1.3 Relation coefficient de migration-température

La figure IV.13, présente l'évolution du coefficient de migration en fonction de la température.

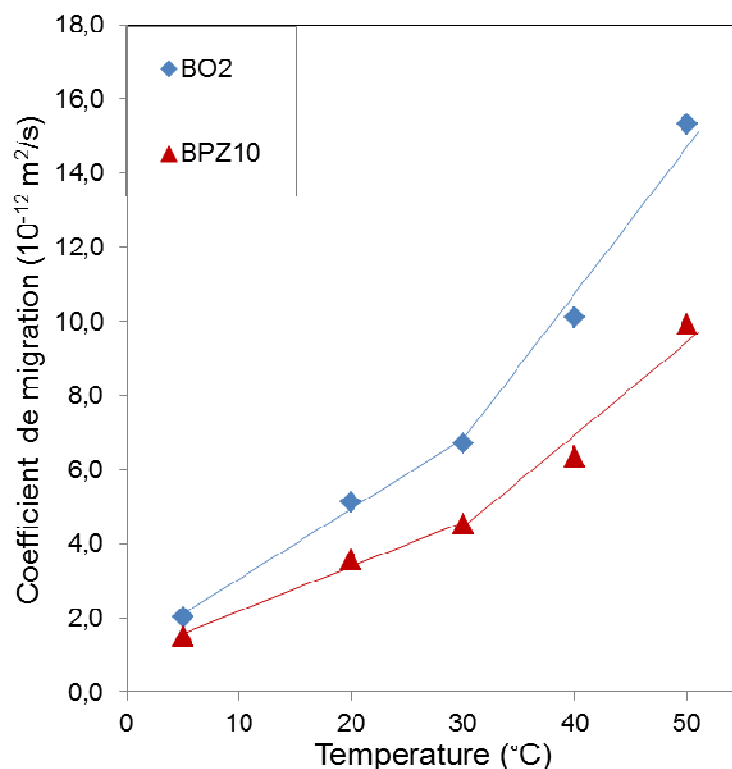


Figure IV.13 : Coefficient de diffusion en fonction de la température.

Cette évolution est marquée par un changement de comportement à 30 °C (point d'inflexion) pour les deux bétons testés. Aussi, la diffusivité des chlorures est faible à basse température (5 °C), les réactions et interactions sont comme inhibées ; en revanche le coefficient de diffusion effectif (D_{mig}) à température élevée (50 °C) est 7 à 8 fois plus grand qu'à 5 °C, ce qui n'est pas sans impact sur la durée de service des ouvrages en béton armé. Enfin, Il est intéressant de mentionner que l'augmentation du coefficient de diffusion en fonction de l'accroissement du niveau de température pour chaque béton étudié est compatible avec certains travaux, sans pour autant prendre en considération la diversité des méthodes et moyens utilisés par ces auteurs (Al-Khaja, 1997), (Samson et Marchand, 2007), (Yuan et col., 2008), (Otsuki et col., 2009) et (Dousti et col., 2013).

Il apparaît donc important, au regard de ces résultats, de ne pas sous-estimer l'effet de la température sur le transport de masse par diffusion dans les matériaux cimentaires, la conséquence sur la durée de service des structures évoluant dans les milieux chauds et agressifs ne sera pas sans préjudice.

IV.3.1.4 Energie d'activation

Le coefficient de migration D_{mig} du béton peut être estimé sur la base de l'énergie d'activation calculée par l'équation d'Arrhenius à différentes températures.

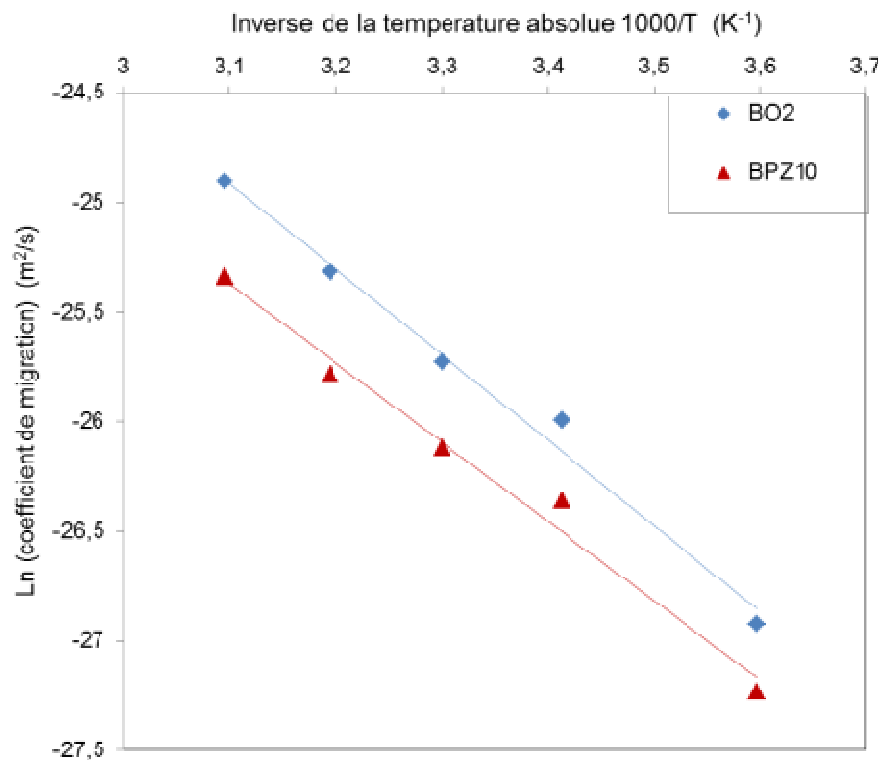


Figure IV.14 : $\ln(D_{mig})$ en fonction de l'inverse de la température.

La figure IV.14 présente la relation entre le logarithme du coefficient de migration (D_{mig}) du béton en fonction de l'inverse de la température absolue.

L'ajustement des points expérimentaux est effectué à l'aide de la régression linéaire issue de l'équation d'Arrhenius, en vue d'estimer, au moyen de la pente de cette droite, la valeur de l'énergie d'activation. L'énergie d'activation trouvée est égale à 32,5 kJ/mol pour le BO2 et 30 kJ/mol pour le BPZ10. Ces valeurs sont proches de ceux obtenues dans la littérature (Dousti et col., 2013). Ce dernier a trouvé une énergie de 29,4 kJ/mol pour un béton ordinaire et 28,9 kJ/mol pour un béton incorporant 10% de zéolite naturelle qui s'apparente à la pouzzolane naturelle utilisée dans notre étude.

Il est intéressant de signaler que les valeurs obtenues pour les deux types de bétons sont relativement proches. En dernier et à partir des résultats expérimentaux, l'activation de l'énergie calculée peut être utilisée dans l'équation (II.24) pour estimer les coefficients de diffusion à des températures différentes. La figure IV.15 montre la comparaison entre les données obtenues expérimentalement et les valeurs calculées théoriquement. Il existe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et l'équation d'Arrhenius comme il a été confirmé par Dousti et col. (Dousti et col.,2013).

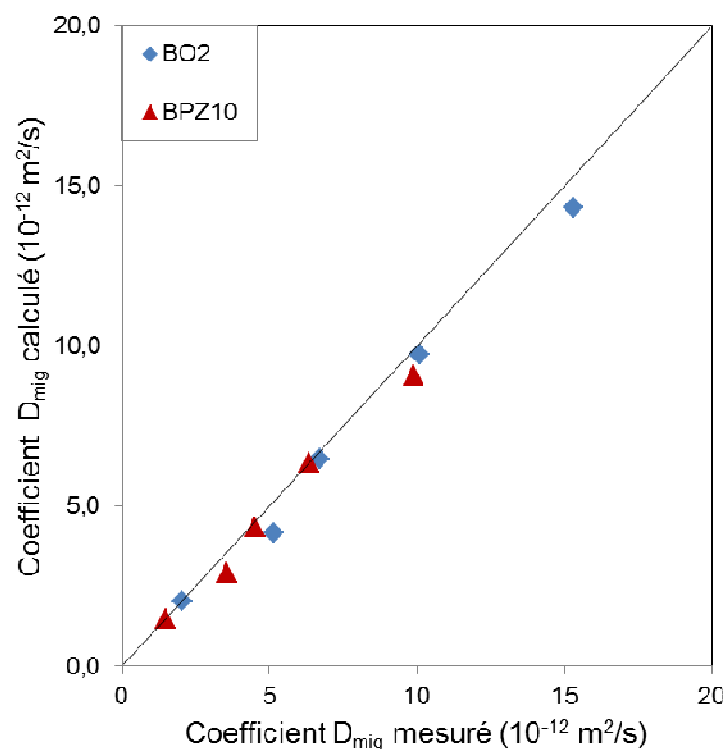


Figure IV.15 : Comparaison entre les coefficients de migration calculés théoriquement et expérimentalement.

IV.3.2 Les isothermes d'interaction

La méthode expérimentale de Tang et Nilsson (Tang et Nilsson,1993), présentée au paragraphe § III.5.2.2, est utilisée dans cette partie pour déterminer la quantité de chlorures fixés c_b en fonction des chlorures libres c_f .

IV.3.2.1 Influence de la température sur les isothermes d'interaction

Les figures IV.16 et IV.17 présentent les isothermes d'interaction du BO2 et BPZ10 en tenant compte des températures choisies. Les points expérimentaux sont la moyenne de deux prélèvements de solution pour chaque concentration.

Les courbes montrent une non-linéarité de la relation qui décrit la capacité de fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire. Bien que, pour la gamme des plus fortes concentrations ($C_0 > 50 \text{ g Cl}^- / \text{l}$), il a été observé une légère diminution des chlorures fixés traduite par une tendance plus ou moins asymptotique des isothermes d'interactions pour toutes les températures.

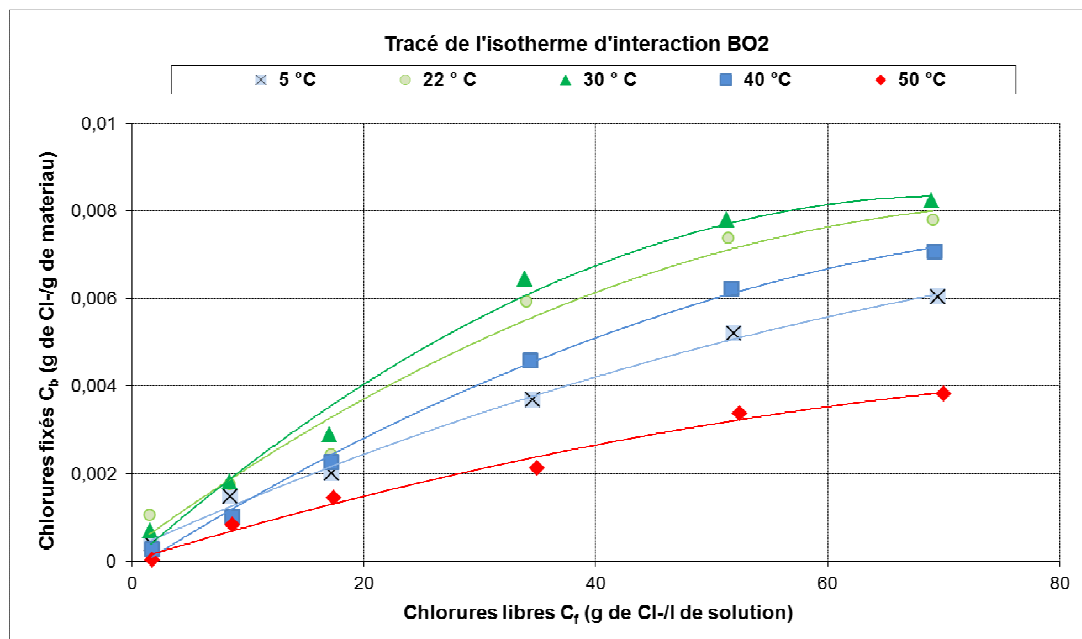


Figure IV.16 : Isotherme d'interaction du béton BO2 pour les différentes températures.

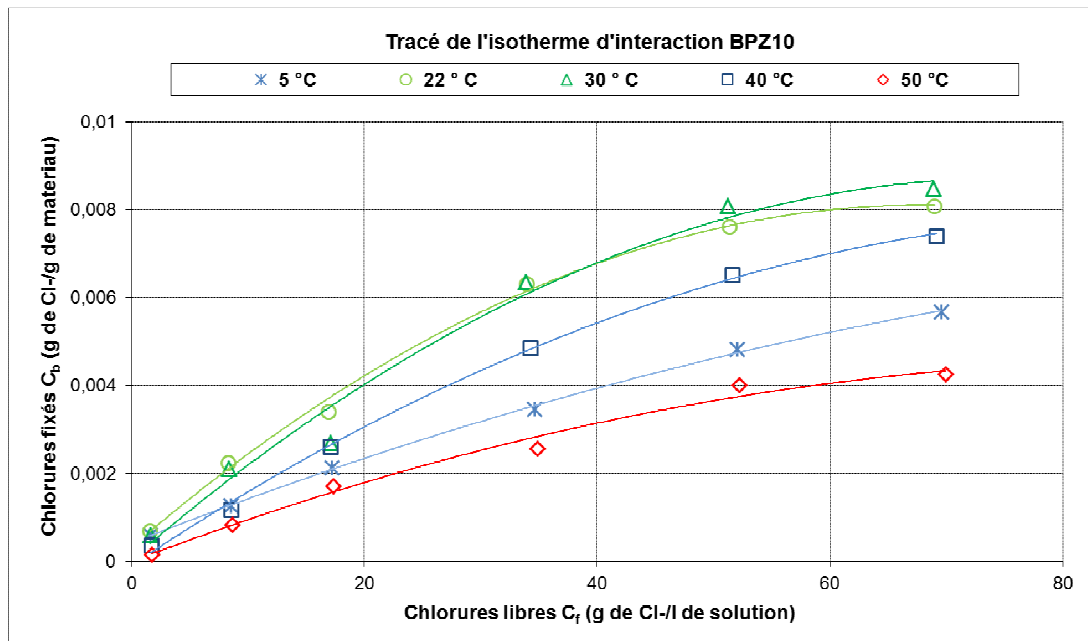


Figure IV.17 : Isotherme d'interaction du béton BPZ10 pour les différentes températures.

Les résultats obtenus montrent que quel que soit la température, la fixation des chlorures dans les deux bétons augmente avec la concentration des chlorures dans la solution initiale, du fait du phénomène d'adsorption déjà expliqué au paragraphe §IV.2.3.2.

Aussi, il a été rapporté par Hussain et col. (Hussain et col., 1995) que la concentration la plus élevée des chlorures fixés se produit à une température ambiante d'environ 20 °C. Ceci a été observé dans la présente étude, bien que la quantité de chlorures fixés n'est pas très importante et les valeurs maximales enregistrées sont d'environ 1% correspondant à des températures variant entre 22°C et 30°C.

Contrairement au transport diffusif des ions chlorures qui s'accélère avec l'augmentation de la température, la quantité de chlorures fixés n'est pas trop influencée dans la gamme des températures de 5 à 30°C. Mais, il y a une augmentation de la quantité de chlorures libres lorsque la température augmente au-dessus de 30°C, comme il a été montré dans le paragraphe §IV.3.1.3 et conclu par plusieurs auteurs (Larsson, 1995), (Maslehuddin et col., 1997), (Shayan, 1998), (Jensen et col., 2000) et (Nguyen, 2006).

Dans ce contexte, Hussain et col. (Hussain et col., 1995) ont montré que la teneur en chlorure de la solution des pores de la pâte de ciment durcie a considérablement augmenté lorsque la température est passée de 20 à 70 °C. Ce ci a été attribué à la solubilité du sel de Friedel en raison d'une élévation accrue de la température, qui conduit à la libération des ions chlorures dans la solution des pores. Rapin et col. (Rapin et col., 2002) ont signalé que le sel de Friedel présente une transition structurale à 35 °C, qui le rend à partir de cette

température plus instable. Ils ont à cet effet, préconisé que la structure de ce sel et son volume se réduisent d'une manière drastique. A partir de là, on peut comprendre que la fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire est un processus réversible puisqu'ils peuvent être libérés, en raison de la solubilité du sel de Friedel due à une température élevée. Cette augmentation de la concentration des chlorures libres dans la solution porale peut augmenter de manière significative le risque d'amorçage de la corrosion des armatures.

IV.3.2.2 Modélisation des isothermes d'interactions

Les résultats expérimentaux sont modélisés par l'isotherme d'interaction de type Freundlich, qui a donné des coefficients de corrélation R^2 supérieur à 0,92. Le tableau IV.9 récapitule les isothermes modélisées pour les deux bétons.

Tableau IV.9 : Modélisation des isothermes d'interactions du BO2 et BPZ10 en fonction de la température.

Béton	Températures	Equation de l'isotherme	R^2	Béton	Températures	Equation de l'isotherme	R^2
BO2	5	$c_b = 0,0003 \times c_f^{0,733}$	0,99	BPZ10	5	$c_b = 0,0004 \times c_f^{0,615}$	0,98
	22	$c_b = 0,0007 \times c_f^{0,5666}$	0,92		22	$c_b = 0,0005 \times c_f^{0,674}$	0,99
	30	$c_b = 0,0005 \times c_f^{0,698}$	0,98		30	$c_b = 0,0004 \times c_f^{0,7342}$	0,98
	40	$c_b = 0,0002 \times c_f^{0,804}$	0,99		40	$c_b = 0,0002 \times c_f^{0,8516}$	0,99
	50	$c_b = 0,0005 \times c_f^{0,825}$	0,92		50	$c_b = 0,0004 \times c_f^{0,9296}$	0,98

Outre la comparaison des isothermes d'interaction proposé pour les deux bétons étudiés à différentes températures, les résultats obtenus ont permis d'appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu.

IV.3.2.3 Influence de la pouzzolane naturelle sur la fixation des chlorures

On a vu au chapitre II, que la capacité de fixation des chlorures dépend aussi du type de ciment. Afin de comparer la capacité de fixation des chlorures dans les bétons BO2 et BPZ10, on a superposé leurs isothermes dans un même graphique, pour chaque température prise indépendamment (Figure IV.18).

L'analyse menée sur ces deux bétons a montré que le BPZ10 possède une capacité de fixation maximale de 28% supérieure à celle du BO2 pour une température de 22°C. Ceci

peut être expliqué par l'influence de la nature du liant. En effet, le liant contenant de la pouzzolane naturelle libère plus de SiO_2 actif pour produire du gel CSH secondaire qui interagit avec les chlorures en les fixant par adsorption physique. Seulement cette capacité de fixation diminue avec l'augmentation de la température, puisqu'il a été enregistré seulement 17% de chlorures fixés en quantité supérieure du BPZ10 par rapport au BO2 pour une température de 50°C. Ce qui explique encore qu'une partie des chlorures fixés est libérée dans la solution suite à un mouvement Brownien.

