

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BAKER BELKAÏD – TLEMCEM



Faculté de Technologie
Département de génie civil

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENSION DU DIPLOME DE MAGISTER
EN GENIE CIVIL

OPTION : MATERIAU BETON

Présenté et soutenu le 12/03/2012 par :

HASSOUNE Mohamed

**ETUDE DE LA DURABILITE DU BETON AU CONTACT DU MILIEU
MARIN : EFFET DU RAPPORT E/C**

JURY DE SOUTENANCE

Mr BOUKLI HACENE Sidi Mohamed Université Aboubekr Belkaid Tlemcen	M.C. "A"	President
Mr GHOMARI Abdelhamid Université de Mostaganem	Prof.	Examineur
Mr BENYELLES Zoheir Université Aboubekr Belkaid Tlemcen	M.A. "A"	Examineur
Mr GHOMARI Fouad Université Aboubekr Belkaid Tlemcen	Prof.	Encadreur
Mr BEZZAR Abdelillah Université Aboubekr Belkaid Tlemcen	M.C. "A"	Encadreur
Mr KHELIDJ Abdelhafid Université de Nantes France	Prof.	Encadreur

RESUME

La durabilité du béton constitue l'une des préoccupations essentielles dans la conception, la réalisation et la maintenance des ouvrages de génie civil. Les ouvrages en béton armé sont conçus pour une durée de vie donnée qui dans la réalité peut être réduite à cause de maladies d'origines diverses. Parmi ces maladies, la corrosion des armatures qui est la principale cause de dégradation des structures en béton armé et la plus importante en termes de maintenance. Ce phénomène est la conséquence de nombreux paramètres, plus ou moins couplés, liés au matériau et au milieu environnant. Nous nous intéressons, dans cette recherche, à la pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin.

Le programme expérimental préconisé, nous a permis de comprendre l'incidence du rapport E/C (0.45, 0.5, 0.55, et 0.6), de la classe de résistance du ciment (CEMII/A-32.5 de Zahana et CEMII/A-42.5 de Béni Saf) et de la durée de cure (1 mois et 8 mois) sur la diffusivité des chlorures dans les bétons ordinaires.

Deux types d'essais sont réalisés au niveau de notre laboratoire : l'essai d'isotherme d'interactions pour déterminer la quantité des chlorures fixés et l'essai de migration pour mesurer le coefficient de diffusion. Nos résultats obtenus par les essais d'isotherme d'interactions suivant la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93], 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. Nous constatons également selon les essais de migration en régime stationnaire, une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures avec l'accroissement du rapport E/C pour les bétons étudiés. Ce coefficient diminue avec l'augmentation de la classe de résistance des ciments. De plus, une durée de cure plus longue favorise la diminution du coefficient de diffusion.

Mots-clés : Béton, porosité, durabilité, environnement marin, ions chlorures, coefficient de diffusion, isotherme d'interaction.

ABSTRACT

Durability of concrete is one of the key concerns in the design, implementation and maintenance of civil engineering works. The reinforced concrete structures are designed for a given lifetime that can be reduced due to diseases of various origins. Among these diseases, corrosion of the reinforcement is the main cause of deterioration of reinforced concrete structures and the most important in terms of maintenance. This phenomenon is the result of many factors, more or less coupled related material and the surrounding environment. We are interested in this research, the penetration of aggressive agents in concrete, especially the chlorides in marine environment.

The experimental program recommended, allowed us to understand the impact of W/C ratio (0.45, 0.5, 0.55 and 0.6), the strength class of cement (CEMII/A-32.5 of Zahana and CEMII/A-42.5 Beni Saf) and duration of treatment (1 month and 8 months) on the diffusivity of chloride in concrete.

Two types of tests are performed in our laboratory: testing interactions isotherm to determine the chlorides fixed and the migration test to measure the diffusion coefficient. Our results obtained by testing interactions isotherm following the method of L. Tang and LO Nilsson [TAN 93] show that the influence of W/C ratio and the nature of cements used in the determination of chlorides in concrete is not considered significant. We also as migration test in stationary regime, increasing the effective diffusion coefficient of chloride with increasing W/C ratio for concretes studied. This coefficient decreases with increasing the strength class of cement. In addition, a longer duration of treatment favors the reduction of the diffusion coefficient.

Keywords : Concrete, porosity, durability, marine environment, chloride ions, diffusion coefficient, isothermal interaction.

ملخص

ديمومة الخرسانة هي واحدة من الاهتمامات الرئيسية في تصميم، تنفيذ وصيانة أعمال الهندسة المدنية. لقد تم تصميم هياكل الخرسانة المسلحة لمدة معينة من الزمن، حيث يمكن خفضها بسبب عدة أمراض من أصول مختلفة. من بين هذه الأمراض، تآكل التسليح، الذي يعتبر السبب الرئيسي في تدهور منشآت الخرسانة المسلحة والأكثر من حيث الصيانة. هذا التآكل هو نتيجة لعوامل كثيرة، مرتبطة في ما بينها، تتعلق بمواد البناء و ذات الصلة بالبيئة المحيطة. نحن مهتمون في هذا البحث ، باختراق الخرسانة من طرف عدة انواع من الايونات، وخصوصا الكلوريدات في البيئة البحرية.