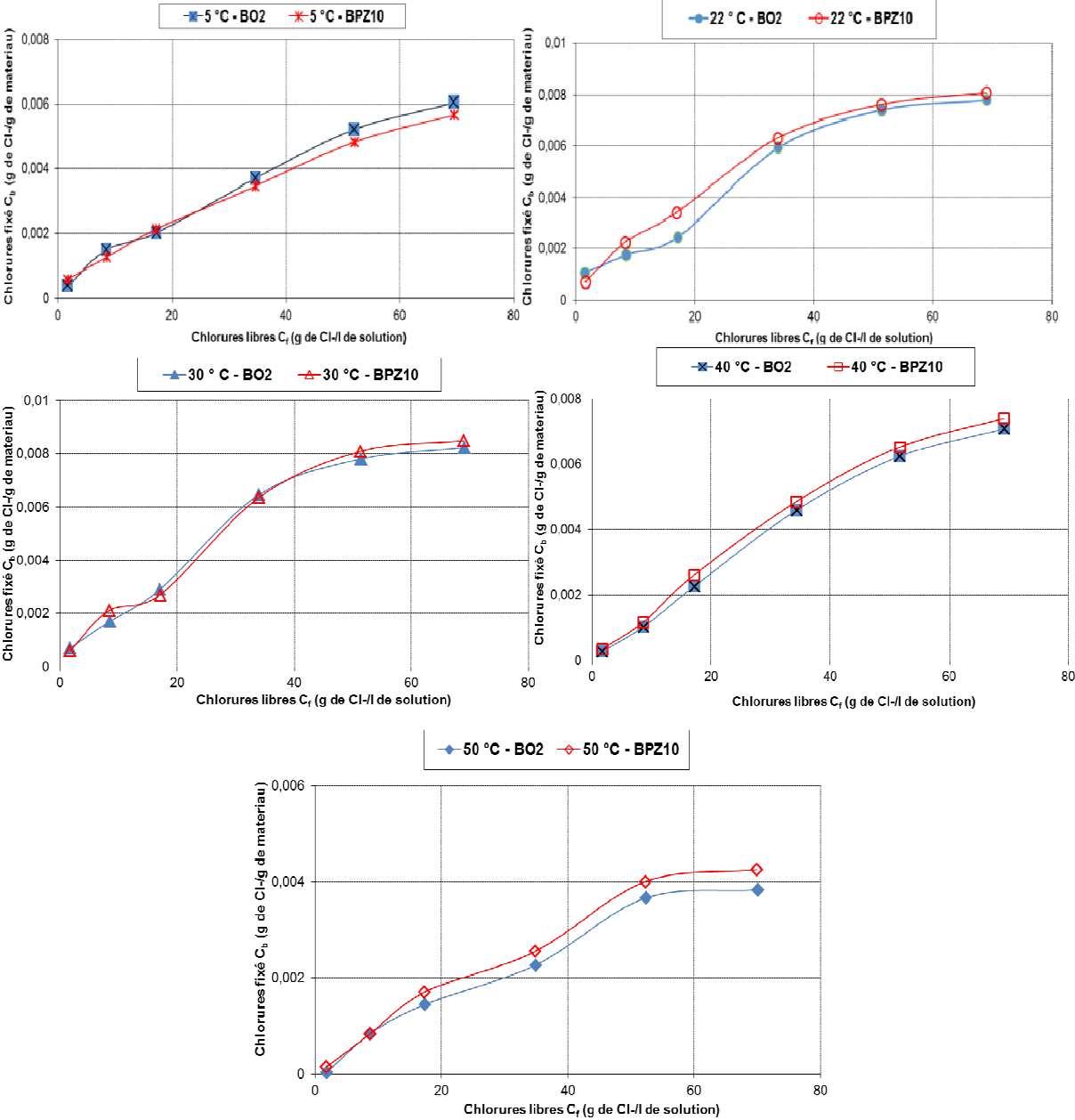


Figure IV.18 : Comparaison de la fixation des Cl- dans les bétons BO2 et BPZ10 pour chaque température.

Par ailleurs, dans la fourchette des températures 30 à 50 °C, il a été enregistré pour les petites concentrations initiales, une diminution maximale de la concentration des chlorures fixés à environ 96% pour le BO2 et 76% pour le BPZ10. Par contre, pour les grandes concentrations elle est de l'ordre de 56% pour le BO2 et 50% pour le BPZ10. Toutefois, la différence de concentration des chlorures fixés dans les solutions dont les températures varient de 22 et 30 °C, n'est pas significative pour les deux bétons, elle est de l'ordre de 15%.

On rappelle que les chlorures fixés permettent de réduire considérablement le volume des pores et la porosité totale du béton. Cette réduction est fonction de la température du milieu qui ne peut être que bénéfique vis à vis du transport de masse au sein du béton.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre rassemble les résultats des essais menés au laboratoire, dans le cadre d'une étude performantielle, le premier volet a été consacré à la détermination des grandeurs mesurables nécessaires à la prédiction de la durabilité des bétons à base de matériaux locaux.

Il a été montré que la diminution du rapport E/L, influe sur la porosité globale du béton ordinaire en le rendant plus compact et plus résistant vis-à-vis de la pénétration des chlorures. Selon la classification de l'AFREM, le béton (BO1) dont le rapport E/L= 0,5 présente une durabilité moyenne et décline nettement les autres formulations de bétons ordinaires. Cela est suivi par l'enregistrement d'une réduction des coefficients de diffusion effectif quand le rapport E/L passe de 0,6 à 0,5.

La caractérisation de la gamme des bétons (BPZ) dont la substitution d'une partie du ciment en proportion massique (5 à 15%) par de la pouzzolane a mis en évidence une réduction remarquable de la porosité du béton et notamment sa distribution porale avec une microstructure plus dense toute en conditionnant en grande partie les mécanismes de transport dans le béton.

Lors des essais d'interactions matrice/chlorures, la fixation des chlorures n'est pas très significative, et une légère augmentation a été enregistrée pour les bétons pouzzolaniques (BPZ).

Les valeurs de la teneur en portlandite sont du même ordre de grandeur pour tous les bétons avec une réduction pour les BPZ ne dépassant pas les 60%.

Dans le deuxième volet, on a abordé le couplage de la température avec la pénétration des ions chlorures par gradient de concentration. Les essais ont été réalisés sur deux types de bétons BO2 et BPZ10. L'étude a montré que le niveau de température a un impact sur la cinétique de pénétration des chlorures avec une augmentation du coefficient de diffusion

effectif des deux bétons lorsque la température augmente. Néanmoins, les BPZ sont moins diffusifs que le BO. De plus, les résultats obtenus montrent qu'il existe une relation inversement proportionnelle entre les coefficients de diffusion et le temps de retard. Aussi, l'énergie d'activation calculée à partir de l'équation d'Arrhenius reste proche de celle présentée dans la littérature.

La fixation des chlorures dans les deux bétons croît avec l'augmentation la température de 5 à 20°C et atteint son maximum autour de 20°C, le phénomène devient réversible au-delà de 30°C.

Les résultats relatifs aux essais in situ sont résumés et discutés dans le prochain et dernier chapitre.

CHAPITRE V

INVESTIGATION ET ANALYSE DES BETONS EXPOSES AU PORT DE GHAZAOUET

CHAPITRE V : INVESTIGATION ET ANALYSE DES BETONS EXPOSES AU PORT DE GHAZAOUET

V.1 INTRODUCTION

Le port de Ghazaouet comprend 10 quais et 5 môles. L'ensemble de ces ouvrages sont réalisées en béton. Nos recherches sur les formulations de ces bétons sont restées vaines, la direction des travaux publics ne disposant que de maigres archives sur la question.

On a commencé par diagnostiquer ces structures afin d'évaluer leur état. L'objectif de cette expertise est de recueillir des données sur la performance de ces ouvrages, exposés depuis plusieurs décennies à la mer méditerranée. De plus, une campagne d'essais in situ a suivie sur des éprouvettes en béton -confectionnées au laboratoire- afin d'identifier sur une période de trois ans, l'influence de l'eau de mer sur leur durabilité.

V.2 INVESTIGATIONS SUR LES INFRASTRUCTURES DU PORT DE GHAZAOUET

V.2.1 Conception des ouvrages et composition du béton du port

D'après les rares archives qui ont été consultés auprès de la subdivision des travaux publics, on a pu savoir que la construction du port de Ghazaouet a été entamée vers l'année 1908 et s'est poursuivie jusqu'à l'année 1958.

V.2.1.1 Môle de Djanet

Le môle de Djanet fut le premier ouvrage achevé en 1921, il est constitué de blocs artificiels en béton de ciment. Toutefois, aucune information n'a été trouvée sur la composition du béton.

Les inspections visuelles montrent que les granulats sont composés de cailloux d'un diamètre maximal de 60 mm (Photo V.1), de gravier de 16 mm de diamètre maximal, de grains de riz¹ et de sable. Comme la couleur du liant utilisé vire vers le blanc, on suppose que ce béton est confectionné à base de chaux hydraulique. Aussi, faisant suite aux différentes formulations citées dans les travaux de Saïl (Saïl, 2009) sur l'historicité du béton dans la wilaya de Tlemcen, on relève que c'est le ciment hydraulique au dosage compris entre 200 à 300 kg qui a été le plus usité pour la confection des bétons durant cette période à Tlemcen.

¹ Il s'agit d'un agrégat de type gravillon



Photo V.1 : Fragments de béton du môle de Djanet.

V.2.1.2 Môle de Tlemcen

Cet ouvrage étant plus récent, on a pu avoir plus d'informations sur la structure et les matériaux constitutifs. La réalisation du môle de Tlemcen a été achevée en 1958. Ce dernier comprend un mur de quai fondé à -12.00 m, constitué d'une superposition de quatre blocs artificiels en béton de ciment de 10 m³ chacun. Le béton qui a été utilisé est dosé à 250 kg/m³ de ciment de haut fourneau 160/250 de classe 250/315 pour travaux prise mer. Concernant les agrégats, la composition pour 1 m³ de béton comprend (DTP, 1955) : 900 litres de pierre cassée 40/60, 350 litres de grains de riz 5/8 et 330 litres de sable moyen 0/8. Aussi, il a été rapporté que parfois l'eau de mer a été utilisée comme eau de gâchage. Le minimum de résistance à 28 jours qui a été exigé lors de l'exécution de cet ouvrage est de 25 MPa (DTP, 1955).

V.2.2 Diagnostic des môles

L'intensité des agressions du béton constituant les quais des môles par le milieu marin n'est pas homogène. Elle dépend essentiellement de la situation de la structure concernée, face à la mer. Les môles, sujets de notre étude, ont été exposés respectivement à l'agressivité du milieu marin, pendant plus de 90 et 55 ans.

V.2.2.1 Môle de Djanet

On observe pour le môle de Djanet, que des blocs de bétons dont la hauteur ne dépasse pas 1.50 m y sont visiblement superposés. Les blocs supérieurs se juxtaposent sur ceux du dessous ; ces derniers possèdent un rebord d'une vingtaine de centimètres (photo V.2).

Les parements verticaux de ce quai sont légèrement lixiviés et la surface délitée, laissant nus les agrégats utilisés dans la fabrication de ce béton. Cette altération de la matrice liante résulte de la pénétration des sels marins (chlorures, sulfates,...) qui viennent s'ajouter au phénomène de carbonatation. Les mécanismes de dégradation sont dus probablement à l'action indépendante des agents suivants ou de leur synergie :

V.2.2.2 Môle de Tlemcen

S'agissant du môle de Tlemcen (photo V.4), il a été constaté pour la partie submergée, un parement de planéité verticale et unie dont la surface est rugueuse. Le côté Est vire vers le gris foncé et devient totalement noir du côté Ouest car la mousse s'y développe et forme une fine couche en surface. Ce phénomène peut entraîner une biodégradation du béton. Cette partie est également carbonatée, eu égard au temps de son exposition ; mais sans montrer aucune dégradation importante.

Quant à la zone de marnage, une bande en forme de cavité d'une trentaine de centimètres affleure le long du plan d'eau avec apparition des agrégats du béton : cailloux et graviers. Cette détérioration est due à la houle (cycles de mouillage/séchage) accompagnée d'une lixiviation de la partie liante due aux contraintes de cristallisation et dissolution du sel. Cette pathologie se manifeste beaucoup plus dans les zones exposées à l'Ouest. On remarque aussi, juste au-dessus de cette zone, le développement des algues et mollusques marins à la surface du béton formant une couche non négligeable. Cette dernière est généralement considérée comme bénéfique car le matériau maintient une humidité qui s'oppose à la pénétration des gaz et en particulier l'oxygène.

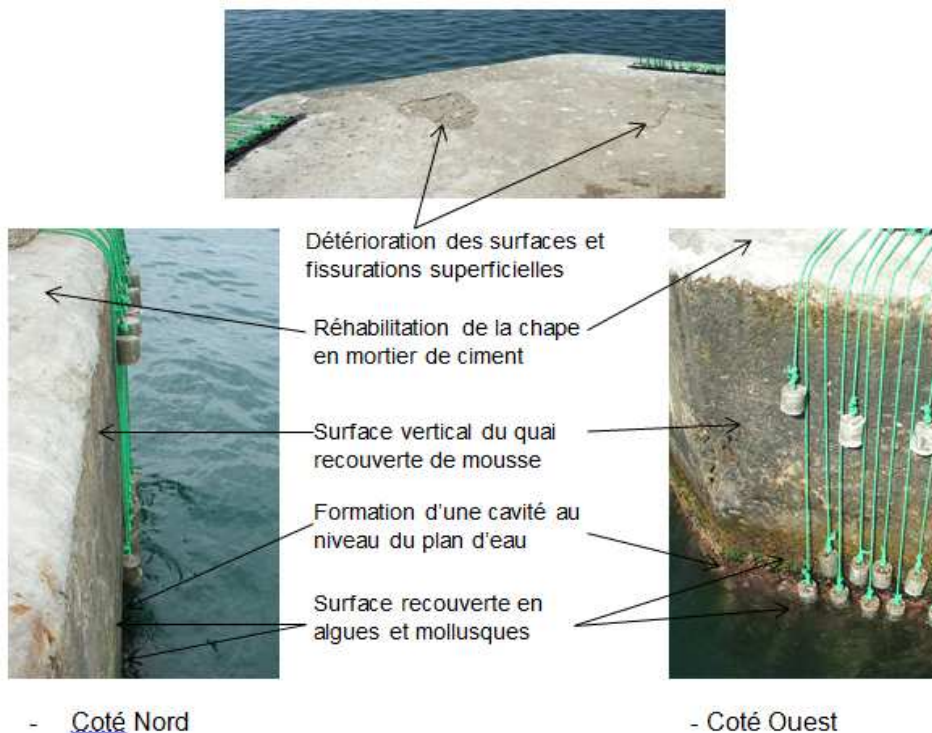


Photo V.4 :Aspect du quai du môle de Tlemcen

Les quais des deux môles, servant à la circulation des piétons et des engins sont rugueuses, résultat d'une dégradation mécanique de surface. Aussi, les extrémités des môles où la

circulation est piétonne, la dégradation est due à la cristallisation des sels en surface favorisée par une humidité relativement importante. Toutefois, les fissures observées ne concernent que la chape superficielle, d'ailleurs cette partie fragilisée subit fréquemment un reprofilage et une réhabilitation à l'aide de mortier de ciment Portland.

V.2.3 Résistance mécanique

La résistance à la compression des quais sujets d'étude, a fait l'objet de mesures non destructives à l'aide d'un scléromètre sur les parois verticales, en réalisant 03 points par mesure à une hauteur d'environ 1,00 m du niveau haut du quai. Les résultats obtenus sont résumés au tableau V.1.

Tableau V.1 : Essais Sclérométriques.

Site	Nombre d'essais	Résistance mesurée au scléromètre (MPa)	Résistance moyenne (MPa)
Môle de Tlemcen (1958)	6 (côté Ouest)	38 – 44 – 39 38 – 36 – 38	40
	6 (côté Nord)	46 – 38 – 38 40 – 46 - 40	
Môle de Djanet (1921)	6 (côté Est)	30 – 24 – 28 32 – 24 - 28	29,5
	6 (côté Ouest)	24 – 28 – 24 26 – 34 – 28	

L'hétérogénéité des résistances des deux structures peut être allouée à la différence d'âge et plus probablement à l'utilisation de formulations distinctes de bétons. Toutefois, on peut classer le matériau utilisé au port de Ghazaouet parmi les bétons ordinaires, de classes de résistance respectives C25/30 et C35/45 pour les môles de Djanet et de Tlemcen.

Selon la norme NF EN 206-1, la résistance caractéristique minimale pour la durabilité d'un béton en environnement marin est de 30 MPa pour la classe d'exposition XS1, et 35 MPa pour les classes XS2 et XS3.

Cette campagne de mesure est jugée insuffisante par son caractère non destructif car l'essai au scléromètre est destiné à mesurer la dureté superficielle du béton. Elle doit

être complétée par des essais destructifs sur des éprouvettes prélevées par carottage sur l'ouvrage. Pour ce faire, il faut un matériel spécial dont on ne disposait pas.

V.2.4 Etude de la porosité à l'aide du Porosimètre à mercure

La porosité accessible à l'eau n'a pu être déterminée malgré la simplicité de l'essai à cause de la présence de cailloux dans le béton qui a rendu difficile l'extraction d'un échantillon représentatif. Par contre, les investigations par intrusion mercure ont été faites sur des échantillons d'environ 1,5 cm³, prélevés et sélectionnés de telle manière à ne récupérer que la partie située entre les granulats (matrice liante).

Les figures V.1 et V.2, montrent les résultats des essais réalisés au laboratoire GeM de l'IUT de Saint Nazaire, sur les bétons des ports de Ghazaouet.

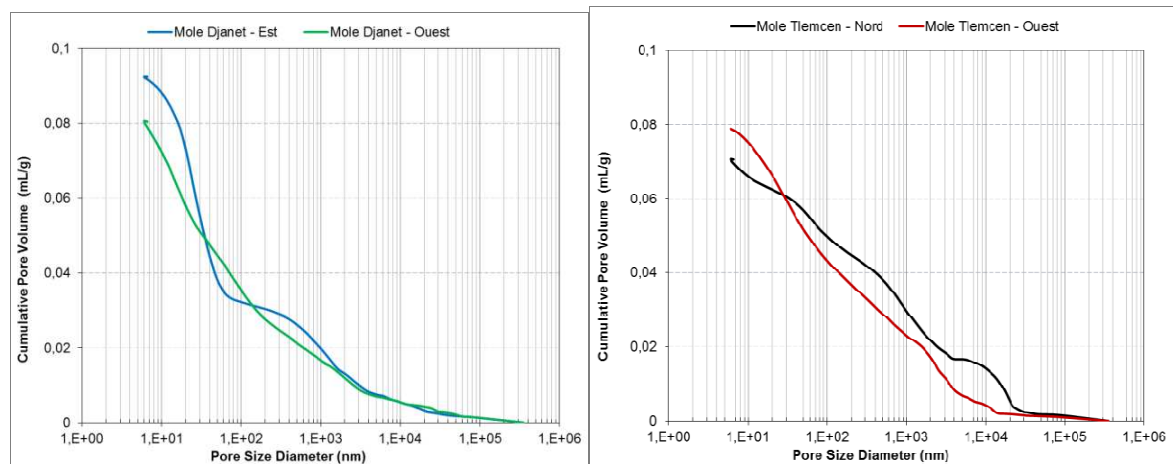


Figure V.1 : Total des pores cumulés des bétons des môles étudiés (port de Ghazaouet).

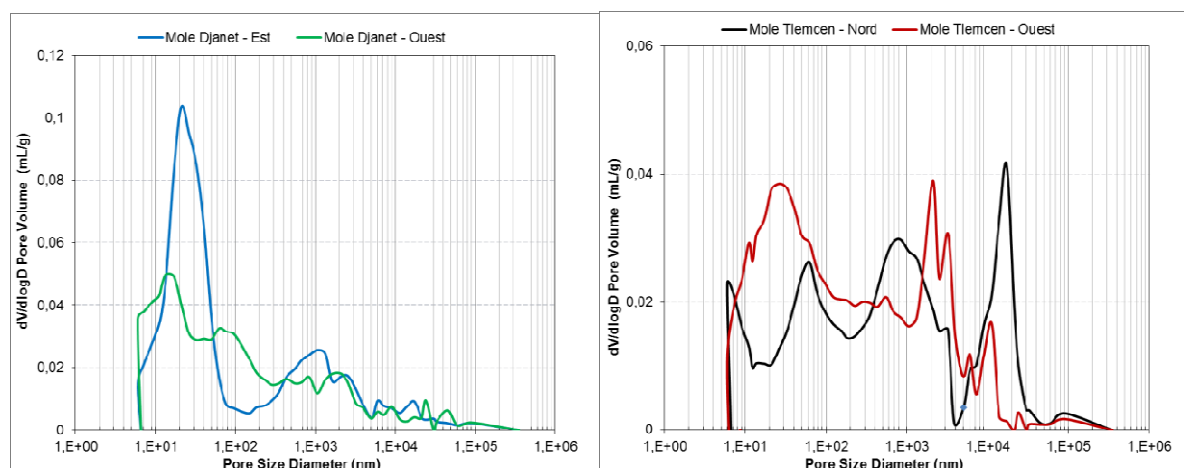


Figure V.2 : Distribution de la taille des pores des bétons des môles étudiés (port de Ghazaouet).

La figure IV.1, montre pour le béton du môle Djanet, un point d'inflexion décalé vers la région des pores capillaires (Baroghel-Bouny, 2004) ; cela correspond à la gamme des mésopores (0,002 à 0,05 μm). Toutefois, le volume enregistré des pores est plus ou moins important (voir tableau V.2) affichant une porosité moyenne de 18%. Par contre, la figure V.2, affiche une distribution porale du béton du môle Tlemcen comportant plusieurs pics. Cette répartition, peut être divisée en trois parties : les deux premières s'inscrivant dans la gamme des pores capillaires respectivement centrés autour de 0,02 à 0,06 μm pour le premier pic et 0,7 à 2 μm pour le deuxième pic alors que le dernier pic correspondant aux gros pores et peut être même à des microfissures avec des diamètres allant de 10 à 20 μm . Malgré l'existence de gros pores (0,00505 ml/g soit 7%), leur volume reste bien inférieur aux pores capillaires (0,07055 ml/g). En pratique, ce sont les pores capillaires qui sont d'une importance majeure pour la pénétration des chlorures puisque les gros pores n'ont pas d'action capillaire. Si on observe les courbes indépendamment, ce pic est négligeable pour le côté Ouest du môle. Cela est peut être dû à cette direction où les chlorures sont véhiculés de manière importante, engendrant une fixation appréciable qui contribue au colmatage des pores. Une comparaison à l'échelle porométrique confirme clairement que ces bétons contaminés sont influencés par l'âge d'exposition ainsi que par l'utilisation de deux compositions différentes.

D'après la classification de l'AFGC (2004), ces bétons sont de durabilité faible.

Tableau V.2 : Résultats relatifs au porosimètre à mercure des bétons du port de Ghazaouet.

Bétons étudiés	Môle de Djanet			Môle de Tlemcen		
	Côté Est	Côté Ouest	Moyenne	Côté Nord	Côté Ouest	Moyenne
Volume Total des Pores (ml/g)	0,0924	0,0805	0,08645	0,0706	0,0789	0,07475
Diamètre critique d_c (μm)	0,0322	0,0294	0,0308	0,0584	0,0444	0,0514
Porosité au mercure (%)	19,32	16,82	18,07	14,99	17,11	16,05

Rappelons que l'attaque de l'eau de mer résulte de plusieurs mécanismes physico-chimiques (voir §II.2.1). Pour expliquer cet état de fait, deux hypothèses peuvent être énumérées :

1. on part de l'hypothèse que ces bétons étaient compacts (faible porosité) et leurs porosités se sont accrues dans le temps par vieillissement à cause de la dissolution de la portlandite (CaOH_2) par les attaques des chlorures et les sulfates présents dans l'eau de mer. Ces chlorures vont par conséquent créer un produit soluble qui contribue à l'augmentation progressive de la porosité et de la surface de contact "béton/eau de mer". En revanche, les sulfates donnent naissance à un composé

gonflant entraînant une altération, tout d'abord en parement puis, peu à peu, au cœur du béton.

2. La deuxième hypothèse et c'est la plus probable, c'est que ces bétons ont été initialement poreux, vu leurs compositions (voir § V.2.1) avec une taille importante des pores. Il est possible qu'une contamination totale de la matrice cimentaire a eu lieu dans le temps à la fois par l'action de l'acide carbonique de l'eau de mer H_2CO_3 qui forme une couche protectrice de carbonate de calcium $CaCO_3$ insoluble dans l'eau, et par les sels marins dus aux mécanismes d'adsorption et d'échange ionique. En effet, il se peut que la fixation des sels ait changé considérablement leurs microstructures en affinant de plus en plus la taille des pores jusqu'à environ 0,0308 pour le môle de Djanet et 0,0514 μm pour le môle de Tlemcen.

Il faut préciser que la teneur massique en chlorures est plus importante en surface en zone partiellement saturée (lieu de prélèvement des échantillons, voir § III.7.1). Ceci est attribué aux conditions climatiques (voir § III.7) telles que l'humidité relative qui accélère le transfert par absorption capillaire dans cette zone comme il a été rapporté par Ben Fraj (Ben Fraj, 2009), et la température ambiante qui la plupart du temps oscille autour de 22 °C, favorisant ainsi une fixation maximale (voir paragraphe IV.3.2), comme il a été montré dans la littérature (Hussain et col., 1995). Ce dernier cas est considéré comme la combinaison la plus favorable à la formation des cristaux de sel de Friedel (issus de la présence de la célite C_3A ou de la ferrite C_4AF) se situant aux alentours de 2,6 à 22,1 μm , s'apparentant ainsi aux pores dans la microstructure du béton. Ce sel a le même volume molaire (296,69 cm^3) que certains hydrates dans le ciment et peut réduire près de la moitié de la porosité d'un béton ordinaire (environ 45%) en intensifiant et remplissant les espaces des pores capillaires se trouvant entre les produits d'hydratation. Cette réduction du volume des pores devient plus significative pour les rayons de pores de moins de 1,8 μm , ce qui entrave parfois l'accès même à de nouveaux ions chlorures, comme il a été mentionné par (Al Kailani et col., 2015). Enfin, cette étude porométrique a été effectuée sur des spécimens prélevés en surface et il sera plus judicieux de mener d'autres tests de porosité sur des carottes plus en profondeur.

V.2.5 Etude de la pénétration des chlorures

Bien que les blocs de béton constituant les ouvrages du port de Ghazaouet ne sont pas armés, l'information sur les profils de concentration des chlorures en fonction de la profondeur nous permet, d'accéder aux propriétés de transfert du matériau béton utilisé et de prédire leurs évolutions à long terme.

V.2.5.1 Etude des Profils de pénétration des chlorures

La figure V.3 est la représentation graphique des profils de concentration des ions chlorures libres et totaux en fonction de la profondeur du béton des môles de Tlemcen et Djanet.

L'interprétation des profils de pénétration des chlorures nécessite d'exprimer la concentration seuil $[Cl^-]_{cr}$ en pourcentage de la masse de béton. En se référant à la classe des chlorures éditée par la norme NF EN 206-1 (NF EN 206-1, 2005) (voir § I.4.3), la concentration en chlorures est limitée à 1 % de la masse du liant (pour un béton sans acier), ce qui correspond à 0,1 % par masse de béton, en prenant comme hypothèse un béton dosé à 250 kg/m^3 (voir plus haut).

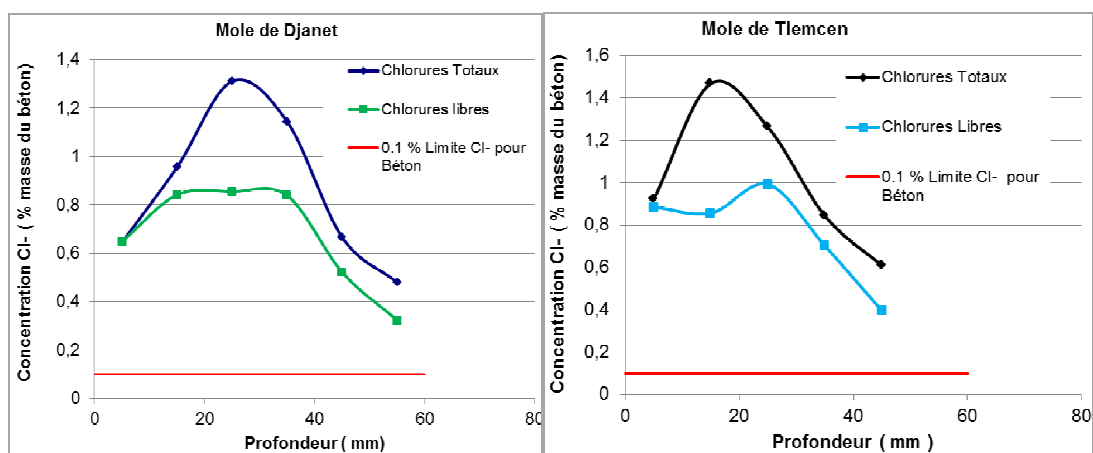


Figure V.3 : Profils en chlorures des môles de Djanet et Tlemcen (port de Ghazaouet).

On constate, à partir de la figure V.3, que les profils en ions chlorures ont quasiment la même allure et sont caractérisés par un processus de pénétration complexe. Sur les premiers centimètres de profondeur, une zone de convection/diffusion est rendue visible par l'augmentation de la concentration en chlorures ; mais au-delà (partie décroissante de la courbe), la pénétration par diffusion redevient prépondérante.

Il est clair que la concentration en ions chlorures augmente en fonction de la profondeur jusqu'à atteindre respectivement pour les môles de Tlemcen et Djanet, un maximum 1,46 à 1,31% de la masse du béton pour une profondeur de convection comprise entre 15 à 25 mm et 15 à 35 mm. Probablement, cette première zone, dopée en chlorures à cause du renouvellement de la solution qui maintient la concentration des chlorures élevée a pour conséquence le piégeage des ions chlorures. Cependant, les porosités élevées enregistrées pour les deux môles, entraînent un flux convectif remarquable dans le matériau, soit environ 14 fois la concentration critique (0,1%) pour une profondeur d'environ 20 mm, et un flux diffusif élevé atteignant 4 fois la concentration critique pour une profondeur d'environ 50 mm.

En outre, pour les profondeurs 15 à 35 mm, l'avancement du front de concentration des chlorures libres est presque constant avec une moyenne de 0,9114 et 0,7955 (% masse de béton) respectivement aux môles de Tlemcen et Djanet. Ces concentrations ont chuté à partir d'une profondeur moyenne de 30 mm ; mais elles restent toujours supérieures à la valeur limite de 0,1% par rapport à la masse de béton pour un ouvrage non armé et 0,04% pour un ouvrage en béton armé, teneur qui peut déclencher l'amorçage de la corrosion si les ouvrages étaient armés.

Par ailleurs, la concentration des chlorures fixés par les môles de Tlemcen et Djanet est respectivement de 41 et 34 % de la concentration totale, pour les premiers centimètres du béton. En revanche, ces concentrations diminuent aux environs de 22% en profondeur pour les deux môles. On pense que ce phénomène est lié au passage de la convection/diffusion à la diffusion pure où dans la zone de convection (non saturée) on assiste à la cristallisation des chlorures et dans la zone de diffusion pure (saturée), les chlorures sont dissous dans la solution interstitielle.

Ces résultats, qui ont trait à la pénétration des chlorures durant la vie de ces deux ouvrages en contact de l'eau de mer, nous ont apporté un éclairage très intéressant sur les paramètres qui régissent le transfert au sein du béton.

V.2.5.2 Estimation du coefficient de diffusion et la concentration en surface

Le coefficient de diffusion apparent D_a et la concentration en surface C_s peuvent être déterminées par ajustement des points expérimentaux au profil théorique au moyen du profil obtenu à partir de la 2^{ème} loi de Fick (§ II.10). Les résultats de C_s et D_a sont consignés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Valeurs des coefficients de diffusion apparents et des surfaces de concentrations

Môle	Durée de vie (ans)	C_s (% masse du béton)	D_a ($E^{-12} m^2/s$)
Djanet	90	1,20	4,54
Tlemcen	55	1,90	2,21

La variation des coefficients de diffusion apparents des deux môles est due principalement à l'influence de la qualité du béton. La valeur du coefficient de diffusion du béton du môle de

Djanet est le double de celui du môle de Tlemcen puisque ce dernier présente une résistance mécanique plus élevée (moindre porosité). S'ajoute à cela, la période d'exposition dont la différence d'âge de 35 ans joue un rôle prépondérant sur la pénétration des chlorures pour que la diffusion au sein du béton du môle de Djanet soit plus avancée par rapport au môle de Tlemcen. Cependant, les concentrations en surface des deux môles sont relativement importantes ; ce résultat peut être expliqué, du fait que la concentration en surface a atteint une valeur d'équilibre constante où la dépendance temporelle de C_s a diminué indépendamment de la nature du matériau.

Enfin, l'analyse des profils de chlorure montre malgré que la contamination des bétons est élevée, sa durabilité n'est pas à craindre vu l'inexistence d'armatures, ce qui explique la bonne tenue de ces infrastructures en béton jusqu'à nos jours. A l'exception du môle de Djanet où il est fortement recommandé de réhabiliter le côté Ouest des massifs en béton.

Les résultats trouvés lors de cette analyse donnent une indication sur la « qualité » du béton et doivent être complétées en multipliant les mesures, et en procédant à des prélèvements dans la zone de marnage et d'immersion. Une confirmation de ces résultats reste de mise en effectuant les mêmes mesures sur des disques en béton découpés dans des carottes.

V.3 ANALYSE DES BETONS EXPOSES A L'EAU DE MER

L'analyse des bétons évoluant dans différentes zones d'exposition au port de Ghazaouet, nous a permis d'avoir des profils de concentration des ions chlorures en fonction à la fois de la profondeur et du temps d'exposition.

Vu le nombre important des courbes entre profils des chlorures totaux et libres (168 profils), seuls les profils en ions chlorures totaux sont traités plutôt que les chlorures libres, notamment pour tenir compte de l'influence des chlorures liés (Reddy et col., 2002). Ce choix est également dicté pour une raison de sécurité par rapport à la durabilité de l'ouvrage, puisqu'il s'agit du cas le plus défavorable. Il faut aussi signaler que les éprouvettes exposées au môle de Tlemcen aux échéances de 18 et 36 mois n'ont pas été récupérées (action de vandalisme, môle non sécurisé).

V.3.1 Profils de pénétration des chlorures

Les figures V.4 et V.5 présentent l'évolution de la teneur massique en chlorures totaux en fonction de la profondeur, pour les 2 types de bétons (BO2 et BPZ10) respectivement pour les môles de Tlemcen et de Djanet. Les résultats correspondant aux différentes zones

d'expositions seront présentés pour les échéances de 3, 6 et 9 mois pour les côtés Ouest et Nord du môle de Tlemcen et aux échéances de 6, 9, 18 et 36 mois pour les côtés Ouest et Est du môle de Djanet.

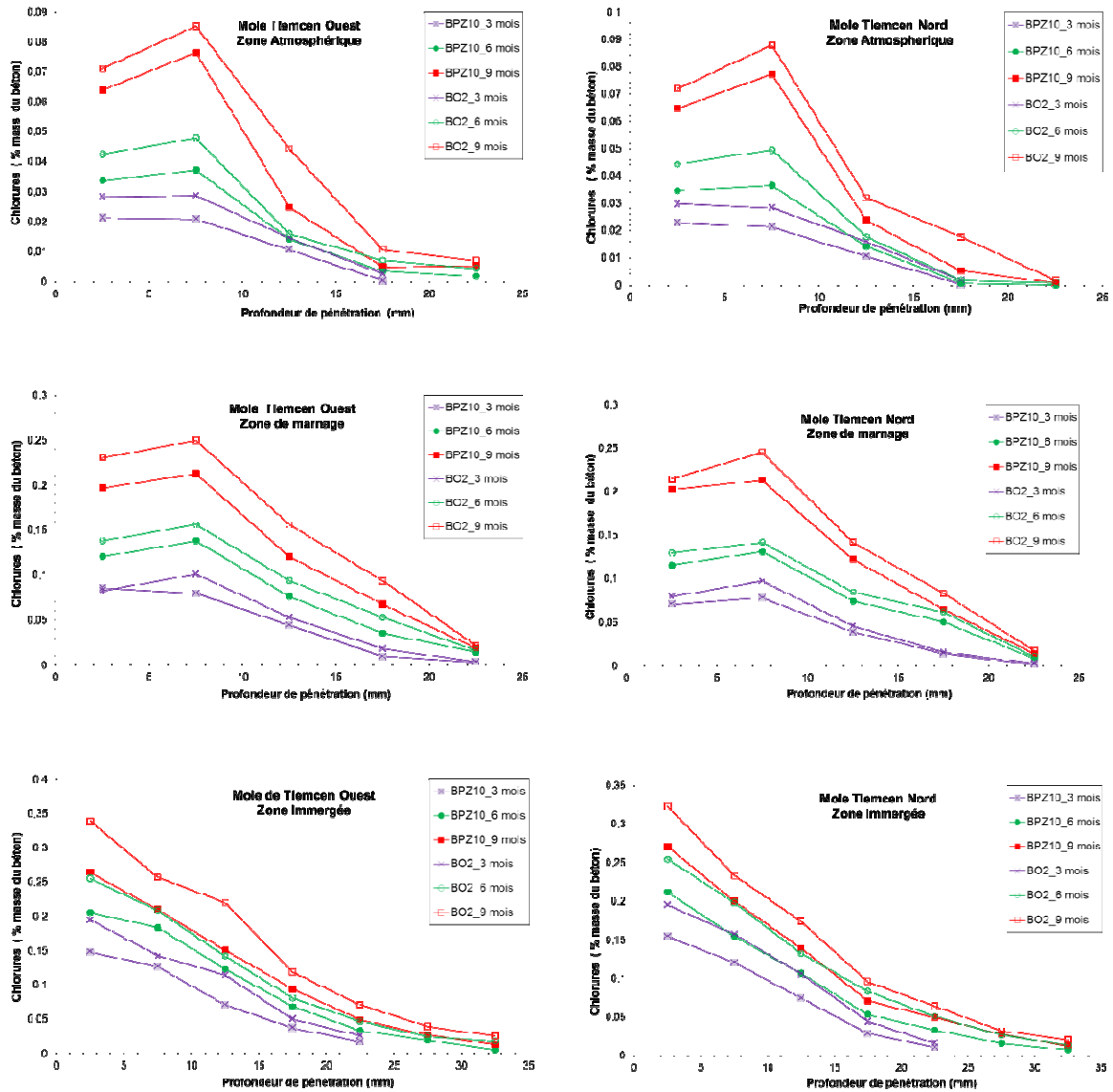


Figure V.4 : Profils de concentration de pénétration des chlorures des bétons BO2 et BPZ10 (Môle de Tlemcen).

Ces profils montrent que la pénétration des chlorures dans le béton suit des tendances plus ou moins uniformes et spécifiques à chaque classe d'exposition (XS2, XS3). Les courbes sont caractérisées par une zone de convection qui précède la diffusion pour les classes d'expositions des zones de marnage et d'embruns. Par contre en zone immergée, la pénétration des chlorures est conditionnée par une diffusion pure due à une concentration

dechlorures en surface qui peut être considérée comme constante dans le temps (Poulsen et Mejlbro, 2006).

Cependant, pour l'ensemble des bétons testés et pour les différentes zones d'expositions, la concentration des chlorures est élevée et plus particulièrement dans les zones de marnage au niveau de la couche la plus proche de la surface. Concentration qui décroît d'une manière significative en allant vers la profondeur des échantillons. En fait, la diminution sensible de la concentration en chlorures est relative à la difficulté d'accès de ces ions au sein du réseau poreux appartenant au cœur de l'échantillon.

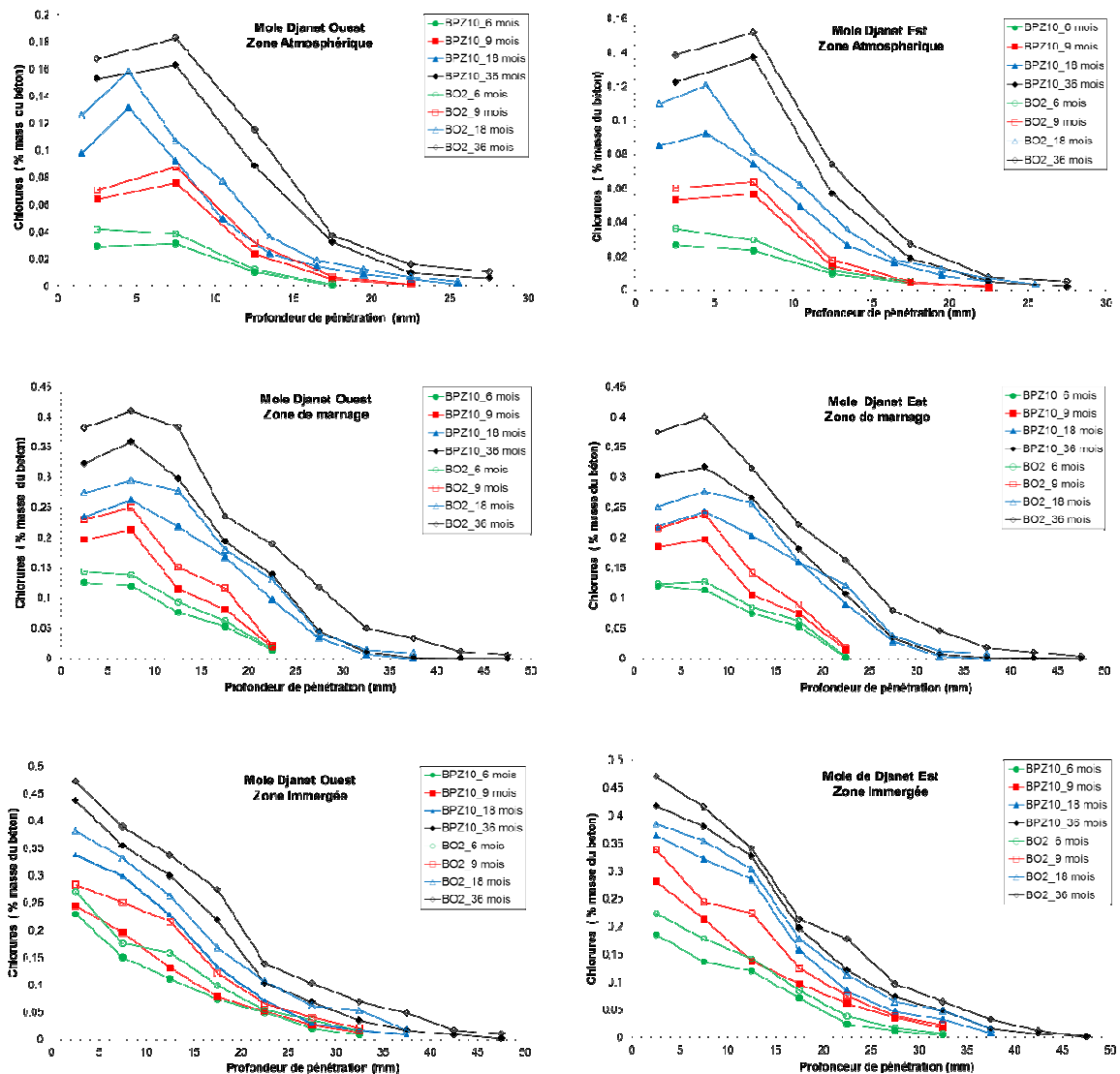


Figure V.5 : Profils de concentration de pénétration des chlorures des bétons BO2 etBPZ10 (Môle de Djanet).