البرنامج التجريبي الذي تم اعتماده، سمح لنا بأن نبين تأثير نسبة E/C (0.45، 0.5، 0.55 و 0.6)، نوع الاسمنت (CEMII/A-32.5 - زهانة و CEMII/A-42.5- بني صاف) و كذا مدة الحفظ (شهر واحد أو ثمانية أشهر) على انتشارية الكلوريدات في الخرسانة.

تم تنفيذ نوعين من التجارب في المختبر لدينا : اختبار التفاعلات لتحديد كمية الكلور المثبتة و اختبار ضبط الهجرة لقياس معامل النشر. النتائج المتحصل عليها من خلال تجربة التفاعلات اعتمادا على طريقة (L. TANG et L.O. NILSSON) تؤكد بأن نسبة E/C و كذا نوعية الاسمنت المستعمل ليس لها تأثير كبير على كمية الكلوريدات المثبتة، نستنتج أيضا من خلال تجارب قياس معامل النشر، أن زيادة نسبة E/C تزيد في قيمة معامل النشر، هذا الأخير تنخفض قيمته مع ارتفاع قسم مقاومة الاسمنت. بالإضافة إلى ذلك ، رفع مدة الحفظ تزيد في خفض معامل النشر، و بالتالي تزيد في استدامة هياكل الخرسانة المسلحة.

الكلمات الرئيسية : خرسانة ، المسامية ، الاستدامة ، البيئة البحرية ، أيونات الكلوريد، معامل النشر ، تفاعل الكلوريدات.

REMERCIEMENTS

Ce travail expérimental réalisé au sein du laboratoire de génie civil de la faculté de Technologie de l'université AbouBekr Belkaid de Tlemcen, n'aurait pu être mené à bien sans l'aide des personnes à qui je voudrais adresser tout mes remerciements.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux encadreurs, Mrs le professeur GHOMARI Fouad, et BEZZAR Abdelillah, maître de conférence à l'université de Tlemcen. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour leur disponibilité, leurs conseils et le soutien qu'ils m'ont accordés durant ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Mr KHELIDJ Abdelhafid, professeur à l'IUT de l'université de Nantes pour sa grande implication dans mon travail, merci d'avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions avec toujours beaucoup d'intérêt et de gentillesse. Je remercie aussi Mr TOUIL Brahim, doctorant à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances, de son expérience et de ses résultats dans le domaine de la diffusion des chlorures au sein des bétons.

Mes vifs remerciements sont adressés à Mr BOUKLI HACENE S.M.A, maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, ses précieuses remarques et conseils scientifiques et aussi, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance du mémoire.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Mrs BENYELLES Zoheir, maître assistant à l'université de Tlemcen et GHOMARI Abdelhamid, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de l'examiner et de participer à mon jury du mémoire.

Mes sincères remerciements à Mr METAHRI Boumediene, chef de projet de l'agence nationale des autoroutes 'ANA/DPLO', section de Tlemcen, et à tous mes collègues de travail qui ont participé de près où de loin au bon déroulement de ce travail.

Mes remerciements vont au projet Tassili 10MDU811 dont les financements nous ont permis de réaliser ce travail de recherche.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents, pour tous les sacrifices et affection qu'ils ont pris pour mon éducation, à mes frères et sœurs, et à mes amis qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et partagé mes joies et tristesses.

Mohamed.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I. PROPRIETES DE TRANSFERT DANS LES MILIEUX POREUX	19
I.1. INTRODUCTION.....	19
I.2. LE CIMENT.....	19
I.2.1. Hydratation du ciment.....	20
I.2.2. Hydratation des silicates de calcium.....	20
I.2.3. Hydratation des aluminates (C_3A), (C_4AF) et rôle du gypse.....	20
I.3. MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT HYDRATE.....	21
I.3.1. Les principaux hydrates.....	21
I.3.2. Structure poreuse du béton.....	22
<i>I.3.2.1. La porosité volumique totale</i>	22
<i>I.3.2.2. La connectivité</i>	23
<i>I.3.2.3. La tortuosité</i>	23
I.3.3. Distribution des tailles de pores dans le béton.....	24
<i>I.3.3.1. Pores relatifs aux capillaires</i>	24
<i>I.3.3.2. Pores relatifs aux hydrates</i>	24
<i>I.3.3.3. Autre</i>	24
I.4. EAU ET RAPPORT E/C DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	25
I.4.1. Eau et rapport E/C.....	25
I.4.2. L'eau de mer, point de vue chimique.....	26
I.5. PROPRIETES DE TRANSFERT.....	27
I.5.1. La perméabilité.....	27
I.5.2. La diffusion.....	28
<i>I.5.2.1. La diffusion moléculaire</i>	28
<i>I.5.2.2. La diffusion ionique</i>	28
<i>I.5.2.3. Interaction des chlorures</i>	29
I.6. LA CORROSION DES ARMATURES INDUITE PAR LES IONS CHLORURES.....	31
I.6.1. Processus électrochimique de la corrosion.....	31
I.6.2. Seuil dépassivation.....	32

I.6.3. L'amorçage et la propagation.....	33
I.6.4. Conséquence de la corrosion.....	33
I.7. LA POSITION DE LA NORME NF EN 206-1.....	34
I.7.1. Classes d'exposition.....	34
I.7.2. Classes de chlorures.....	35
I.7.3. Exigence de la norme.....	36
I.8. CONCLUSION.....	37

CHAPITRE II. OUTILS EXPERIMENTAUX ET SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS.....38

II.1. INTRODUCTION.....	38
II.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET ESSAIS DISPONIBLES.....	38
II.2.1. Mesure du coefficient de diffusion.....	38
II.2.1.1. <i>Mesure en diffusion naturelle</i>	38
• Essai de la diffusion en régime stationnaire.....	39
• Essai d'immersion où diffusion en régime transitoire.....	40
II.2.1.2. <i>Mesure sous champ électrique</i>	41
• Essai de migration en régime stationnaire.....	41
• Essai de migration en régime transitoire.....	43
II.2.2. Méthodes de détermination des isothermes d'interactions.....	44
II.2.2.1. <i>La méthode d'extraction de la solution interstitielle</i>	44
II.2.2.2. <i>Les essais d'interaction sur poudre</i>	44
II.3. SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS.....	44
II.3.1. Influence du rapport E/C.....	44
II.3.2. Influence du type de ciment.....	47
II.3.3. Influence de la durée de cure.....	53
II.4. CONCLUSION.....	55

CHAPITRE III. PROGRAMME EXPERIMENTAL ET MATERIAUX UTILISES.....56

III.1. INTRODUCTION.....	56
III.2. PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	57
III.2.1. Essai de migration en régime permanent.....	57
III.2.1.1. <i>Préparation des échantillons</i>	57

III.2.1.2. Préparation des solutions.....	58
III.2.1.3. Mise en place.....	59
III.2.1.4. Prélèvement.....	59
III.2.1.5. Titration de la solution.....	59
III.2.1.6. Calcul du coefficient de diffusion.....	61
III.2.2. Essai d'isotherme d'interaction.....	62
III.2.2.1. Principe.....	62
III.2.2.2. Préparation des matériaux.....	62
III.2.2.3. Préparation des solutions.....	63
III.2.2.4. Mise en place.....	63
III.2.2.5. Dosage des chlorures.....	63
III.3. MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISTIQUES.....	64
III.3.1. Matériaux d'étude.....	64
III.3.1.1. Constituants.....	64
III.3.1.2. Formulation des Bétons.....	66
III.3.1.3. Fabrication et cure des bétons.....	66
III.3.2. Les caractéristiques des matériaux durcis.....	66
III.3.2.1. Résistance à la compression à 28 jours.....	66
III.3.2.2. Porosité accessible à l'eau et masse volumique sèche des bétons.....	67
III.4. CONCLUSION.....	68
CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....	69
IV.1. INTRODUCTION.....	69
IV.2. ESSAI DE MIGRATION.....	69
IV.2.1. Paramètres de l'essai.....	69
IV.2.2. Résultats et interprétation.....	70
IV.3. ESSAI D'ISOTHERME D'INTERACTIONS.....	76
IV.3.1. Paramètres de l'essai et présentation des résultats.....	76
IV.3.2. Résultats et interprétation.....	76
IV.4. CONCLUSION.....	81
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	83
REFERENCES.....	85

LISTE DES FIGURES

Figure I.1, Représentation schématique de la pâte de ciment partiellement hydratée [PIG 81].....	21
Figure I.2, Représentation des trois phases d'un élément de béton.....	22
Figure I.3, Représentation schématique de la connectivité d'un réseau poreux.....	23
Figure I.4, Illustration des différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie donnée par Mehta [MEH 86].....	24
Figure I.5, Modèle de Feldman et sereda [SIE 82].....	26
Figure I.6, Loi de Darcy sur un élément de volume.....	27
Figure I.7, Schéma d'une isotherme d'interactions des chlorures reliant la concentration en chlorures libres (C_f) à la teneur en chlorures liés (C_b) [TOU 09].....	30
Figure I.8, Conditions d'exposition en environnement marin [CEB 89].....	31
Figure I.9, Représentation schématique de la corrosion électrochimique en présence de Chlorures [DJE 07].....	32
Figure I.10, Schéma de la cinétique de corrosion d'un ouvrage [TUU 82].....	33
Figure I.11, Dégradation due à la corrosion des armatures [NGU 07].....	34
Figure II.1, Principe de la cellule de diffusion [DEB 08].....	39
Figure II.2, Evolution de la concentration cumulée en ions chlorure dans le compartiment aval en fonction de temps (figure de principe) [DJE 07].....	39
Figure II.3, Principe de l'essai d'immersion [DEB 08].....	40
Figure II.4, Profil en chlorures dans le béton après immersion [DEB 08].....	41
Figure II.5, Schéma de principe des essais de migration.....	42
Figure II.6, Schéma de principe de la méthode NT Build 492 [NTBuild492, 1999].....	43
Figure II.7, Mesure du front d'avancement des chlorures [NTBuild492, 1999].....	43
Figure II.8, Variation du coefficient de diffusion des chlorures en fonction du pourcentage de cendres volantes et d'aluminium, de E/C [FRE 94].....	45
Figure II.9, Variation du coefficient de diffusion des chlorures suivant le pourcentage de laitier et d'aluminium, de E/C [FRE 94].....	45
Figure II.10, Evolution du coefficient de diffusion apparent en migration en fonction du rapport E/C pour un béton de ciment CEM I [TAN 97].....	46
Figure II.11, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton BO, M75 et M75FS [DJE 07]	46
Figure II.12, Influence du E/C et du mûrissement sur la coefficient de diffusion des ions chlore. [DHI 93].....	47