Aussi, on peut remarquer une nette progression du taux de pénétration des chlorures au cours du temps, mais qui reste faible en zone atmosphérique par rapport aux autres zones. Globalement pour les deux môles (figures V.4 et V.5), la cinétique de pénétration des chlorures est importante pour les premiers mois (3 à 9 mois), soit environ 25 à 35% pour les zones immergées, 20 à 55% pour les zones de marnage et 8 à 50% en zone atmosphérique. C'est le résultat du gradient de concentration initialement élevé, accompagné d'un transport ionique important au sein du matériau.

En revanche, à partir du 9^{ème} mois (figure V.5), la concentration augmente au sein du matériau béton ; mais la vitesse de pénétration est moins rapide. Cette augmentation est de 10 à 25% pour la zone immergée, 12 à 30% pour les zones de marnage, et 20 à 40% en zone atmosphérique.

Enfin, cette évolution de la concentration varie en fonction de la nature de l'échantillon, la classe d'exposition et la zone d'exposition. Ce résultat est conforme aux travaux de la littérature (Bamforth et Price, 1993) (Costa et Appleton, 1999a) (Song et col., 2008).

V.3.2 Evaluation du coefficient de diffusion et des concentrations en surface

Les différents profils expérimentaux sont exploités en utilisant l'intégration de la deuxième loi de Fick (§ II.10) et en supposant un coefficient de diffusion constant. Théoriquement, cette loi est appliquée pour quantifier la pénétration des chlorures dans le cas d'un béton en condition saturée ou non saturée (Costa et Appleton, 1999a) et (Baroghel Bouny, 2007).

Un programme sous MATLAB a été élaboré pour déterminer les paramètres caractérisant ces profils, notamment le coefficient de diffusion apparent (D_a) et la concentration des chlorures en surface (C_s). Ces paramètres sont récapitulés dans les tableaux V.4 et V.5 pour les môles de Tlemcen et Djanet respectivement.

Les tableaux V.4 et V.5, montrent que pendant la période d'étude, les coefficients de diffusion présentent une grande variabilité, liée à l'influence de trois paramètres principaux : la qualité du béton, les conditions d'exposition et la dépendance temporelle (Costa et Appleton, 1999a) (Miguel, 2007) (Perreault et col., 2008). Une analyse plus fine sur l'effet de ces paramètres est exposée dans les prochains paragraphes.

Tableau V.4 : Valeurs des coefficients de diffusion apparents et de la concentration des chlorures en surface du môle de Tlemcen.

Môle de Tlemcen		Côté Ouest				Côté Nord			
Bétons		BO2		BPZ10		BO2		BPZ10	
Zones D'exposition	Temps (Mois)	D _a ^(*)	C _s ^(**)	D _a	C _s	D _a	C _s	D _a	C _s
Zone atmosphérique	3	12,69	0,037	11,12	0,028	11,80	0,04	10,28	0,03
	6	5,86	0,058	5,53	0,046	4,94	0,062	4,72	0,048
	9	4,81	0,099	3,62	0,09	4,35	0,1	3,38	0,092
Zone de marnage	3	14,93	0,116	14,13	0,1	13,97	0,112	13,27	0,096
	6	10,60	0,180	10,11	0,159	10,36	0,168	9,66	0,153
	9	6,51	0,301	5,78	0,258	6,24	0,286	5,42	0,265
Zone immergée	3	15,44	0,229	13,98	0,181	13,57	0,238	11,72	0,190
	6	8,84	0,301	8,72	0,252	8,79	0,294	7,24	0,247
	9	6,78	0,390	6,08	0,310	6,22	0,350	5,24	0,313

(*)D_a(10⁻¹²m²/s) : coefficient de diffusion apparent, (**)c_s(%) : teneur massique en chlorures à la surface.

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de diffusion et des concentrations en surface du môle de Djanet.

Môle de Djanet		Côté Ouest				Côté Est			
Bétons		BO2		BPZ10		BO2		BPZ10	
Zones D'exposition	Temps (Mois)	D _a	C _s	D _a	C _s	D _a	C _s	D _a	C _s
Zone atmosphérique	6	5,34	0,056	4,7	0,04	4,89	0,046	4,24	0,034
	9	3,81	0,102	3,42	0,091	3,06	0,083	2,98	0,073
	18	1,63	0,174	1,52	0,14	1,56	0,141	1,73	0,111
	36	1,3	0,225	1,15	0,204	1,09	0,187	0,96	0,170
Zone de marnage	6	10,12	0,179	9,24	0,160	9,99	0,160	8,88	0,151
	9	7,18	0,297	6,16	0,255	6,4	0,283	5,85	0,240
	18	5,42	0,366	5,07	0,316	5,37	0,338	5,01	0,295
	36	3,09	0,498	2,35	0,434	2,66	0,479	2,21	0,397
Zone immergée	6	10,03	0,296	8,44	0,254	9,32	0,265	10,30	0,195
	9	7,96	0,342	6,21	0,272	7,01	0,384	6,10	0,319
	18	4,32	0,446	3,38	0,410	4,43	0,470	3,95	0,440
	36	2,63	0,540	2,05	0,510	2,45	0,549	2,47	0,517

V.3.2.1 Effet de la composition du béton

Les deux bétons étudiés ont été exposés aux mêmes conditions environnementales avec des échéances de prélèvement identiques. La comparaison est faite en traitant leurs effets sur le coefficient de diffusion apparent puis sur la concentration en surface.

V.3.2.1.1 Effet sur le coefficient de diffusion

Pour illustrer l'effet du type de béton sur le coefficient de diffusion apparent, les valeurs de D_a obtenues pour les bétons étudiés BO2 et BPZ10, associées respectivement aux môles de Tlemcen et de Djanet, sont reportées sur les figures V.6 et V.7.

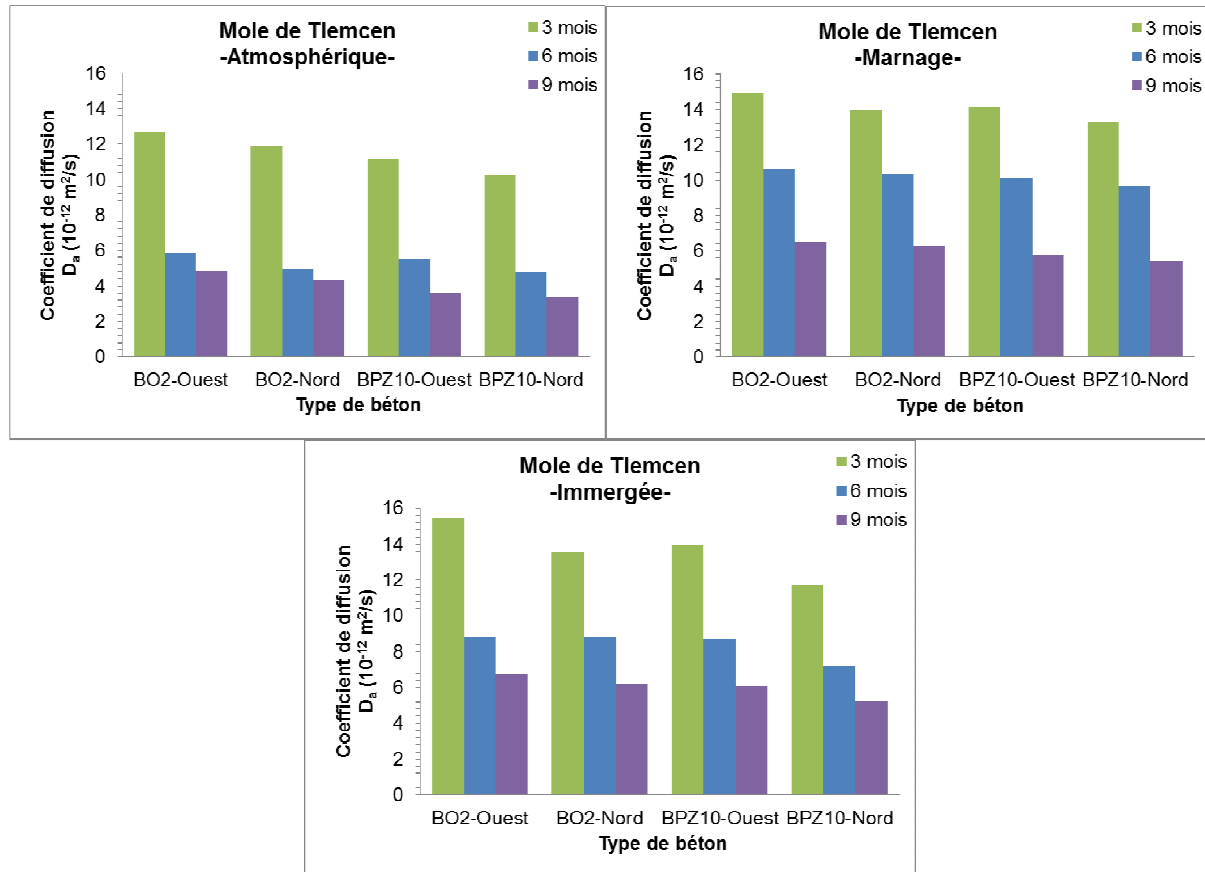


Figure V.6 : Effet du type de béton sur le coefficient de diffusion apparent (Môle de Tlemcen).

Dans toutes les conditions d'expositions, les valeurs obtenues montrent que les coefficients de diffusion apparents du BPZ10 sont légèrement inférieurs à ceux mesurés sur les BO2. Ce résultat est relatif à la finesse du réseau poreux, sachant que la porosité totale contrôle les propriétés de transfert des matériaux cimentaires comme on l'a montré dans le chapitre 4.

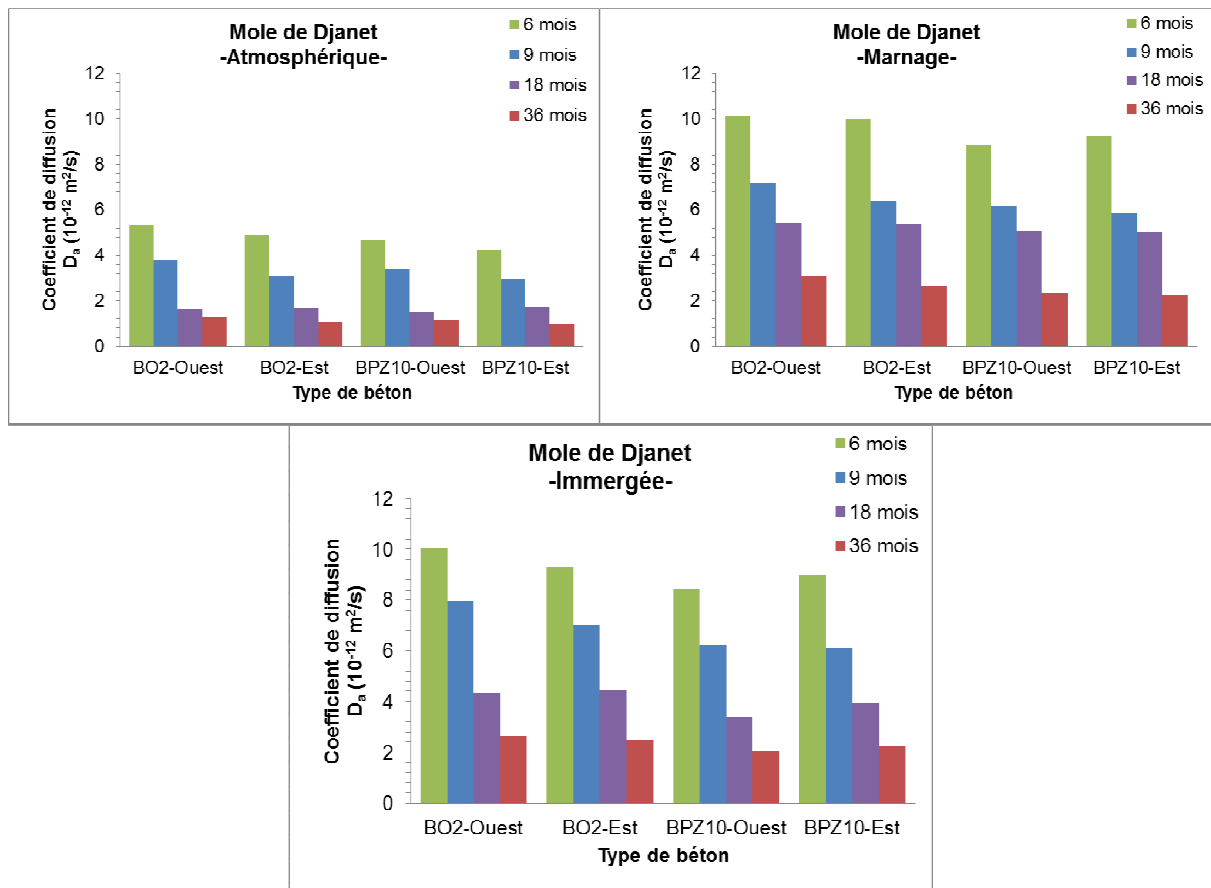


Figure V.7 : Effet du type de béton sur le coefficient de diffusion apparent (Môle de Djanet).

V.3.2.1.2 Effet sur la concentration en surface

La variation des résultats de la concentration en surface C_s est illustrée par les figures V.8 et V.9. A l'image des coefficients de diffusion apparents, la concentration en surface suit la même tendance : les valeurs sont plus faibles pour BPZ10 par rapport au BO2. Néanmoins, on voit que c'est la zone de marnage qui présente le cas le plus défavorable, suivie de la zone immergée et en dernier la zone exposée à l'atmosphère marine. Cela résulte de la contribution de la pouzzolane naturelle dans la composition du béton BPZ10 qui le densifie davantage lui offrant une évolution des concentrations en surface plus faibles que le BO2. En effet, la forte porosité du BO2 et surtout l'interconnexion importante de son réseau poreux, facilite l'augmentation des ions chlorés en surface (voir § IV.2.3).

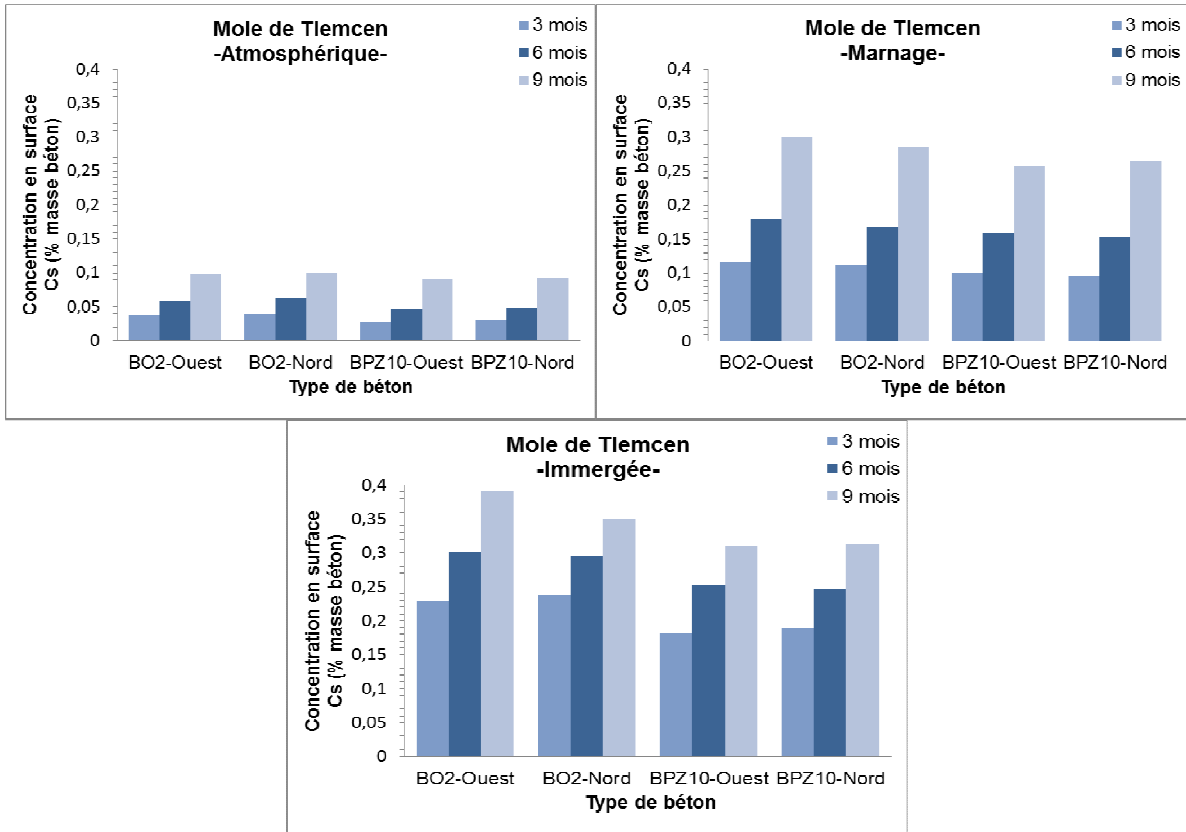


Figure V.8 : Effet du type de béton sur la concentration en surface (Môle de Tlemcen).

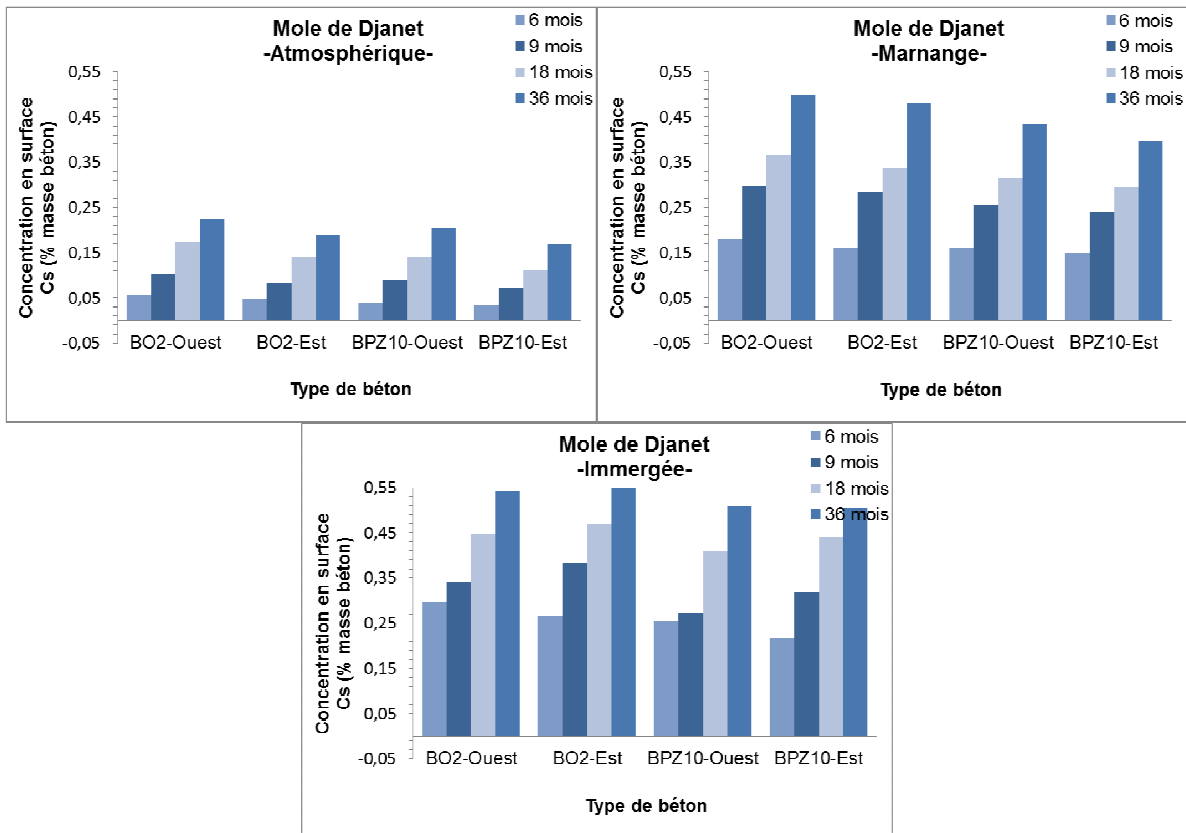


Figure V.9 : Effet du type de béton sur la concentration en surface (Môle de Djanet).

V.3.2.2 Effet de la zone d'exposition

V.3.2.2.1 Effet sur le coefficient de diffusion

Il faut souligner que l'influence de la position et l'orientation en mer des éprouvettes en béton, peut avoir des effets significatifs. Une comparaison entre les zones d'un même môle peut être établie et il est aussi possible de comparer les deux môles, pourvu qu'on se réfère à la zone Ouest et aux échéances communes (6 et 9 mois), sachant que le môle de Tlemcen est ouvert sur la mer du côté Ouest et abrite, de par sa situation, une grande partie du môle de Djanet.

Indépendamment du type de béton, Il est d'abord important de noter que les échantillons exposés en zone atmosphérique montrent une diffusivité sensiblement plus faible. Aussi, les échantillons exposés aux effets de marnage présentent des coefficients de diffusion légèrement supérieurs aux autres zones et plus particulièrement dans la zone Ouest.

1. Concernant, les éprouvettes immergées en permanence dans l'eau de mer, on observe une augmentation moyenne des coefficients de diffusion de 15% et 7% respectivement pour le BO2 et le BPZ10 de la zone Ouest par rapport à la zone Nord du môle de Tlemcen. Quant au môle de Djanet, l'augmentation moyenne des coefficients de diffusion est de l'ordre de 6,5% pour les deux bétons de la zone Est par rapport à la zone Ouest; cette augmentation peut être expliquée par un taux de diffusion plus important dû à la longue exposition quotidienne au soleil non ventilée de la partie immergée du côté Est. On note également, une légère augmentation du coefficient de diffusion de l'ordre de 11% et 3% respectivement pour le BO2 et le BPZ10 dans le môle de Tlemcen par rapport à ceux exposés au môle de Djanet.
2. Dans les zones de marnage, pour une même échéance, une variation de l'ordre de 4% du coefficient de diffusion des chlorures a été observée pour les deux bétons exposés à la partie Ouest au môle de Djanet par rapport à sa partie Est. Il se trouve aussi que la différence est presque similaire au môle de Tlemcen où on a enregistré jusqu'à 6% pour les éprouvettes exposées dans la partie Ouest par rapport à la partie Nord.
3. Dans la zone atmosphérique, une augmentation du coefficient de diffusion de 9% (BPZ10) et 10% (BO2) a été enregistrée pour les éprouvettes exposées en zone Ouest par rapport à la zone Nord du môle de Tlemcen; et la même observation a été établie de la zone Ouest par rapport à la zone Est du môle de Djanet soit 4% (BPZ10) et 8% (BO2). Ce constat est probablement dû à l'ouverture des môles sur la partie Ouest dont les embruns sont fortement chargés en ions chlorures. Notons aussi que la différence a été plus importante pour le môle de Djanet où la zone Est est

pratiquement une partie cachée au vent, et présente la plus faible pénétration des chlorures (XS3).

Il convient donc de conclure qu'avec le vent dominant, la charge en chlorures est plus grande. De plus, l'apport des embruns salins à l'eau de mer contribue à une pénétration des chlorures plus fournie. Ce résultat définit donc les zones les plus critiques et justifie la classification opérée par la norme EN 206-1 par rapport à l'exposition des structures.

V.3.2.2.2 Effet sur la concentration en surface

Une comparaison de l'influence des classes d'expositions sur la concentration en surface a mis en évidence une variation moins importante en zone immergée quelque soit l'orientation et le type du béton.

Toutefois, cette variation évolue légèrement en zone de marnage et devient remarquable en zone atmosphérique. Les résultats montrent que la variation de concentration des chlorures est de l'ordre de 3 % pour le BO2 et de 2 % pour le BPZ10. Donc on peut dire que le mode de transport est presque uniforme dans cette classe (XS2).

Par ailleurs, en zone de marnage l'étude de la concentration massique en surface a augmenté d'environ 7% pour les deux bétons en passant du côté Est vers le côté Ouest du môle de Djanet avec une concentration élevée de 0,5% à l'échéance de 36 mois d'exposition. Cette augmentation est le résultat des cycles d'humidification/séchage, plus importants dans la partie Ouest. Notons que cette observation a été déjà soulignée pour le coefficient de diffusion en zone partiellement saturée, où le transport est gouverné par la diffusion et l'adsorption capillaire. Cependant, la variation au môle de Tlemcen s'est limitée à environ 5% pour les deux bétons.

Désormais, la zone atmosphérique présente des concentrations en surface faibles ; mais la variation entre les zones d'expositions est importante, soit une augmentation d'environ 18% sur le côté Ouest du môle de Djanet. Cette augmentation s'explique d'abord par la longue exposition de cette partie aux embruns salins boostée par le vent d'ouest, favorisant ainsi une accumulation continue des chlorures dans la première couche du béton.

Concernant, le môle de Tlemcen, la direction d'exposition vers l'Ouest a conduit à une légère augmentation de la concentration en surface par rapport à celle du nord, soit 4 à 5% pour les deux bétons.

On rappelle que la durée d'exposition influe sur la concentration en surface pour les zones atmosphériques ou de marnage. Lorsque la surface sèche, le sel cristallise puis se dissout à nouveau pendant la phase d'imbibition pour s'accumuler en surface. La concentration en surface est par conséquent élevée car le séchage est plus intensif et ce indépendamment de la concentration initiale du matériau.

Enfin, cela signifie que la performance relative des différents types de béton est considérablement affectée par les conditions d'exposition notamment en zone non saturée.

V.3.2.3 Influence de la période d'exposition

V.3.2.3.1 Effet sur le coefficient de diffusion

L'effet du temps d'exposition sur le coefficient de diffusion apparent pour les deux bétons exposés à l'eau de mer respectivement pour le môle de Tlemcen et Djanet est illustré par les figures V.10 et V.11.

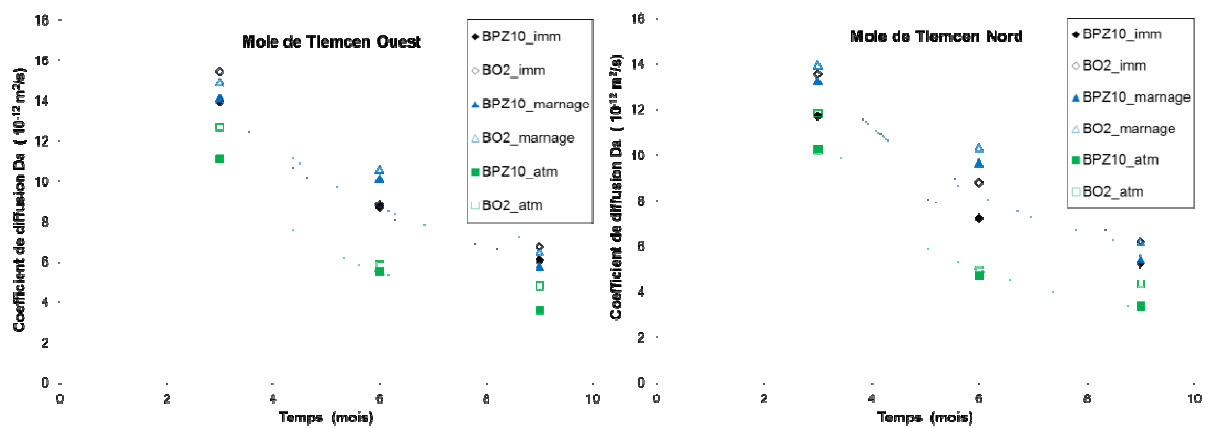


Figure V.10 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Môle de Tlemcen).

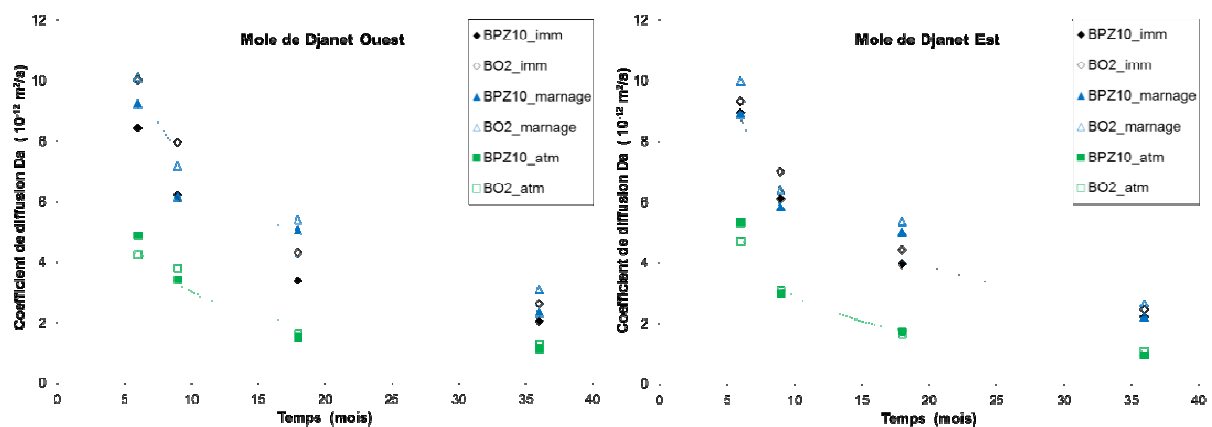


Figure V.11 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction du temps (Môle de Djanet).

Une première analyse des résultats montre que pour toutes les classes d'expositions, le coefficient de diffusion D_a évolue d'une manière décroissante en fonction du temps.

Pour le môle de Tlemcen en zone immergée, les bétons BPZ10 et BO2 mises à l'épreuve pour le premier échancier de 3 mois sont caractérisés respectivement par des coefficients de diffusion élevés qui sont de l'ordre $14E^{-12}$ et $15,5E^{-12}$ m^2/s pour le côté Ouest, et qui diminuent, pour les deux bétons, d'environ 2 fois en six mois (échéance de 9 mois). La même observation a été constatée pour la zone de marnage, mais pour la zone atmosphérique, la diminution a atteint la valeur de 2,5 fois.

Concernant le môle de Djanet en zone immergée, les coefficients de diffusion présentent une variation légèrement différente de celle du môle de Tlemcen. Les résultats ont affichés des valeurs plus ou moins importants à 6 mois, soit $8,5E^{-12}$ m^2/s (BPZ10) et $10E^{-12}$ m^2/s (BO2) à l'Ouest. Ces valeurs diminuent considérablement après deux ans et demi d'exposition et sont de l'ordre de plus de 3 fois la valeur initiale pour une échéance de 36 mois, ce qui correspond à $2,35E^{-12}$ m^2/s (BPZ10) et $3E^{-12}$ m^2/s (BO2). Cette tendance à la diminution est d'environ 4 fois pour les deux bétons en zone de marnage, et 4.5 fois en zone atmosphérique.

Cependant, les coefficients de diffusion des chlorures importants obtenus, signifie qu'un taux élevé de pénétration des chlorures dans ces bétons est atteint, notamment dans les parties situées à l'Ouest pour les deux môles.

Maintenant, si nous consacrons notre analyse aux éprouvettes qui ont évolué au niveau du môle de Djanet pendant 36 mois d'exposition, nous observons :

- une diminution moyenne du coefficient de diffusion de 30% pour les trois premiers mois (entre 6 et 9 mois) pour l'ensemble des zones,
- Une diminution d'environ 50% entre 9 et 18 mois excepté pour la zone de marnage qui est de l'ordre de 20%,
- qu'à l'échéance de 36 mois d'exposition, le coefficient de diffusion diminue respectivement pour la zone de marnage et la zone immergée jusqu'à 3 fois et 5 fois par rapport à la période initiale de 6 mois d'exposition. En revanche, la zone atmosphérique a affichée une diminution du coefficient de diffusion de plus de 4 fois.

Ceci suggère que les variations des coefficients de diffusion en fonction du temps, sont liés aux conditions environnementales et particulièrement la variation des températures (Touil et col., 2017) l'humidité relative (Ben Fraj, 2009), et probablement les intempéries, notamment pendant les débuts de matinées, si la rosée est sensiblement élevée. En conséquence, les parties des ouvrages qui sont partiellement saturées et qui sont soumises à un flux convectif important, sont les plus affectées.

V.3.2.3.2 Effet sur la concentration en surface

L'effet de la période d'exposition sur la concentration en surface C_s pour les deux bétons exposés à l'eau de mer respectivement pour le môle de Tlemcen et Djanet est présenté par les figures V.12 et V.13.

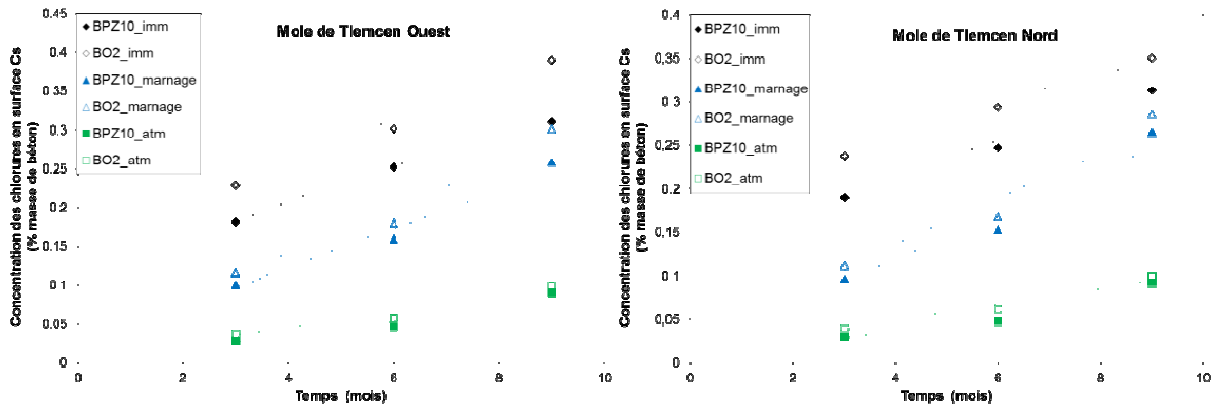


Figure V.12 : Evolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps (Môle de Tlemcen).

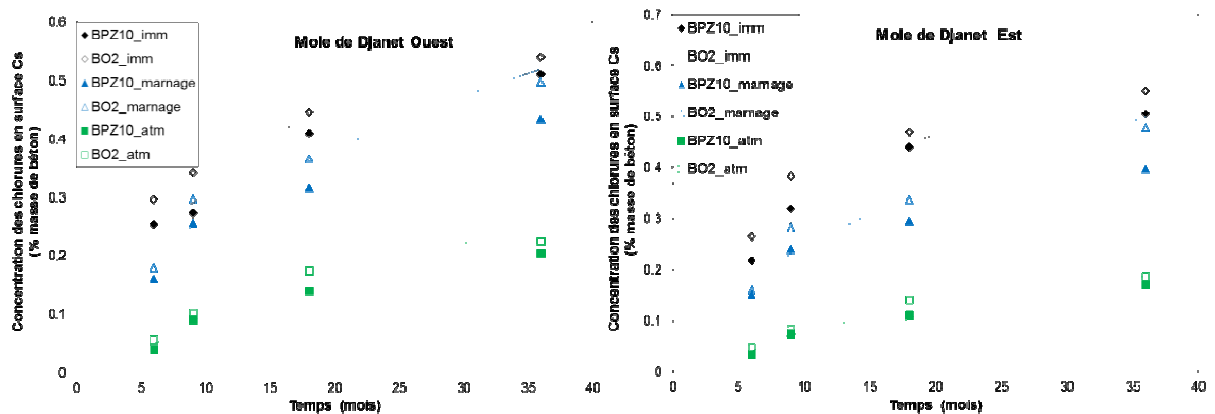


Figure V.13 : Evolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps (Môle de Djanet).

Inversement à la diminution du coefficient de diffusion apparent D_a , la concentration des chlorures en surface C_s augmente en fonction du temps.

Concernant le môle de Tlemcen, en zone immergée la concentration massique en surface est jugée importante 0,24% (BO2) et 0,22% (BPZ10) dès la première période d'exposition (3 mois). L'évolution de ces valeurs est moins rapide dans le temps avec une progression d'environ 20% tous les 3 mois, soit 1,5 fois pour la période de 9 mois. En revanche, la zone de marnage a une concentration massique moins élevée soit 0,11% (BO2) et 0,1% (BPZ10) ; mais leur augmentation moyenne est d'environ 35 à 40% pour les échéances de

6 et 9 mois, soit 2,5 fois à la fin du 9^{ème} mois. Similairement, la zone atmosphérique débute avec de très faibles concentrations 0,04% (BO2) et 0,03 (BPZ10), puis elle augmente, pour l'échéance de 6 et 9 mois, respectivement de 35 % jusqu'à 45%, soit presque 3 fois à 9 mois.

Par ailleurs, le dépouillement des résultats du môle de Djanet montre des variations importantes dans la concentration en surface dans le temps, dépendant de la zone d'exposition et la nature du béton. Seulement les tendances d'évolution de cette concentration en surface affiche des augmentations qui peuvent aller jusqu'à 2, 3 et 4,5 fois respectivement pour la zone immergée, de marnage et atmosphérique en passant d'une période de 6 mois jusqu'à 36 mois d'exposition. Cela signifie clairement, que le transport des chlorures par adsorption capillaire accompagné parfois d'un gradient d'humidité créant un transfert qui peut favoriser l'augmentation de la concentration en surface et une pénétration des chlorures plus rapide que ne le fera la diffusion pure en zone immergée (Francy, 1998) (Ben Fraj, 2009).

V.3.3 Evolution et prédiction de la pénétration des chlorures dans le temps

V.3.3.1 Evolution du coefficient de diffusion dans le temps

Nous venons de montrer dans le chapitre précédent que le coefficient de diffusion aux chlorures est affecté par la nature du béton, les conditions d'exposition et dépend en grande partie du temps d'exposition. Les résultats ont montré que ce coefficient est corrélé au temps par une fonction puissance de la forme (Eq. V.2) (Mangat et Molloy, 1994):

$$D_a(t) = D_1 \cdot t^{-m} \dots\dots\dots \text{(Eq. V.2)}$$

Où : $D_a(t)$ est le coefficient de diffusion apparent au temps t (m^2/s), D_1 et m sont des paramètres empiriques et t est le temps (s).

Selon les résultats expérimentaux des figures V.10 et V.11, une analyse de régression a été appliquée et les paramètres de modélisation D_1 et m ont été obtenus pour les bétons étudiés et les différentes conditions d'expositions. Les tableaux V.6 et V.7 récapitulent les valeurs des tendances du coefficient de diffusion en fonction du temps respectivement pour les môles de Tlemcen et de Djanet. L'analyse par l'équation V.2 du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps présente un coefficient de détermination R^2 compris entre 0,90 et 0,99. Cela montre que l'expression théorique d'évolution des mesures expérimentales est bien corrélée.

Comme on peut le constater à partir des figures V.10 et V.11, pour les deux bétons, la pente des courbes de tendance est plus accentuée aux premiers âges et devient plus

asymptotique lorsque le temps d'exposition tend à augmenter. En effet, en augmentant le temps d'exposition, la diffusivité du béton et le taux de pénétration des chlorures dans le béton diminuent, ceci est cohérent avec les quelques travaux de la littérature (Mangat et Molloy, 1994), (Costa et Appleton, 1999b).

Tableau V.6 : Paramètres de modélisation de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps d'exposition (Môle de Tlemcen).

Môle de Tlemcen		Côté Ouest		Côté Nord	
Zones D'exposition	Bétons	D_1 ($E^{-12} m^2/s$)	m	D_1 ($E^{-12} m^2/s$)	m
Zone atmosphérique	BO2	3,46	0,91	2,99	0,95
	BPZ10	2,71	1,02	2,44	1,02
Zone de marnage	BO2	5,69	0,73	5,56	0,70
	BPZ10	5,08	0,78	4,80	0,78
Zone immergée	BO2	5,37	0,76	5,21	0,70
	BPZ10	5,01	0,75	4,30	0,73

Tableau V.7 : Paramètres de modélisation de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps d'exposition (Môle de Djanet).