Figure II.13, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton [TOU 09].....	50
Figure II.14, Fixation des chlorures sur des pâtes à 4, 20 et 35 °C; 0,51 mol/l de Cl ⁻ [JEN 00].....	52
Figure II.15, Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les mortiers CEM I et CEM V [NGU 06].....	53
Figure II.16, Influence du type de mûrissement sur la perméabilité à l'air du béton [DHI 89].....	53
Figure II.17, Relation entre la perméabilité à l'eau, le rapport E/C et la durée de la cure initiale [WHI 88]	54
Figure II.18, Quantité de charge dans les éprouvettes de béton conservées dans le milieu potable [MER 05].....	54
Figure III.1, Plan expérimental.....	56
Figure III.2, Paramètres principaux des essais.....	57
Figure III.3, Préparation des échantillons de l'essai de migration.....	58
Figure III.4, Saturation des échantillons.....	58
Figure III.5, Cellule de Migration (Laboratoire de l'université deTlemcen).....	59
Figure III.6, Titration des solutions.....	60
Figure III.7, Schéma de l'essai d'isotherme [NGU 06].....	62
Figure III.8, Préparation des poudres de l'essai d'isotherme	63
Figure III.9, Mise en place de l'essai d'isotherme d'interaction.....	63
Figure III.10, Corrélation porosité accessible à l'eau et résistance à la compression à 28 jours.....	67
Figure IV.1, Evolution de la concentration des ions chlores en fonction du temps (Béton1).....	70
Figure IV.2, Evolution de la concentration des ions chlores en fonction du temps (béton2).....	70
Figure IV.3, Evolution de la concentration des ions chlores en fonction du temps (Béton3).....	71
Figure IV.4, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps (comparaison entre les trois bétons : E/C=0.5).....	71
Figure IV.5, Evolution du coefficient de diffusion en fonction de E/C.....	73
Figure IV.6, Evolution de coefficient de diffusion en fonction de la résistance à la compression	75

Figure IV.7, Evolution de coefficient de diffusion en fonction de la porosité ouverte.....	75
Figure IV.8, Tracé des isothermes d'interaction du Béton 1.....	78
Figure IV.9, Tracé des isothermes d'interaction du Béton 2.....	78
Figure IV.10, Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.45).....	80
Figure IV.11, Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.5).....	80
Figure IV.12, Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.55).....	80
Figure IV.23, Comparaison de la fixation des Cl ⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.60).....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1, Concentration des principales espèces présentes dans l'eau de mer [WIL 75].....	26
Tableau I.2, Classes de chlorure [NF EN 206-1 (2004)].....	35
Tableau I.3, Définition des classes d'exposition. Extraits du tableau 1 de la norme NF EN 206-1 (2004).....	36
Tableau I.4, Classes d'exposition concernées par la pénétration des chlorures. Extraits du tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206-1 (2004).....	37
Tableau II.1, Influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif des chlorures [PAG 81].....	47
Tableau II.2, Composition chimique des constituants [PAG 81].....	48
Tableau II.3, Coefficients de diffusion effectifs des chlorures dans les pâtes E/C = 0,5 à 25°C [PAG 81].....	48
Tableau II.4, Proportion des composants sur 1 m ³ de béton [THO 98].....	49
Tableau II.5, Coefficient de diffusion apparent des bétons avec et sans additions [THO 98].....	49
Tableau II.6, Compositions principales du liant [LUO 03].....	50
Tableau II.7, Influence des laitiers et des sulfates sur la fixation des chlorures [LUO 03].....	51
Tableau II.8, Composition de Bogue des ciments [JEN 00].....	51
Tableau III.1, Composition chimique et composants minéraux des ciments utilisés.....	64
Tableau III.2, Caractéristiques physique des ciments utilisés.....	65
Tableau III.3, Granulométrie et masses volumiques des granulats utilisés [BOU 10].....	65
Tableau III.4, Composition de l'eau de gâchage (mg/l) [BOU 10].....	66
Tableau III.5, Composition des bétons [BOU 10].....	66
Tableau III.6, Résistance à la compression à 28j des bétons.....	66
Tableau III.7, Porosité accessible à l'eau et M _v apparente des bétons.....	67
Tableau IV.1, Paramètres de l'essai de migration.....	69
Tableau IV.2, Essai de migration - Résultats des coefficients de diffusion.....	72
Tableau IV.3, Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité. Extraits du tableau 9 [AFGC 04].....	72
Tableau IV.4, Essais d'isotherme d'interaction – Paramètres.....	76
Tableau IV.5, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl ⁻ (E/C=0.45)	77
Tableau IV.6, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl ⁻ (E/C=0.5).....	77
Tableau IV.7, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl ⁻ (E/C=0.55).....	77
Tableau IV.8, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl ⁻ (E/C=0.6).....	78