Môle de Djanet		Côté Ouest		Côté Est	
Zones D'exposition	Bétons	D_1 ($E^{-12} m^2/s$)	m	D_1 ($E^{-12} m^2/s$)	m
Zone atmosphérique	BO2	2,66	0,73	2,52	0,82
	BPZ10	2,60	0,84	2,56	0,92
Zone de marnage	BO2	6,41	0,63	6,01	0,68
	BPZ10	5,6	0,70	5,38	0,71
Zone immergée	BO2	6,07	0,77	5,68	0,74
	BPZ10	4,85	0,80	5,39	0,82

Il est clair toutefois, que plus le paramètre m est élevé et plus la diminution du coefficient de diffusion dans le temps est élevée ; ce qui est d'ailleurs vérifié pour le béton BPZ10 par rapport au béton BO2. Aussi, il a été remarqué que la diffusion des chlorures diminue dans un ordre décroissant respectivement de la zone de marnage, vers la zone immergée, à la zone atmosphérique. Une conclusion similaire a été décrite par la littérature (Luping et Anderson, 2000) (Khaghanpour et col., 2016).

V.3.3.2 Evolution de la surface de concentration dans le temps

Certains chercheurs (Costa et Appleton, 1999b), (Meira et col., 2007) ont montré que la concentration en surface des chlorures d'un béton exposé à un environnement marin est un paramètre dépendant du temps. Ils ont suggéré une évolution de C_s en fonction du temps exprimée par l'équation suivante (Eq. V.3) :

$$C_s(t) = C_1 . t^n \quad (V-3)$$

Où $C_s(t)$ est la concentration en surface au temps t (% masse de béton), t est le temps (s) et C_1 et n sont des constantes.

L'application de cette équation pour les courbes de tendances obtenues à partir des points expérimentaux des figures V.12 et V.13, nous a permis de déterminer les paramètres de modélisation C_1 et n pour les bétons BO2 et BPZ10. Une récapitulation de ces paramètres est donnée aux tableaux V.8 et V.9 respectivement pour le môle de Tlemcen et de Djanet.

Tableau V.8 : Paramètres de modélisation de l'évolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps d'exposition (Môle de Tlemcen).

Môle de Tlemcen		Côté Ouest		Côté Nord	
Zones D'exposition	Bétons	C_1 (% masse de béton)	n	C_1 (% masse de béton)	n
Zone atmosphérique	BO2	0,12	0,87	0,12	0,81
	BPZ10	0,11	1,02	0,11	0,98
Zone de marnage	BO2	0,36	0,84	0,34	0,82
	BPZ10	0,31	0,84	0,32	0,90
Zone immergée	BO2	0,44	0,48	0,38	0,35
	BPZ10	0,36	0,49	0,34	0,45

Tableau V.9 : Paramètres de modélisation de l'évolution de la concentration des chlorures en surface en fonction du temps d'exposition (Môle de Djanet).

Môle de Djanet		Côté Ouest		Côté Est	
Zones D'exposition	Bétons	C ₁ (% masse de béton)	n	C ₁ (% masse de béton)	n
Zone atmosphérique	BO2	0,11	0,75	0,09	0,76
	BPZ10	0,09	0,85	0,07	0,84
Zone de marnage	BO2	0,29	0,52	0,27	0,55
	BPZ10	0,26	0,51	0,24	0,50
Zone immergée	BO2	0,38	0,34	0,38	0,37
	BPZ10	0,33	0,42	0,32	0,50

Comme on peut le voir sur les courbes de tendance (Figures V.12 et V.13), l'équation V.3 est une bonne approximation des résultats expérimentaux. Ainsi, un coefficient de détermination R² compris entre 0.89 et 0.99 a été obtenu.

Il a été avancé précédemment que la concentration en surface augmente avec le temps d'exposition (voir §V.3.2.3). Théoriquement, cette observation est toujours valable pour les échantillons de bétons étudiés, pour les différentes zones d'exposition situées au niveau des môles de Tlemcen et Djanet. Ce constat est en accord avec les travaux publiés par Costa et Appleton (Costa et Appleton, 1999b). Aussi, on peut ajouter par rapport à la campagne que nous avons menée que cette concentration en surface diminue de la zone immergée vers la zone de marnage à la zone atmosphérique en notant une différence entre le BO2 et le BPZ10 (voir Figures V.12 et V.13).

V.3.4 Prédiction à long terme de la pénétration des chlorures

Pour estimer la durée de vie des structures en béton armé dans un environnement marin, deux facteurs cruciaux dépendant du temps peuvent être utilisés dans l'analyse du transport des chlorures au sein du béton : le coefficient de diffusion et la concentration en surface. Ces deux paramètres temporels établis précédemment par les équations V.2 et V.3 seront remplacés dans l'équation de la deuxième loi de Fick (V.1), ce qui conduit à :

$$c(x, t) = C_1 \cdot t^n \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 \cdot t^{1-m}}} \right) \right) \dots\dots\dots (V.4)$$

L'équation (V.4) peut être utilisée pour estimer la pénétration des chlorures à long terme en fonction de la concentration critique. Par conséquent, la profondeur de pénétration correspondant à un enrobage minimum peut être mesurée selon l'équation (V.5) :

$$x_{cr} = 2 \cdot \sqrt{D_1 \cdot t^{1-m}} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_{cr}}{C_1 \cdot t^n} \right) \dots\dots\dots (V.5)$$

Où les valeurs de D_1 , m , C_1 et n seront prises à partir des tableaux V.6 à V.9 et correspondant aux différentes zones d'exposition des bétons étudiés, t est le temps (année), x_{cr} est l'enrobage minimum (mm) et C_{cr} est la concentration critique prise pour nos calculs à 0,4 % (EN206-1) par rapport à la masse d'un ciment (voir § I.4.3) ; ce qui correspond pour un béton de masse volumique 2370 kg/m³ avec un dosage en ciment de 350 kg/m³ à environ 0,06 % par rapport à la masse d'un béton.

L'enrobage minimum obtenu pour chaque zone d'exposition et pour chaque type de béton, pour une durée de 50 ans (EN206-1), sont données au tableau V.10.

L'enrobage est considéré comme l'un des facteurs les plus importants assurant la protection des aciers dans une structure en béton armé contre l'effet des chlorures. Sa valeur minimale, recommandée par les exigences normatives (EN206-1), est de 40 mm.

Tableau V.10 : Enrobage minimum des bétons étudiés pour une période de service de 50 années.

Port de Ghazaouet		Enrobage minimum (mm)			
Lieu d'exposition		Môle de Tlemcen		Môle de Djanet	
Zones D'exposition	Bétons	Ouest	Nord	Ouest	Est
Zone atmosphérique	BO2	42	35	47	38
	BPZ10	33	30	39	32
Zone de marnage	BO2	87	90	91	86
	BPZ10	74	74	72	68
Zone immergée	BO2	68	66	62	65
	BPZ10	65	60	54	58

Comme on peut le constater sur le tableau V.10, l'épaisseur minimale d'enrobage varie en fonction de la zone d'exposition et de la nature du béton. En effet, dans les conditions d'exposition les plus sévères (zone de marnage, cas défavorable) l'épaisseur calculée pour une durée de vie de 50 ans est de 7,5 cm pour le BPZ10 et 9 cm pour le BO2.

Eu égard à la norme 206-1, ce sera le BPZ10 qui peut être retenu pour être seulement utilisé en zone atmosphérique dans le cas où la structure est en béton armé. Toutefois, son utilisation réelle au sein du port où le quai ne comprend pas d'armatures, ne pose pas de problème particulier, ni d'ailleurs pour le BO2.

Pour utiliser ces bétons dans le respect de la norme il est utile soit d'augmenter leur performance en améliorant leur qualité, soit augmenter l'épaisseur d'enrobage comme il a été recommandé par Costa et Appleton (Costa et Appleton, 1999b) en utilisant un enrobage de 50 à 70 mm en milieu marin. Cependant, il convient de mentionner que, pour l'utilisation de l'équation V.5, le béton est supposé être sain (ne comporte pas de fissures). Ce qui n'est pas réaliste au regard des sollicitations physico-chimiques et mécaniques que subissent les quais au niveau d'un port.

V.4 CONCLUSION

Le travail expérimental au port de Ghazaouet s'est achevé par deux volets d'investigations:

- l'inspection du port a mis en évidence un comportement correct des blocs de béton non armé du port malgré une pénétration importante des chlorures, résultat d'un contact avec les chlorures pendant plusieurs décennies. Le môle de Djanet présente des dégradations superficielles nécessitant de petits travaux de réhabilitation. Quant au contrôle de la durabilité des ces infrastructures portuaires, la résistance mécanique du béton n'est pas le seul indicateur potentiel.

- Les éprouvettes exposées au port de Ghazaouet pour une échéance de 36 mois dans les différentes zones d'expositions, nous ont fourni les enseignements suivants :

- Le transport des chlorures en milieu saturé et non saturé est un processus complexe. En effet, les actions simultanées de la diffusion sous gradient de concentration, de l'absorption sous gradient de pression et de la convection sous gradient d'humidité accentue la pénétration des ions chlore et engendre ainsi des coefficients de diffusion relativement importants.
- Le taux de pénétration des chlorures au sein des bétons étudiés augmentent en profondeur avec l'augmentation de la durée d'exposition.
- La nature du matériau, la zone et la durée d'exposition influent sur la diffusivité des chlorures.
- Quel que soit le type de béton, le coefficient de diffusion (D_a) diminue de façon exponentielle en fonction du temps d'exposition à l'environnement marin. Le phénomène s'inverse la concentration en surface des chlorures (C_s).
- L'emplacement et l'orientation des échantillons ont affecté les valeurs de D_a et C_s , notamment pour les classes d'expositions XS3 et plus particulièrement du côté des vents dominants situés à l'Ouest.

- La vitesse de diffusion des chlorures est plus grande respectivement dans les bétons en zone de marnage, en zone immergée et en dernier en zone atmosphérique.
- La prévision de la pénétration des chlorures dans les structures en béton armé exposées en environnement marin, a montré -sur la base du calcul de l'enrobage minimal- que les bétons étudiés ne peuvent pas être candidats à l'utilisation, excepté le BPZ10 qui peut être utilisé en zone atmosphérique (ouvrages qui ne sont en contact qu'avec les embruns salins).

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche présenté dans le cadre de cette thèse a pour objectif une contribution aux nombreuses recherches associées à la pénétration des chlorures dans les ouvrages en béton situés en façade maritime. Les éléments bibliographiques recueillis dans ce mémoire, nous ont permis d'avoir un éclairage sur les principaux mécanismes pluri-variables, qui régissent le transport de masse des chlorures.

Notre programme expérimental a été construit autour de trois principaux objectifs :

- Une analyse microstructurale suivie d'une caractérisation des matériaux locaux vis-à-vis des indicateurs de durabilité, suivant une démarche performantielle. On a à cet effet déterminé la porosité, le coefficient de diffusion et la teneur en portlandite, en mettant en exergue l'influence des paramètres de composition tels que le rapport E/L et la nature du liant (effet de la pouzzolane naturelle) sur les propriétés de transfert;
- En dépit des essais de diffusion entrepris dans cette recherche, une analyse de l'effet de la température sur le coefficient de diffusion est effectuée. Une nouvelle configuration expérimentale (dispositif original) est développée pour appliquer une gamme contrôlée de températures couplée à la migration des chlorures dans les conditions d'un béton saturé;
- L'étude de la performance des môles du port de Ghazaouet ; ouvrages réalisés les années 20 et 50 du siècle dernier. Cette partie aborde la durabilité in situ des bétons, tout en tenant compte les effets du type de béton, de la période et des classes d'expositions dans un environnement marin réel.

Afin de répondre à ces objectifs, une étude performantielle sur une première série de bétons ordinaires (BO) a été effectuée avec une variation du rapport E/L de 0,50, 0,55 et 0,60. Ensuite une deuxième série de bétons (BPZ) de rapport E/L=0,55 a été analysée en étudiant la substitution massique du ciment par la pouzzolane naturelle aux teneurs de 5, 10 et 15%. Egalement deux bétons (BO2 et BPZ10) de rapport E/L=0,55 ont été choisis pour effectuer les essais de diffusion et de thermo-diffusion pour une plage de température allant de 5 à 50°C. Enfin, une étude a été effectuée sur un ouvrage réel, et une part importante de nos travaux a été consacrée à des essais de vieillissement naturel des bétons BO2 et BPZ10, exposés dans plusieurs endroits pour des échéances allant de 3 à 36 mois.

Au terme de cette campagne d'essais, nous résumons les principaux résultats de ce travail dans ce qui suit :

1) **Analyse de la microstructure et son influence sur les indicateurs de durabilité des bétons**

- L'évaluation de l'état de la microstructure des bétons ordinaires (BO) étudiés a mis en évidence l'influence du rapport E/L (variant de 0,50 à 0,60) sur la porosité. Les résultats ont montré que le paramètre E/L a effectivement une incidence directe sur la microstructure et sa diminution entraîne le rapprochement des grains et la réduction des espaces comblés par les hydrates. La conséquence est la diminution de la porosité du béton, qui est de 14,5% pour un rapport E/L=0,50. L'investigation effectuée au porosimètre à mercure a montré que les pores présentent des diamètres critiques qui varient de 0,14 à 0,17 μm et sont donc classés dans la gamme des méso-pores

- La substitution d'une partie du ciment en proportion massique (5 à 15%) par la pouzzolane naturelle de Béni-Saf (à quantité de liant équivalente constante) a conduit à une réduction significative de la porosité du béton (14 à 13%). Cette densification est le résultat de mécanismes physico-chimiques liés à l'introduction de la pouzzolane qui a engendré une baisse des quantités de pores des particules inter-gel et macro-pores avec un raffinement de la microstructure devenant plus riche en pores fins, cela a été marqué par une diminution du diamètre moyen (0,09 à 0,12 μm) des pores et une réduction des volumes des plus grands pores. Selon l'indicateur de durabilité fondé sur la porosité globale, l'amélioration des performances a été observée en passant d'un béton de faible durabilité (BO) à une durabilité moyenne (BPZ). Cette performance, est aussi marquée par un comportement mécanique relativement meilleur pour les BPZ par rapport au BO2, à long terme.

- Les résultats des coefficients de diffusion ont affichés une réduction de 7 à 4,5 $\text{E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (soit 37%) quand le rapport E/L passe de 0,60 à 0,50. En effet, la diminution du rapport E/L diminue l'inter connectivité du réseau capillaire, qui a pour conséquence la diminution de la diffusivité des bétons. Aussi, l'ajout de la pouzzolane naturelle réduit sensiblement (39%) le coefficient de diffusion en passant de 5 $\text{E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un BO2 à 3 $\text{E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un BPZ15. En revanche, l'étude des isothermes d'interactions ciment/chlorures a montré que la capacité de fixation des ions chlore est moins significative pour la variation du rapport E/L, par contre la capacité de fixation est plus grande en incorporant la pouzzolane naturelle.

- Les résultats issus de l'analyse thermogravimétrique, ont montré que le rapport E/L n'affecte pas de manière importante le taux de formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour les bétons ordinaires (BO), ainsi l'hydratation du ciment fournirait plus de portlandite lorsque le rapport E/L sera plus élevé (3,29 mg/g de béton pour le BO3). La réactivité de la pouzzolane naturelle substituée au ciment est moins importante, ce qui limite la perte totale de la

portlandite dans les BPZ (1,07 mg/g de béton pour le BPZ15), soit une réduction ne dépassant pas les 60%.

2) Effet de la température sur la pénétration des chlorures

Compte tenu du très faible nombre d'investigations menées dans le domaine du couplage de la température au transfert de masse au sein de matériaux cimentaires, un nouveau dispositif expérimental a été développé au sein du laboratoire EOLE, afin de simuler en laboratoire l'effet du couplage température/diffusion des chlorures sur le transfert dans les bétons en conditions saturées. Ce couplage nous a permis de tirer les enseignements suivants :

- l'augmentation de la température est préjudiciable à la durabilité de l'ouvrage : une température élevée augmente le transport des chlorures et donc accélère l'amorçage de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé. En effet, le coefficient de diffusion effectif des deux bétons étudiés (BO2 et BPZ10) a augmenté avec l'accroissement de la température : à basse température (5°C faible) $D_{mig}=2 \text{ m}^2/\text{s}$ pour le BO2 et $1,5 \text{ m}^2/\text{s}$ pour le BPZ10 soit de deux fois moins qu'à la température ambiante de (20°C), et environ trois fois plus pour une température de 50°C soit $D_{mig}=15,3 \text{ m}^2/\text{s}$ pour le BO2 et $9,9 \text{ m}^2/\text{s}$ pour le BPZ10. Cette tendance à l'augmentation est d'ailleurs linéaire avec une inflexion à 30°C.

- il existe une relation décroissante entre le coefficient de diffusion et le temps de retard T_r . Cela est lié à la cinétique des chlorures et à leurs interactions en raison de l'effet de la température. Le temps de retard est important à basse température (5°C) car les chlorures pénètrent lentement. Il devient moins important au-dessus de 30°C en raison de l'augmentation du taux de diffusion et des chlorures libres dans la solution des pores. Ce phénomène est plus marqué pour le béton ordinaire BO2 par rapport au BPZ10, parce que l'augmentation de la porosité et la diminution de la quantité des chlorures fixés entraînent l'enregistrement d'un coefficient de diffusion de chlorures plus important et une diminution significative du temps de retard.

- L'énergie d'activation varie de 30 à 32,5 kJ/mol respectivement pour les bétons BPZ10 et BO2. Ce résultat est d'un grand intérêt pour l'estimation théorique des coefficients de diffusion des bétons pour n'importe quelle température.

- La fixation des chlorures n'est pas très significative pour les deux bétons (autour de 1%) dans les deux bétons. Elle croît d'ailleurs avec l'augmentation de la température de 5 à 22°C et atteint son maximum autour de 22°C. Aussi, pour la température de 22°C, on note une légère augmentation (28%) pour le BPZ10 par rapport au BO2. Le phénomène devient

réversible au-delà de 30°C, puisque ce pouvoir de fixation se trouve diminué jusqu'à 17% pour une température de 50°C.

3) Influence du contexte environnemental sur les propriétés de transport des chlorures

De nombreux facteurs environnementaux influencent les propriétés de transfert des chlorures. Les conditions réelles du port de Ghazaouet nous a permis de mieux les cerner.

3.1) Investigation et expertise des ouvrages en béton du port

La première phase d'investigation a été dédiée à l'expertise du béton constituant les quais des deux moles du port de Ghazaouet : Djanet et Tlemcen, datant respectivement de 1921 et 1958.

- Les résultats indiquent que les résistances mécaniques au scléromètre du mole de Djanet et Tlemcen étaient de l'ordre de 29.5 et 40 MPa ; ce qui permet de classer ces matériaux parmi les bétons ordinaires, de classes de résistance respectives : C25/30 et C35/45. Ces valeurs sont prises à titre indicatif à défaut d'essais destructifs sur des échantillons carottés in situ.

- Les essais effectués au porosimètre à mercure désignent les échantillons prélevés en surface de qualité médiocre (faible durabilité) au regard des porosités enregistrées, 18% et 16% respectivement pour les moles de Djanet et Tlemcen. Il en va de même lors de l'analyse des profils de pénétration des chlorures, affichant des teneurs élevées en chlorures (1,46% à 1,31%) dépassant de très loin la teneur critique (0,1%) dictée par la norme EN 206-1.

- L'estimation des coefficients de diffusion apparents ont montré une pénétration plus avancée au mole de Djanet ($4,5 \text{ E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) par rapport à celui de Tlemcen ($2,2 \text{ E}^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), qui est probablement en relation avec la durée d'exposition.

- Les observations visuelles ont montré un aspect plus ou moins correct sans aucune pathologie visible à l'exception de quelques altérations superficielles de diverses intensités en fonction de leurs situations dans le port.

3.2) Analyse des bétons mis à l'épreuve au port

La deuxième phase a été consacrée aux essais de vieillissement naturel de deux bétons (BO2 et BPZ10) confectionnés et maturés au laboratoire, puis exposés au niveau des deux moles (Djanet et Tlemcen) au port de Ghazaouet dans différents sites d'expositions et pour différentes échéances. Il est clair que les profils de pénétration des chlorures (168 profils) de

tous les échantillons de bétons exposés in situ, nous ont permis le recueil de nombreux résultats en fonction de plusieurs facteurs.

- La classe d'exposition influe efficacement sur la pénétration des chlorures, puisque le taux de pénétration des chlorures est plus élevé dans la zone non saturée par rapport à la zone saturée. En d'autres termes, la vitesse de diffusion des chlorures dans les bétons est plus grande dans l'ordre d'exposition suivant : zone de marnage, zone immergée et zone atmosphérique. Cela est attribué aux mécanismes de transport où la zone immergée est gouvernée par la diffusion pure. Par contre en zone de marnage l'absorption capillaire vient s'associer à la diffusion augmentant ainsi la pénétration des chlorures. Le phénomène est similaire en zone d'embruns ; mais cette partie est moins chargée en chlorures et par conséquent le transport est moins rapide.

- Le taux de pénétration des chlorures est fonction du temps d'exposition. La cinétique de pénétration est importante à court terme (environ 55%) pour une durée allant de 3 à 9 mois, puis devient moins rapide, soit 40% au delà de 9 mois. Il apparaît clairement que la pénétration des chlorures est conditionnée par la capacité des échanges ioniques et l'accumulation des chlorures fixés au cœur du matériau béton rend le mécanisme de transport plus difficile à long terme. Aussi, le coefficient de diffusion apparent (D_a), quel que soit le type du béton, a montré une diminution à l'allure exponentielle en fonction du temps d'exposition ; en revanche le phénomène s'inverse pour la concentration en surface (C_s).

- Il a été enregistré des différences de moins de 15% pour le D_a et 18% pour le C_s du BPZ10 par rapport au BO2. Ceci est relié à la nature du liant incorporant la pouzzolane naturelle qui rend difficile l'accroissement des ions chlorures en surface.

- Indépendamment de la nature du béton, l'emplacement et l'orientation des échantillons ont affecté les valeurs de D_a et C_s ; notamment pour les classes d'expositions XS3 et plus particulièrement du côté des vents dominants chargés en chlorures (côté Ouest). Cette orientation favorise une diffusivité et une concentration en surface plus grande par rapport aux autres zones (Est et Nord) pour les zones de marnage et atmosphérique car pour la zone immergée cette variation n'est pas significative.

- Les prévisions de pénétration des chlorures sur une structure en béton armé dont la durée de vie de 50 ans sont, selon la norme NF EN206-1, rattachées au calcul de l'enrobage minimal du béton. Pour les zones d'exposition choisies et au regard des calculs effectués, les bétons étudiés ne peuvent pas être candidats à l'exposition en environnement marin dans les conditions préconisées, excepté le BPZ10 qui peut être utilisé en zone atmosphérique avec une épaisseur minimale de 40 mm.

PERSPECTIVES

Comme perspectives de ce travail de recherche, de nouvelles investigations peuvent être menées afin de mieux connaître le comportement du béton en milieu marin. Elles peuvent s'articuler autour des points suivants :

- Les bétons étudiés dans le cadre de cette thèse ont donné des valeurs plus ou moins élevées du coefficient de diffusion des chlorures. Selon les normes, il ressort que ces bétons n'ont pas satisfait aux exigences normatives de durée de vie. Nous proposons d'étudier des bétons adjuvantés avec une réduction du rapport E/L, afin d'avoir des valeurs de porosité et de diffusivité beaucoup plus faibles pour obtenir des bétons de durabilité adéquate dans ces environnements sévères.

- Il est important de souligner que l'utilisation de la pouzzolane naturelle comme substitution au ciment a plus ou moins amélioré les performances du béton en réduisant le taux de diffusion des ions chlorures. Il est pertinent de mettre au point le coefficient d'activité pour tenir compte du liant équivalent. L'autre alternative est l'utilisation d'autres ajouts minéraux, en tant que éco-matériaux de plus en plus utilisés dans les ouvrages de génie civil.

- Concernant le couplage thermo-diffusif, la démarche suivie permet de fournir des coefficients de migration sous une température fixée à l'avance. Pour s'approcher beaucoup plus de la réalité, il serait intéressant également d'alterner cette température pour refléter le changement diurne. Les résultats de ce couplage de diffusion avec une variation de température sont d'une grande importance pour caractériser la résistance des bétons à la pénétration des chlorures. Ce volet peut être élargi à une étude paramétrique tenant compte de l'effet de la température sur plusieurs types de bétons.

- Bien que certaines investigations aient pu être réalisées au port, il serait judicieux de travailler sur des échantillons prélevés par carottage dans différents endroits du port.

- Compte tenu de l'importance relative à la base de données issue des résultats obtenus pour la partie in situ du programme expérimental, la modélisation des profils de pénétration des chlorures dans les bétons devra être réalisée. Les simulations permettront de valider un modèle pour des prédictions de pénétration des chlorures de structures réelles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFGC, (1997), « Durabilité des bétons : Méthode recommandée pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », Compte-rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM, 11-12 Décembre, Toulouse, France, 283 p.

AFGC, (2004), « Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages », Documents scientifiques et techniques, Association Française de Génie Civil, France, 252 p.

AICHOUBA, A., GHRICI, M., et BENNAISSA, A., (2005), « Effet de la pouzzolane naturelle de Béni saf sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire », Colloque Méditerranéen sur les matériaux (CMEDIMAT), 6-7 Décembre, Oran, Algérie.

AL KAILANI O., BARNES, C., NEWHOOK, J., (2015), « Influence of chloride binding on porosity and pore size distribution of concrete treated at different exposure conditions», The Fifth International Conference on Construction Materials (CONMAT'15), 19-21 Aout, Whistler, Canada.

AL-KHAJA, W. A., (1997), « Influence of temperature, cement type and level of concrete consolidation on chloride ingress in conventional and high-strength concretes», Construction and Building Materials, Vol. 11, N° 1, pp. 9-13.

ALONSO, C., ANDRADE, C., CASTELLOTE, M., CASTRO, P., (2000), « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized opc mortar », Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp.1047-1055.

AMIRI, O., AIT-MOKHTAR, K., DUMARGUE, P. et TOUCHARD, G. (2001), « Electrochemical of chloride migration in cement-based materials. Part. ii : Experimental study, calculation of chloride », Electrochimica Acta 46, pp. 3589-3597.

ANDRADE C., (1993) « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete form ionic migration measurements », Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 724-742.

ANDRADE C., (2002) « Concepts on the chloride diffusion coefficient», Third International RILEM Workshop on Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete, pp. 3-17.

ANDRADE C., CASTELLOTE, M., and ANDREA, R., (2011), « Measurement of Ageing Effect on Chloride Diffusion Coefficients in Cementitious Matrices», Journal of Nuclear Materials, Vol. 412, pp. 209-216.

ARLIGUIE, G. et HORNAIN, H. (2007), « Grandeurs associées à la durabilité des bétons (GranDubé) ». Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, France, 437 p.

ARSENAULT, J., (1999) « Etude des mécanismes de transport des ions chlore dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration », Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada, INSA Toulouse, France, 240 p.

ARYA, C., BUENFELD, N.R., NEWMAN, J.B., (1990), « Factors influencing chloride-binding in concrete», Cement and Concrete Research, Vol. 20, Issue 2, pp. 291-300.

BADER, M.A., (2003), « Performance of concrete in a coastal environment », *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, Issues 4-5, pp. 539-548.

BALONIS, M., GLASSER F.P., (2009), « The density of cement phases », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, Issue 9, pp. 733-739.

BAMFORTH, P.B., et PRICE, W.F., (1993), « Factors influencing chloride ingress into marine structures », In: Dhir RK, Jones MR, editors, *Concrete 2000*, pp. 1105–18.

BAMFORTH, P.B., PRICE, W.F., EMERSON, M., (1998), « An international review of chloride ingress into structural concrete », Report 359, Transport Research Laboratory Crowthorne, Scotland, 162 p.

BAROGHEL-BOUNY, V., (1994), « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons; méthodes, analyse, interprétations », Edition du laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, France, 467 p.

BAROGHEL-BOUNY, V., (2001), « Microstructure et durabilité des bétons : Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes », Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France, 14 p.

BAROGHEL-BOUNY, V., (2004) « Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages –Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction- Etat de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité », Document scientifique et technique de l'Association Française de Génie Civil, France, 252 p.

BAROGHEL-BOUNY, V., (2007), « Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction », *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 438–454.

BAROGHEL-BOUNY, V., CHAUSSADENT T., CROQUETTE G., DIVET L., GAWSEWITCH J., GODIN J., HENRY D., PLATRET G., VILLAIN G., (2002), « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons – Méthodes de mesure et d'essais de laboratoire, Techniques et Méthodes des LPC, Méthodes d'essai 58 LCPC », Paris, France, 88 p.

BAROGHEL-BOUNY, V., ROUGEAU, P. et CUSSIGH, F. (2008) « La durabilité des bétons : Approche performantielle de la durabilité des bétons », cours juin, ENPC, Paris, France.

BAROGHEL-BOUNY, V., THIERY, M., et WANG, X., (2011), « Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 828-841.

BARON, J., et SAUTEREY, R., (1995), « Le béton hydraulique (connaissance et pratique) », Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, France, 560 p.

BEAUDOIN, J., RAMACHANDRAN, V.S., FELDMAN, R.F., (1990), « Interaction of chloride and C-S-H », *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 875–883.

- BELHACHEMI, B., (2005), « Influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique », Colloque Méditerranéen sur les matériaux (CMEDIMAT), 6-7 Décembre, Oran, Algérie.
- BENAVENTE, D., GARCIA DEL CURA, M.A., GARCIA-GUINEA, J., SANCHEZ-MORAL, S., ORDONEZ, S., (2004), « The role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone », *Journal of Crystal Growth*, 260, pp. 532-544.
- BEN FRAJ, A., (2009), « Transfert dans les bétons non saturés : influence de laitiers et de l'endommagement mécanique », Thèse de doctorat, Université de Nantes, 204 p.
- BENTZ, E.C., EVANS, C.M., and THOMAS, M.D.A., (1996), « Chloride diffusion modeling for marine exposed concretes », In: *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, Page C.L., Bamforth, P.B., and Figg, J.W., Editors, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry Publication, pp. 136- 145.
- BERTOLINI, L., ELSENER, B., PEDEFERRI, P., REDAELLI, E., and POLDER, R.B., (2014), « Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair », second edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 434 p.
- BIGAS, J.P., (1994), « La diffusion des ions chlorures dans les mortiers », Thèse de doctorat, Génie Civil, INSA Toulouse, France. 250 p.
- BOGUE, R.H., (1952), « La chimie du ciment Portland », Edition Eyrolles.
- BOUKLI, S.M.A., (2009), « Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 234 p.
- BRASSEUR, P., BECKERS, J.M., BRANKART, J.M., SCHOENAUEN, R., (1996), « Seasonal temperature and salinity fields in the Mediterranean Sea: climatological analyses of an historical dataset, » *Deep-Sea Res.*, 43 (2), pp. 159–192.
- BUCHWALD, A., (2000), « Determination of the ion diffusion coefficient in moisture and salt loaded masonry materials by impedance spectroscopy », In 3rd International PhD. Symposium, Vienna, pp. 475–482.
- BUIL, M. et OLLIVIER, J.P., (1993), « Conception des bétons: la structure poreuse, La durabilité des bétons », Presses de l'ENPC, chapitre 3, France, pp. 57-106.
- BYFORS, K., (1990), « Chloride-initiated reinforcement corrosion, Chloride binding », Cement and Concrete Institute, Report, Sweden, pp.1-90.
- CARÉ, S., (2008), « Effect of temperature on porosity and on chloride diffusion in cement pastes », *Construction and Building Materials*, 22, pp.1560–1573.
- CETMEF, (2008), « Guide d'utilisation du béton en site maritime », Centre d'Études Techniques Maritimes et Fluviales, Notice n° PM 08-0 1, Avril, France.
- CHAID, R., JAUBERTHIE, F., & RENDELL, F., (2004), « Influence of a natural pozzolana on the properties of high performance mortar », *Indian Concrete Journal*, ed. Associated Cement Companies Ltd., Vol. 78, Issue 8, India, pp. 22-26.

- CHEEWAKET, T., JATURAPITAKKUL, C., CHALEE, W., (2010), « Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment », *Construction and Building Materials*, Vol. 24, Issue 8, pp. 1352-1357.
- COLAK, A., (2003), « Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan », *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 585–593.
- COLLEPARDI, M., MARCIALIS, A., and TURRIZIANI, R., (1972), « Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 55, Issue 5, pp. 534–535.
- COSTA, A.J., (1997), « Durability of Concrete Structures in Marine Environment », Ph.D. Thesis, Instituto Superior Tecnico, Lisbon, Portugal. 188 p.
- COSTA, A., et APPLETON, J., (1999a), « Chloride penetration into concrete in marine environment. Part I: Main parameters affecting chloride penetration », *Mater. Struct.*, Vol. 32, 4, pp. 252–259.
- COSTA, A., et APPLETON, J., (1999b), « Chloride penetration into concrete in marine environment. Part II: Prediction of long term chloride penetration », *Mater. Struct.*, Vol. 32, 5, pp. 354–359.
- COUSSY, O., et EYMARD, R., (2003), « Non-Linear Binding and the Diffusion–Migration test », *Transport in Porous Media*, Vol. 53, Issue 1, pp. 51–74.
- COUSSY, O., et MONTEIRO, P., (2007), « Unsaturated poroelasticity for crystallization in pores », *Computers and Geotechnics*, 34(4), pp. 279-290.
- CRANCK, J., (1975), « The mathematics of diffusion », Clarendon Press, Oxford, 2nd Edition, 414 p.
- DAS, D., and CHATTERJEE, A., (2012), « A comparison of hardened properties of fly-ash-based self-compacting concrete and normally compacted concrete under different curing conditions », *Magazine of Concrete Research*, Vol. 64, Issue 2, pp. 129-141.
- DEBY, F., (2008), « Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin », thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 183 p.
- DHIR, R.K., JONES, M.R. and ELGHALY, A.E., (1993), « PFA Concrete exposure temperature effects on chloride diffusion », *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp. 1105-1114.
- DHIR, R.K., EL-MOHR, M.A.K. and DYER, T.D., (1996), « Chloride binding in GGBS concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, N°12, pp. 1767-1773.
- DIAMOND, S., (1999), « Aspects of concrete porosity revised », *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1181-1188.
- DJERBI, A., (2007), « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorures », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 195 p.

DOUSTI, A., RASHETNIA, R., AHMADI, B., and SHEKARCHI, M., (2013), « Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concretes incorporating silica fume or natural zeolite », *Construction and Building Materials*, Vol. 49, pp. 393-399.

DREUX, G., et FESTA, J., (1998), « Nouveau guide du béton et de ses constituants », 8^{ème} édition, Eds Eyrolles, Paris. 416 p.

DRON, R., et BRIVOT, F., (1977), « Bases minéralogiques de sélection des pouzzolanes », *Bulletin du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, N°92, novembre-décembre, France, pp. 105-112.

DTP, (1955), « Le port de Nemours de 1908 à 1955 », *Archives de la Subdivision des Travaux Publics de Ghazaouet, Tlemcen, Algérie*, 15 p.

DUVAL, R., (1992), « La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. La Durabilité des Bétons », *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris*, pp. 173-226.

EL-JAZAIRI, B., et ILLSTON, J.M., (1977), « A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 7, pp. 247-258.

ESPINOSA, R.M., FRANKE, L., and DECKELMANN, G., (2008), « Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence », *Construction and Building Materials*, Vol. 22, Issue 8, pp. 1758-1773.

FIB, (2006), « *Beton Fib, Model code for service life design* », *Model code, FIB-Fed, Int du Beton, CEB-FIP, Bulletin N°34, Lausanne, Switzerland*, 116p.

FLOREA, M.V.A., et BROUWERS, H.J.H., (2012), « Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement », *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, pp. 282-290.

FRANCY, O., (1998), « Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau », *Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, LMDC, France*, 210 p.

FREY, R., BALOGH, T., BALAZS, G.L., (1994), « Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, Issue 5, pp. 863-873.

GAAL, G.C.M., KOENDERS, E.A.B., and POLDER, R.B., (2006), « Ageing effect of chloride diffusion coefficient », *Concrete Durability and Service Life Planning (ConcreteLife'06), Proceedings of the International RILEM-JCI Seminar (PRO 46), 14-16 Mars, RILEM publications S.A.R.L, France*, pp. 41-50.

GARTNER, E., (2010), « How to Make Cements and Concretes with Lower CO₂ Emissions », *Engineering Conferences International (ECI) CO₂ Summit, Lafarge Central Research, 10 Juin, Vail, France*, 27 p.

GHRICI, M., KENAI, S., SAID-MANSOUR, M., (2007), « Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements », *Cement & Concrete Composites*, Vol. 29, pp. 542-549.

- GJORV, O.E., FERREIRA, R.M., LIU, G., (2002), « Betongflåter for maritime formal », Rapport BML 200125. NTNU, Trondheim.
- GJORV, O.E., (2009), « Durability design of concrete structures in severe environments », Taylor & Francis, London and New York. 222 p.
- GOTO, S., and ROY, D.M., (1981), « Diffusion of ions through hardened cement pastes », Cement and Concrete Research, Vol. 11, N°5-6, pp. 751-757.
- GUSTAFSSON, M.E., and FRANZEN, L.G., (1996) « Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, SW Sweden », Atmospheric Environment, Vol. 30, N° 6, pp. 977-989.
- GUTTERIDGE, W.A., and PARROTT, L.J., (1976), « A study of the changes in weight, length and interplanar spacing induced by drying and rewetting synthetic CSH (I) », Cement and Concrete Research, Vol. 6, pp. 357-366.
- GUTTERIDGE, W.A., and DALZIEL, J.A., (1990), « Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: part I. A fine non-hydraulic filler », Cement and Concrete Research, Vol. 20, Issue 5, pp. 778-782.
- HANSEN, T., (1986), « Physical structure of hardened cement paste, A classical approach », Materials and Structures. Vol.19, Issue 6, pp. 423–436.
- HASSOUNE, M., GHOMARI, F., KHELIDJ, A., BEZZAR, A., et TOUIL, B., (2014), « Influence des paramètres de composition et de cure sur la diffusivité des bétons à base de matériaux locaux », Revue Nature & Technologie, A- Sciences fondamentales et Engineering, N°10, Chlef, Algérie, pp 2-9.
- HAUSMANN, D.A., (1967), « Steel corrosion in concrete », Materials protection, Vol. 4, pp.19-22.
- HENRY, D., BAROGHEL-BOUNY, V., CHAUSSADENT, T., (2000), « Détermination des profils de pénétration et de la diffusivité apparente des ions chlore dans les bétons en régime stationnaire », Actes des journées scientifiques du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, pp. 47-55.
- HOOTON, R.D., (1986), « Permeability and pore structure of cement pastes containing slag, fly ash and silica fume », ASTM Special Technical Publication, pp. 128-143.
- HOUHOU, M.N., et MEZGHICHE, B., (2002), « Influence de l'ajout pouzzolanique sur le comportement mécanique de la pâte de ciment », 2^{ème} colloque maghrébin en Génie Civil, 10-11 Décembre, Biskra, Algérie, pp.129-137.
- HUNKELER, F., (2005), « Corrosion in reinforced concrete structures », edited by Hans Böhni, Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- HUSSAIN, S.E., RASHEEDUZZAFAR, S., AI-MUSALLAM, A., and AI-GAHTANI, A.S., (1995), « Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 25, pp.1543-1555.

ISHIDA, T., MAEKAWA, K., KISHI, T., (2007), «Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history», *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp 565-578.

JENSEN, O.M., KORZEN, M.S.H., JAKOBSEN H.J., SKIBSTED J., (2000), « Influence of cement constitution and temperature on chloride binding in cement paste », *Advances in Cement Research*, Vol. 12, N°2, pp. 57- 64.

KAID, N., CYR, M., JULIEN, S., KHELAFI, H., (2009), « Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach», *Construction and Building Materials*. Vol. 23, pp. 3457–3467.

KAYYALI O.A., HAQUE, M.N., (1995), « The Cl^-/OH^- ratio in chloride contaminated concrete - a most important criterion», *Magazine of Concrete Research*, pp. 235 – 242.

KHAGHANPOUR, R., DOUSTI, A., and SHEKARCHI, M., (2016), «Prediction of Cover Thickness Based on Long-Term Chloride Penetration in a Marine Environment», *Journal of Performance of Constructed Facilities*, ASCE, Vol. 31, Issue 1, pp.1-10.

KHAN, M.I., et ALHOZAIMY, A.M., (2011), « Properties of natural pozzolan and its potential utilization in environmental friendly concrete», *Can. J. Civ. Eng.*, Vol. 38, pp. 71-78.

KHITAB, A., (2005), « Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés: application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, Toulouse, France, 231 p.

KOCABA, V., (2007), « Reactivity of blended cements with Supplementary Cementitious Materials », IN 4, C. P. (Ed.), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.

KUMAR, R., et BHATTACHARJEE, B., (2003), « Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp.155-164.

LARSEN, C. K., (1998), « Chloride binding in concrete – Effect of surrounding environment and concrete composition», Thèse de doctorat, NTNU, Trondheim. 198 p.