PRINCIPALES NOTATIONS

LETTRES LATINES

	Signification physique	Unité
A	Aire apparente du matériau	m^2
b	Nombre de branches (pores, bras, cavités)	-
c	Connectivité	-
C	Concentration de l'espèce considérée	mol/m^3
C_0	Concentration en chlorure en amont	mol/m^3
C_{Ag}	Concentration de nitrate d'argent	mol/m^3
C_b	Chlorures liés	$g (Cl^-)/g \text{ béton}$
C_{Cl^-}	Concentration en chlorures de la solution	g/l
C_f	Chlorures libres	$g (Cl^-)/l$
D	Coefficient de diffusion de l'espèce considérée	m^2/s
D_a	Coefficient de diffusion apparent	m^2/s
D_e	Coefficient de diffusion effectif	m^2/s
E	Champ électrique local	volt/m
F	Constante de Faraday	J/mol
J	Flux unidimensionnel	$mol/m^2.s$
J_e	Fux effectif en régime stationnaire	$mol/m^2.s$
k	Perméabilité du milieu	m^2
L_1	Longueur de l'échantillon où distance parcourue par le fluide	m
L	Epaisseur de l'échantillon	m
L_e	Longueur effective du déplacement du fluide	m
M	La masse sèche d'échantillon	g
M_{Cl^-}	Masse molaire de Cl^-	mol/l
M_v	Masse volumique	Kg/m^3
n	Nombre de nœuds connectés aux différentes branches	-
N_{Ag}	Normalité du nitrate d'argent	M

Q	Débit volumique du fluide	m^3/s
R	Constante des gaz parfaits	$J/mol.K$
S	Section de l'échantillon	m^2
T	Température	K où $^{\circ}C$
t	Temps	s
V	Volume du compartiment aval	m^3
V_{eq}	Volume équivalent	m^3
V_P	Volume poreux de l'échantillon	m^3
V_{pCr}	Volume de prélèvement de la solution à doser	m^3
V_s	Volume solide de l'échantillon	m^3
V_T	Volume total d'un échantillon de matériau	m^3
x	Position de l'espèce considérée	m
x_d	Profondeur de pénétration mesurée	m
Z_i	La valence	-

LETTRES GRECQUES

	Signification physique	Unité
ϕ	porosité volumique totale	%
ϕ	potentiel électrique	volt
Δ_c	différence de concentration dans le compartiment aval	mol/m^3
ρ	Masse volumique	Kg/m^3
ρ_d	Masse volumique apparente sèche	Kg/m^3
τ	tortuosité	-
μ	viscosité dynamique	$Pa.s$
μ_i	potentiel chimique	J/mol
μ_i°	potentiel chimique standard	J/mol

ABREVIATIONS

BO	béton ordinaire
C ₃ A	Aluminate tricalcique $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$
C ₄ AF	Aluminoferrite tetracalcique $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$
CH	Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$
C ₂ S	Silicate bicalcique 2CaO SiO_2
C ₃ S	Silicate tricalcique 3CaO SiO_2
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
E/C	Rapport massique eau sur ciment entrant dans la composition du béton
E.O.L.E	Laboratoire Eau et ouvrages dans Leur Environnement
IUT	Institut Universitaire de Technologie
LMDC	Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions

INTRODUCTION GENERALE

➤ CONTEXTE

Le béton est l'un des matériaux de construction le plus utilisé dans le monde. Il est facile à fabriquer, résistant, durable et se prête à une variété d'usages allant des travaux publics au design high-tech. Ce matériau offre aux constructeurs un outil extraordinaire pour dépasser les formes et les dimensions habituelles. Pour ces raisons, le béton est un matériau très demandé et l'on estime que son utilisation ne cessera de croître au cours des années à venir. Les besoins de l'homme évoluent eux aussi avec le temps. Des structures en béton armé construites il y a seulement quelques dizaines d'années peuvent ne plus être adaptées aux besoins actuels et sont aujourd'hui démolies. Mais certains ouvrages construits il y a plusieurs siècles sont encore très empruntés. En fonction de l'évolution prévue des besoins, est donc définie pour chaque ouvrage une durée de vie où « durabilité » souhaitée, pendant laquelle l'ouvrage en question devra être stable et confortable, moyennant un entretien régulier.

La durée de vie d'un ouvrage en béton est très souvent liée à la capacité du béton à empêcher la pénétration des agents agressifs dans son réseau poreux. L'aptitude des bétons à résister à l'intrusion de ces agents est caractérisée par deux grandeurs physiques : la perméabilité et la diffusivité. Ces deux paramètres sont considérés comme des « indicateurs de la durabilité ». La perméabilité et la diffusivité correspondent à deux mécanismes bien distincts de transport de matière : la perméabilité décrit un écoulement (d'eau ou du gaz par exemple) qui se produit sous gradient de pression, elle dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide ainsi que de leur interconnexion. La diffusivité est relative au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration [BUI 92]. Le transport de matière, représenté par la diffusivité, caractérise l'aptitude à l'usage du béton. Plus la résistance du béton augmente contre les phénomènes de transport, plus la durabilité augmente. C'est la raison pour laquelle, la compréhension des mécanismes de transport dans un milieu poreux est très importante.

➤ PROBLEMATIQUE GENERALE ET OBJECTIF DU MEMOIRE

Les structures en béton armé sont devenues de plus en plus minces et sont souvent exposées à des environnements agressifs (environnement marin où environnements pollués des zones industrielles) où à des conditions climatiques sévères (sels de déverglaçage répandus sur les routes). La pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin, conduit à l'amorçage et au développement du processus de corrosion des armatures qui est la principale cause de dégradation des structures en béton armé. C'est la raison pour laquelle la durabilité du béton, dans de telles conditions, est

devenue un sujet d'intérêt majeur et, par conséquent, un domaine de recherche largement exploré. C'est dans ce cadre que s'insère la présente recherche.

Il est important de souligner que la durabilité de telles structures est conditionnée non seulement par le milieu auxquelles sont exposées, mais aussi par la nature et la qualité des matériaux qui les constituent. Grâce à la forte alcalinité ($\text{pH}=13$) de sa solution interstitielle, le béton permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, perturber la stabilité chimique de la couche passivante et corroder ainsi les armatures.



Photo : Pile en zone de marnage

Nous nous sommes intéressés dans ce travail au cas des matériaux saturés. Lorsqu'un béton saturé est exposé à une solution contenant des chlorures sans gradient de pression, la pénétration des chlorures en son sein s'effectue par diffusion.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le phénomène de diffusion à travers les bétons. D'une façon précise, notre recherche est centrée sur deux axes :

- Le premier axe, traite la pénétration des ions chlorures dans le béton. Pour cela, des essais de migration en régime stationnaire ont été réalisés sur des bétons locaux afin de déterminer leurs coefficients de diffusion.
- Le deuxième axe, porte sur le phénomène d'interaction entre les chlorures et la matrice cimentaire qui a permis de mieux comprendre l'effet de certains paramètres sur la capacité de fixation des chlorures.

Cette étude s'inscrit dans la continuité d'autres travaux de recherche réalisés dans le cadre de projets agréés par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche

scientifique algérien sur un béton de référence mis au point par notre équipe de recherche intitulée : matériaux granulaires, affiliée au laboratoire E.O.L.E de l'université de Tlemcen (Algérie). De nombreuses données expérimentales sont maintenant disponibles sur les bétons de la région. Donc, ce travail vient compléter celui élaboré par :

1. Mr. Touil Brahim, doctorant au laboratoire E.O.L.E qui a dans le cadre de son magister, soutenu en 2009, effectué des essais de migration en régime stationnaire en utilisant une cellule de migration des chlorures (banc d'essai qu'il a monté) sur trois types de béton à base de matériaux locaux : un béton ordinaire, un béton auto-plaçant et un béton de haute performance (avec incorporation de fumée de silice).
2. Mr. Belarouci Abdelghani ayant soutenu son magister en 2011, qui a élaboré un programme expérimental sur l'effet du couplage concentration en chlorures et gradient thermique dans l'intervalle des températures : 0, 20 et 40°C sur la résistance à la pénétration des chlorures dans un béton ordinaire. Le banc d'essai relatif à la mesure du coefficient apparent de migration des ions chlorures dans le béton en régime transitoire (essai recommandé par NT Build) a été réalisé par M. Belarouci.

Dans ce travail, on s'intéresse de mesurer le coefficient de diffusion effectif, et de déterminer la capacité de fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire, du béton ordinaire dont les constituants proviennent de matériaux très utilisés dans la région de Tlemcen (Nord-Ouest de l'Algérie) en faisant varier :

- Le E/C, puisque ce rapport contrôle la plupart des propriétés du béton à l'état frais et durci.
- Le ciment, les ciments retenus dans le cadre de cette étude sont : un CEM II/A-42.5 (Béni Saf) et un CEM II/A-32.5 (Zahana). Ce choix se justifie par le fait que ces deux ciments sont les plus utilisés dans la construction dans la région de Tlemcen.
- La durée de cure, étant aussi, un facteur important de la qualité du béton, Elles influent en effet sur le degré d'hydratation, donc, sur la porosité, sur la perméabilité et sur les propriétés de transfert du béton.

➤ ORGANISATION GENERALE DU MEMOIRE

Ce mémoire comporte deux parties : la première est liée à un état de l'art regroupant une synthèse bibliographique, et la seconde est consacrée à un programme de recherche expérimentale. Ces deux parties sont constituées de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur le béton et les caractéristiques des milieux poreux. Il consiste aussi à donner un aperçu global sur la diffusion des chlorures dans les matériaux cimentaires.

Le deuxième chapitre consiste à présenter les différents essais utilisés pour l'évaluation du phénomène de diffusion des chlorures (coefficient de diffusion et l'isotherme d'interaction). Aussi, l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre, a fait le point sur l'influence de certains paramètres sur le transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le programme expérimental, les différentes caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude, ainsi, les résultats de quelques essais complémentaires.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre nous présentons une analyse des résultats obtenus dans le cadre de cette étude expérimentale.