LARSSON, J., (1995), « The Enrichment of Chlorides in Expressed Concrete Pore Solution Submerged in Saline Solution», *Nordic seminar on field studies of chloride initiated reinforcement corrosion in concrete*, pp.171-176.

LEA, F.M., (2004), « *Lea's Chemistry of Cement and concrete*», 4th ed., Hewlett P. et al, UK, 1057 p.

LI, L.Y., (2014), « A pore size distribution-based chloride transport model in concrete», *Mag. Concrete Research*, Vol. 66, Issue 18, pp. 937-947.

LINDVALL, A., (2003), « Environmental action on concrete exposed in marine and road environments and its response. Consequences for the initiation of the chloride induced reinforcement corrosion», Ph.D. thesis, Univ. of Technology, Göteborg, Sweden.245 p.

- LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R.D., (2011), « Supplementary cementitious materials », Vol. 41, Issue 12, Cement and Concrete Research, pp. 1244–1256.
- LUPING, T., et ANDERSON, A., (2000), « Chloride ingress data from five years field exposure in Swedish marine environment », Proc., 2th Int. RILEM Workshop, Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, RILEM, Paris, pp.105–119.
- MANGAT, P.S., MOLLOY, B.T., (1994), « Prediction of long term chloride concentration in concrete », Materials and Structures, Vol. 27, issue 4, pp.338-346.
- MARTIN-PEREZ, B., ZIBARA, H., HOOTON, R.D., and THOMAS, M.D.A., (2000), « Study of the Effect of Chloride Binding on Service Life Predictions », Cement and Concrete Research, Vol. 30, 1215-1223.
- MASLEHUDDIN, M., PAGE, C. L., and RASHEEDUZZAFAR, S., (1997), « Temperature Effect on the Pore Solution Chemistry in contaminated Cements », Magazine of Concrete Research, 49, N°178, pp. 135-145.
- MASSAZZA, F., (1993), « Pozzolanic Cements », Cement & Concrete Composites, Vol.15, pp.185-214.
- MEHTA, P.K., (1986), « Concrete: structure, properties and materials », Prentice-Hall, pp. 105-169.
- MEHTA, P.K., et MONTEIRO, P.J.M., (2014), « Concrete: Microstructure, Properties, and Materials », 4th Ed., McGraw-Hill, USA, 675 p.
- MEIRA, G.R., ANDRADE, C., PADARATZ, I.J., ALONSO, C. and BORBA J.C., (2006), « Measurements and modelling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil », Atmospheric Environment, N°40, pp. 5596 - 5607.
- MEIRA, G.R., ANDRADE, C., PADARATZ, I.J., ALONSO, C. and BORBA J.C., (2007), « Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone - Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete », Cement & Concrete Composites, Vol. 29, Issue 9, pp. 667-676.
- MIGUEL, A. O, (2007), « Corrosion de las armaduras del hormigon armado en ambiente marino : zona de carrera de mareas et zona sumergida », tesis doctoral, universidad politecnica de Madrid, Spain, 540 p.
- MOUNANGA, P., KHELIDJ, A., LOUKILI, A.,BAROGHEL-BOUNY, V., (2004), « Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach » Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 2, pp. 255-265.
- NEVILLE A.M., (2000), « Propriétés des bétons », édition Eyrolles, 824 p.
- NGUYEN, T.S., (2006), « Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 220 p.
- NIELSEN, P.E., et GEIKER, M.R., (2003), « Chloride diffusion in partially saturated cementitious material », Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 1, pp.133-138.

- NILSSON, L.O., (2009), « Models for chloride ingress into concrete – from Collepardi to today », Int. J. Modelling, Identification and Control, Vol. 7, N°2, pp. 129-134.
- NILSSON, L.O., MASSAT, M., and TANG, L., (1994), « The Effect of Non-linear Chloride Binding on the Prediction of Chloride Penetration into Concrete Structures », ACI Materials Journal, Vol. 45, pp. 469-486.
- NILSSON, L.O., SANDBERG, P. POULSEN, E., SORENSEN, H.E. and KLINGHOFFER, O., (1996) « HETEK, Chloride penetration into concrete – State of the art – Transport processes, corrosion initiation, test methods and prediction models », Road Directorate, report n°53, pp. 21-27.
- NUGUE, F., (2002), « Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 299 p.
- OH, B.H., JANG, S.Y., (2007), « Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures », Cement and concrete research, Vol. 37, pp. 47-53.
- OLLIVIER, J.P., VICHOT, A., (2008), « La durabilité des bétons », Ed. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, France, 868 p.
- OTSUKI, N., MADLANGBAYAN, M.S., NISHIDA, T., SAITO, T., and BACCAY, M.A., (2009), « Temperature dependency of chloride induced corrosion in concrete », J. Adv. Conc.Tech., 7(1), pp. 41-50.
- PAGE, C.L., SHORT, N.R., and TARRAS, A.E.I., (1981), « Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes », Cem.Concr. Res., Vol. 11, Issue 3, pp. 395–406.
- PAPADAKIS, V.G., (2000), « Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress », Cement and Concrete Research, Volume 30, Issue 2, February 2000, pp. 291-299
- PANESAR, D. K., and CHIDIAC, S. E., (2011), « Effect of cold temperature on the chloride-binding capacity of cement », Journal of Cold Regions Engineering, Vol. 25, N° 4, pp. 133-144.
- PAULSSON-TRALLA, J.Y., and SILFWERBRAND, J., (2002), « Estimation of chloride ingress in uncracked and cracked concrete using measured surface concentrations », ACI Materials Journal, Vol. 99, N° 1, pp. 27-36.
- PERREAULT C.J., JOLIN, M., SAMSON, E., (2008), « The effect of exposure conditions of multi-levels parking structures on chloride ingress in concrete », Proceeding of the 15th Workshop on progress in research on concrete infrastructure in Quebec, 28 Mai, Canada, pp. 20-28.
- PICANDET, V., (2001), « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 230 p.

- PIGEON, M., (1981), « Composition et hydratation du ciment Portland, Séminaire progrès dans le domaine du béton », Québec, Canada, pp. 36-72.
- POPOVICS, S., SIMEONOV, Y., BOSHINOV, G. and BAROVSKY, N., (1983), « Durability of reinforced concrete in sea water », In: A.P. Crane Ed. Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, Chichester, UK: Ellis Horwood Ltd., pp. 19-38.
- POULSEN, E., (1993), « Chloride profiles-analysis and interpretation of observations », AEC laboratory, Ed.AEC Consulting Engineers Ltd, Vedbaek, Denmark, 17 p.
- POULSEN, E., et MEJLBRO, L., (2006), « Diffusion of chloride in concrete: theory and application », (Modern Concrete Technology), Taylor and Francis Group, New York, USA, 442 p.
- POWERS, T.C., (1959), « Capillary continuity or discontinuity in cement pastes », Journal of the PCA Research and Development Laboratories, 1, 2, pp. 38-48.
- POWERS, T.C., (1960), « Physical properties of cement paste », 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, pp. 577–611.
- PRESUEL-MORENO, F., Wu, Y.Y., and ECHEVARRIA, V., (2013), « Chloride Penetration into Concrete under Various Exposure Conditions in Marine Environments », 7th International Conference Concrete Under Severe Conditions (CONSEC13), 23-25 Septembre, Najijng, China. pp. 439-450.
- QUANG, T.N., (2007) « Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat LCPC, Paris, France, 232 p.
- QUENARD, D., KALIFA, P., PARDO, O., (1999), « Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans les pâtes de ciment », thème de recherche OA9 du LCPC, février, CSTB, Paris, 14 p.
- RAHARINAIVO, A., ARLEGUIE, G., CHAUSSADENT, T., GRIMALDI, G., POLLET, V., TACHE, G., (1998), « la corrosion et la protection des aciers dans le béton », Presses de l'ENPC, France, 168 p.
- RAMEZANIANPOUR, A.A., MALHORTA, V.M., (1995), « Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume », Cem. Concr.Compos., Vol.17, Issue 2, pp.125–133.
- RANAIVOMANANA, H., VERDIER, J., SELLIER, A., BOURBON, X., (2011), « Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement based materials », Cement and Concrete Research, 41(8), pp. 817–827.
- RAPIN, J., RENAUDIN, G., ELKAIM, E., and FRANCOIS, M., (2002), « Structural transition of Friedel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction », Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 513-519.
- REDDY, B., GLASS, G.K., LIM, P.J., BUENFELD, N.R., (2002), « On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete », Cement Concrete Composites, 24, pp.1–5.

REGOURD, M., HORNAIN, H., MORTUEUX, B., (1980), « Microstructure of concrete in aggressive environments durability of building material and components », American Society for Testing Materials, pp. 253-268.

RODRIGUEZ, C.E, et URIBE, A.R., (2002), « Importance of using the natural pozzolans on concrete durability », Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 1851–1858.

ROSENBERG, A. and ANDRADE, C., (1989), « Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete », Materials Science of Concrete I, The American Ceramic Society, 1, pp. 285-313.

ROY, S.K., CHYE, L.K., NORTHWOOD, D.O., (1993), « Chloride ingress in concrete as measured by field exposure tests in the atmospheric, tidal and submerged zones of a tropical marine environment », Cement and Concrete Research, Vol. 23, Issue 6, pp. 1289-1306.

SAETTA, A.V., SCOTTA, R.V., et VITALIANI, R.V., (1993), « Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete », Materials Journal, Vol. 90, Issue 5, pp. 441-451.

SAIL, L., (2009), «Historicité du matériau béton dans la ville de Tlemcen », Mémoire de magister, université de Tlemcen, 135p.

SAMSON, E., et MARCHAND, J., (2007), « Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials », Cem. Concr. Res., Vol. 37, pp. 455–468.

SANDBERG, P., TANG, L, ANDERSEN, A., (1998) « Recurrent studies of chloride ingress in uncracked marine concrete at various exposure times and elevations, Cement and Concrete Research, Vol. 28, Issue 10, pp. 1489-1503.

SARUKAWA, Y., SAKAI, K., and KUBOUCHI, A., (1994), « Japan's 100-Year-Long Otaru Port Breakwater Durability Test », Concrete International, 16(5), pp. 25-28.

SENHADJI, Y., ESCADEILLAS, J., MOULI, M., KHELAFI, H., et BENOSMAN, (2014), « Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar », Powder Technology, Vol. 254, pp. 314–32.

SHANNAG, J., et YEGINOBALI, A., (1995), « Properties of pastes, mortars and concrete containing natural pozzolan », Cement and Concrete Research, Vol. 25, N°3, pp. 647-657.

SHAYAN, A., (1998), « Effects of NaOH and NaCl Solutions and Temperature on the Behavior of Specimens Subjected to Accelerated AAR Tests », Cement and Concrete Research, Vol. 28, N° 1, pp. 25-31.

SCHERER, G., (1999), « Crystallization in pores », Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.1347-1358.

SLEIMAN, H., (2008), « Etude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés: Validation expérimentale sur bétons en situation de marnage », Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France, 257 p.

SONG, H.W., LEE, C.H., ANN, K.Y., (2008), « Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments », Cement & Concrete Composites, 30, Issue 2, pp. 113–121.

- SORENSEN, T.S., (1994), « Determination of chloride penetration parameters for concrete », Nordtest Project 11, AEC Consulting Engineers, VedBaek, Denmark, pp. 54-94.
- STARK, D.C., KOSMATKA, S.H., FARNY, J.A. and TENNIS, P.D., (2002), « Performance of concrete specimens in the PCA outdoor test facility », RD124, Portland Cement Association, Illinois, USA, 36 p.
- STEFANOVIC, G., OJBA, L., SEKULI, V., and MATIJA, S.A., (2007), « Hydration study of mechanically activated mixtures of Portland cement and fly ash », J. Serb. Chem. Soc., Vol. 72, pp. 591-604.
- SUMRANWANICH, T., et TANGTERMSIRIKUL, S., (2004), « A model for predicting time-dependent chloride binding capacity of cement-fly ash cementitious system », Materials and Structures, Vol. 37, pp. 387-396.
- SUN, G.W., SUN, W., ZHANG, Y.S., et LIU, Z.Y., (2011), Relationship between chloride diffusivity and pore structure of hardened cement paste», Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering), 12 (5), pp. 360-367.
- TAHLAITI, M., (2010), « Etude de la pénétration des chlorures et de l'amorçage de la corrosion en zone saturée et en zones de marnage », Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France, 163 p.
- TANG, L., (1996), « Chloride transport in concrete-measurement and predictions », doctoral thesis, publication 6, dept of building materials, chalmers University of technology, Gothenburg, Sweden, 96 p.
- TANG, L., et GULIKERS, J., (1992) « Chloride diffusivity in high strength concrete at different ages », Nordic Concrete Research Publication, N° 11 , pp.162-171.
- TANG, L., et NILSSON L.O., (1992), « Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field », ACI Materials Journal, Vol. 89, N° 1, pp. 49-53.
- TANG, L., et NILSSON, L.O., (1993), « Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars », Cement and Concrete Research, Vol. 23, Issue 2, pp. 247-253.
- TAYLOR, H.F.W., (1997), « Cement chemistry », 2nd ed. London: Thomas Telford, London, UK, 459p.
- THIERY, M., PLATRET, G., MASSIEU, E., VILLAIN, G., BAROGHEL-BOUNY, V., (2005), « Un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires comme donnée d'entrée des modèles de carbonatation » Journées Ouvrages d'Art du réseau LCPC, 13 Avril, Lyon, France, 22 p.
- THIERY, M., BAROGHEL-BOUNY, V., BOURNETON, N., VILLAIN, G., et STEFANI, C., (2007), « Une nouvelle approche de la modélisation des transferts hydriques dans les bétons », Revue Européenne de Génie Civil, pp. 541–577.
- THOMAS, M.D.A., (2013), « Supplementary cementing materials », CRC Press Taylor & Francis Group, FL 33487-2742 Boca Raton, NW, USA. 210 p.

- THOMAS, M.D.A., and BAMFORTH, P.B., (1999), « Modeling chloride diffusion in concrete - Effect of fly ash and slag », Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 487-495.
- THOMAS, M.D.A., and BENTZ, E.C., (2001), « Life 365: computer program for predicting the service life and life-cycle costs of reinforced concrete exposed to chlorides », In: ACI, Committee 365, Service Life Prediction, Detroit, Michigan.
- THOMAS, M.D.A., BREMMER, T., SCOTT, A.C.N., (2011), « Actual and modeled performance in a tidal zone », Concrete International, ACI, Vol. 33, Issue 11, pp. 23-28.
- TOUIL, B., (2009), « Etude de la diffusion des bétons locaux », Mémoire de magister, Juillet, Université de Tlemcen, Algérie, 182p.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., BEZZAR, A., KHELIDJ, A. and BONNET, S., (2011), « Etude des performances de durabilité des bétons locaux », Proceedings 29^{ème} Rencontre de l'AUGC, vol. 2, 29-31 Mai, Université de Tlemcen, Algérie, pp. 53-64.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., BEZZAR, A., KHELIDJ, A. ET BONNET, S., (2012a), « Effect of natural pozzolan on local's concrete sustainability », Durable Structures : from construction to rehabilitation (ICDS12), 31 Mai- 1^{er} Juin, Lisbonne, Portugal, p. 8.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., BEZZAR, A., KHELIDJ, A. ET BONNET, S., (2012b), « Effet de la pouzzolane sur les paramètres de transport des bétons locaux », IV^{ème} Séminaire National, Matériaux, Procédés et Environnement, 15-16 Mai, Université de Boumerdès, Algérie.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., KHELIDJ, A., BONNET, S., et BEZZAR, A., (2013a), « Les Bétons aux pouzzolanes en façades maritimes », International Congress on Materials & Structural Stability (CMSS), 27-30 Novembre, Rabat, Maroc, p. 100.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., KHELIDJ, A., BONNET, S., et BEZZAR, A., (2013b), « Isothermes d'interactions des bétons au contact des chlorures », International Congress on Materials & Structural Stability (CMSS), 27-30 Novembre, Rabat, Maroc, p. 224.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., BONNET, S., KHELIDJ, A., et BEZZAR, A., (2015), « Durabilité dans un environnement marin des bétons aux pouzzolanes naturelles », Conférence internationale francophone sur les Nouveaux Matériaux et Durabilité (NoMad), 5-6 Novembre, Douai, France.
- TUTTI K., (1982) « Corrosion of steel in concrete », Swedish cement and concrete research institute, Ed. Stockholm, 469 p.
- VALIPOUR, M., PARGAR, F., SHEKARCHI, M., KHANI, S., and MORADIAN, M., (2013), « In situ study of chloride ingress in concretes containing natural zeolite, metakaolin and silica fume exposed to various exposure conditions in a harsh marine environment », Constr. Build. Mater., Vol. 46, pp. 63–70.
- VERBECK, G.J., HELMUT, R.H., (2005), « Structures and physical properties of cement paste », 5th International Congress on the Chemistry of Cement, thème III.C : Structural models for hydrated cement pastes, Proceedings session III, pp. 1-32.

- WANG, X., (2012), « Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés », Thèse de doctorat, Université de Paris, 227p.
- YANG, C.C., (2006), «On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials», *Cement and Concrete Research*, 36 (7), pp. 1304-1311.
- YANG, C.C., WANG, L.C., (2004), «The diffusion characteristic of concrete with mineral admixtures between salt ponding test and accelerated chloridemigration test», *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 85, Issues 2-3, pp. 266-272
- YANG, C.C., and WENG, S.H., (2011), « Effect of 95° C temperature on the chloride-migration of concrete using electrical field», *Materials Chemistry and Physics*, Vol.125, Issue 3, pp. 876–882.
- YUAN, Q., SHI, C., DE SCHUTTER, G., AUDENAERT, K., (2008), « Effect of temperature on transport of chloride ions in concrete», In: Alexander, M. G., Beushausen, H. D., Dehn, F., and Moyo, P., Editors. *Proceedings of the 2nd International conference on concrete repair, rehabilitation and retrofitting*, 24-26 Novembre, Cape Town, South Africa, pp. 345–351.
- YUAN, Q., SHI, C., DE SCHUTTER, G., AUDENAERT, K., and DENG, D., (2009), « Chloride Binding of Cement-Based Materials Subjected to External Chloride Environment - A review», *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 1-13.
- ZHANG, B., (1998), « Relationship between Pore Structure and Mechanical Properties of Ordinary Concrete under Bending Fatigue», *Cement and Concrete Research*, 28, pp. 699-711.
- ZHANG, X., (2007), « Quantitative microstructural characterisation of concrete cured under realistic temperature conditions », PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 230 p.
- ZHANG, T., GJORV, O.E., (1995), « Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, N°7, pp. 1535-1542.
- ZHANG, T., SAMSON, E., MARCHAND, J., (2005), « Effect of temperature on ionic transport properties of concrete», 3rd conference *Proceedings of the ConMAT, Construction materials: performance, innovations and structural implications*, 323, by The University of British Columbia, Vancouver, Canada.

NORMES ET STANDARDS

AASHTO (1980), « Standard method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration », American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington D.C., USA.

ACI 232, (1994), « Proposed Report: Use of Natural Pozzolans in Concrete», Reported by ACI Material Journal Title N°. 91-M42, Committee 23 2, Michigan, USA.

ACI 222, (2003), « Design and construction practices to mitigate corrosion of reinforcement in concrete structures», ACI 222.3R-03, 48333–9094, Farmington Hills, MI, USA.

ASTM C595, (2003), « Standard Specification for Blended Hydraulic Cements, ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM C1202-12, (2012), « Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration», ASTM International, West Conshohocken, PA.

BS8110, (1997), « Structural use of concrete.Code of practice for design and construction », British Standard, England.

EN 1992-1-1, (2007), « Eurocode 2, partie 1-1 : calcul des structures en béton », SEBTP, Paris, France.

NA 427, (2000), « Bétons - Détermination de la résistance à la compression des éprouvettes », Institut Algérien de Normalisation (IANOR), Algérie.

NA 442, (2000), « Ciment - Composition, spécifications et critères de conformité des ciments », Institut Algérien de Normalisation (IANOR), Algérie.

NA 2599, (2000), « Bétons - Surfaçage au soufre des éprouvettes cylindriques et prismatiques », Institut Algérien de Normalisation (IANOR), Algérie.

NBN ENV 13670-1, (2000), « Exécution des ouvrages en béton ; Partie 1 : partie générale », Bureau de normalisation, Bruxelles, Belgique.

NF EN 197-1, (2001) « Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants », AFNOR, Paris, France.

NF EN 206-1, (2005), « Norme Française, Norme Européenne NF EN 206-1 pour les bétons », AFNOR, Paris, France.

NT BUILD 443, (1995), « Nordtest method, concrete, hardend : Accelerated chloride penetration», Nordtest, Espoo, Finland.

NT BUILD 492, (1999), « Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady state migration experiments», Nordtest, Espoo, Finland.