Nous terminons ce mémoire avec une conclusion, et les perspectives envisageables à ce travail.

CHAPITRE I

PROPRIETES DE TRANSFERT DANS LES MILIEUX POREUX

I.1. INTRODUCTION

Trois facteurs principaux influent sur le transfert dans un matériau cimentaire : les propriétés des matériaux (nature du ciment, E/C, porosité...), la réalisation des structures (durée de cure, mise en œuvre...) et les actions environnementales (température, concentration en chlorures, humidité relative...).

Le béton est un mélange constitué de ciment, de granulats, d'eau et éventuellement d'adjuvants. Il est formulé en fonction de l'usage auquel il est destiné. Le béton est un matériau durable qui offre une résistance remarquable aux agressions lorsqu'il est correctement formulé et correctement mis en œuvre.

Dans ce chapitre on donnera la définition du matériau béton et de sa structure poreuse, ainsi qu'une brève revue des mécanismes de dégradation des bétons exposés à des environnements agressifs comme l'eau de mer.

I.2. LE CIMENT

Le ciment est un liant hydraulique, une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Les normes internationales définissent le ciment Portland comme étant le résultat de la mouture du clinker obtenu par cuisson (vers 1450 °C), jusqu'à fusion partielle (clinkérisation) dans des fours rotatifs. Les produits de départ sont les carbonates de calcium où le calcaire (80%) et l'argile (20 %). Sous la haute température, les éléments se combinent pour donner des silicates de calcium, principalement le silicate tricalcique C_3S , qui représente 50 à 70 % du clinker, le silicate bicalcique C_2S (15 à 30%), l'aluminate tricalcique C_3A (5% à 15%) et l'aluminoferrite de calcium C_4AF (5% à 15%).

- silicate tricalcique C_3S (50 à 70 %) : $3CaO SiO_2$
- silicate bicalcique C_2S (15 à 30 %) : $2CaO SiO_2$
- aluminate tricalcique C_3A (5 à 15 %) : $3CaO Al_2O_3$
- aluminoferrite tetracalcique C_4AF (5 à 15 %) : $4CaO Al_2O_3 Fe_2O_3$

Une petite quantité de sulfate de calcium (environ 5%) est ajoutée lors du broyage pour jouer le rôle du régulateur de prise.

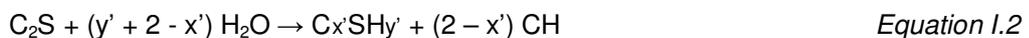
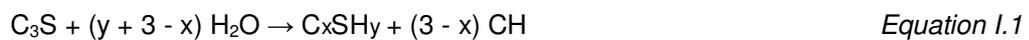
I.2.1. Hydratation du ciment

Les réactions chimiques commencent lorsque les grains de ciment sont mis au contact de l'eau de gâchage, elles se font essentiellement à partir des quatre phases minérales du clinker C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .

I.2.2. Hydratation des silicates de calcium

Les réactions d'hydratation du C_2S sont semblables à celle du C_3S et s'effectuent suivant les réactions principales suivantes [NGU 06] :

- Dissolution du C_3S , C_2S
- Précipitation des C-S-H
- Précipitation de la portlandite



Ces réactions durent quelques heures et induisent une solution interstitielle basique ($pH \approx 13$).

Lorsque le ciment est au contact de l'eau, les réactions au cours du gâchage forment les silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui assurent les caractéristiques de cohésion des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement à la résistance mécanique, en libérant des ions Ca^{+2} et OH^- . Ces deux espèces se combinent et forment la portlandite ($Ca(OH)_2$), la portlandite est un produit soluble qui assure la stabilité du tampon basique des ciments.

La cinétique d'hydratation du C_2S est beaucoup plus lente que celle du C_3S . A court terme, les silicates hydratés formés proviennent donc majoritairement du C_3S , qui a un rôle prépondérant dans les montées en résistance à court terme des bétons. L'hydratation plus lente du C_2S après 28 jours, conduit à l'amélioration des résistances à long terme.

I.2.3. Hydratation des aluminates (C_3A), (C_4AF) et rôle du gypse

L'hydratation des aluminates tricalciques est très rapide, et par conséquent intervient dans les premiers instants de l'hydratation d'un ciment. Les hydrates formés précipitent immédiatement autour des grains de ciment et perturbent l'hydratation des silicates en limitant la surface de dissolution. Ce phénomène provoque de plus, une rigidification précoce du matériau perturbant sa mise en œuvre, limitant la quantité de C-S-H et de la portlandite formés et pénalisent donc les résistances mécaniques. Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) permet de régler l'hydratation de l'aluminate tricalcique, la réaction devient plus lente. Dans la première étape, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement, cette réaction est accompagnée par un dégagement thermique important. Les ions ainsi formés se combinent pour former des cristaux d'ettringite appelée encore trisulfoaluminate de calcium hydraté [$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3(CaSO_4) \cdot 32H_2O$]. La prise est rapide quand le ciment est riche en C_3A .

De nombreuses études ont montré que l'hydratation de C_4AF se rapproche de C_3A lorsque les conditions d'hydratation sont identiques. À la température ambiante, la cinétique d'hydratation de C_4AF est beaucoup plus lente que celle de C_3A [TAY 04].

La figure I.1, montre une représentation schématique d'une pâte de ciment partiellement hydratée.

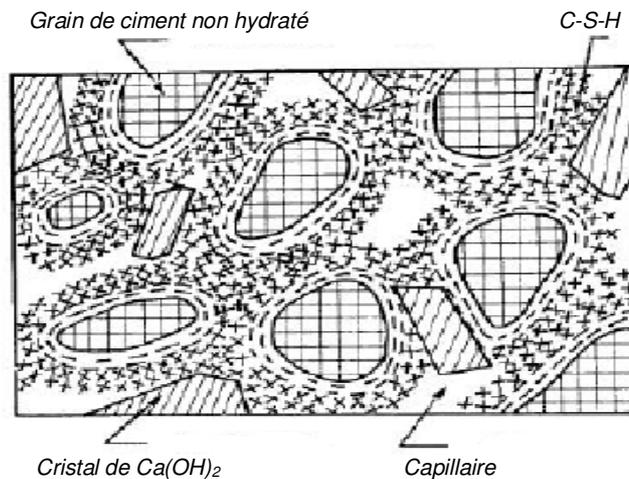


Figure I.1, Représentation schématique de la pâte de ciment partiellement hydratée [PIG 81]

On y retrouve :

- Des grains de ciment (10 à 80 μm au départ) partiellement hydratés et recouverts d'une couche d'hydrates.
- Des capillaires remplis où partiellement remplis d'eau
- Des hydrates, surtout des C-S-H et de la chaux hydratée où portlandite Ca(OH)_2 qui remplissent graduellement les espaces entre les grains de ciment.
- Les pores de gel ne sont pas représentés (trop petits) et les bulles d'air sont trop grandes pour apparaître sur cette figure.

I.3. MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT HYDRATE

I.3.1. Les principaux hydrates

Les principaux composés obtenus lors de l'hydratation du ciment sont, les silicates de calcium hydratés (50 à 70 %) : C-S-H, la portlandite (20 à 25 %) : Ca(OH)_2 et les aluminates hydratés sous forme trisulfoaluminates où Monosulfoaluminates (ettringite) (7 à 10%).

La portlandite Ca(OH)_2 , qui possède une structure essentiellement cristalline, semble peu contribuer à la résistance de la pâte de ciment hydratée. Toutefois, certains aspects de la durabilité des bétons sont intimement liés à la présence de la portlandite. La portlandite est aussi la phase la plus soluble des hydrates et peut être lessivée lorsque le béton est en contact avec des solutions agressives [REG 86].

La résistance et les autres propriétés du ciment hydraté sont attribuées aux silicates de calcium hydratés ; mais, il est difficile de caractériser la structure du gel de C-S-H à cause de sa composition qui est variable et de son caractère amorphe où semi-amorphe. Le type et la composition du gel C-S-H varie en fonction de son origine (C_3S , C_2S) et des conditions d'hydratation (E/C, température, etc.) [HAN 86]. Les C-S-H ont une structure en feuillets, formée de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique des C-S-H est très élevée (100 à 700 m^2/g). Les pores de gel du C-S-H sont en fait les espaces qui contiennent

de l'eau adsorbée sur les surfaces entre les feuillets, ils sont très petits. La porosité du gel de C-S-H représente environ 28% du volume total du gel. L'eau des pores de gel n'est pas libre car elle est fortement retenue sur les feuillets par des forces de surface. Puisque les pores de gel sont extrêmement fins, ils contribuent très peu à la perméabilité et à la diffusivité de la pâte et du béton [DJE 07].

Les aluminates hydratés, on les retrouve généralement sous deux formes, ettringite (trisulfoaluminates) aiguilles prismatiques où Monosulfoaluminates (plaquettes hexagonales) [JAA 03].

I.3.2. Structure poreuse du béton

Un milieu poreux peut être considéré comme étant la superposition d'une matrice solide et de vides. Ces vides appelés plus communément « pores », peuvent être ou non connectés entre eux. Lorsque leur répartition dans l'espace forme un réseau complexe et connecté, à travers lequel un transfert de masse est possible depuis l'extérieur du volume poreux considéré, on parle de porosité « ouverte ». Ces pores sont en principe, tous ceux qui sont en communication avec l'atmosphère. Par contre, les pores isolés où les autres réseaux présents ne communiquant pas avec le milieu extérieur, constituent ce que l'on nomme la porosité « fermée ».

La microstructure des matériaux poreux peut être décrite en utilisant certains paramètres qui sont la porosité, la connectivité, la tortuosité.

I.3.2.1. La porosité volumique totale

La porosité volumique totale ϕ d'un matériau est définie par :

$$\Phi = \frac{V_P}{V_T} * 100 \quad \text{Equation I.3}$$

Avec : $V_T = V_P + V_S$ Equation I.4

Où,

V_T : volume total d'un échantillon de matériau

V_P : volume poreux de l'échantillon

V_S : volume solide de l'échantillon

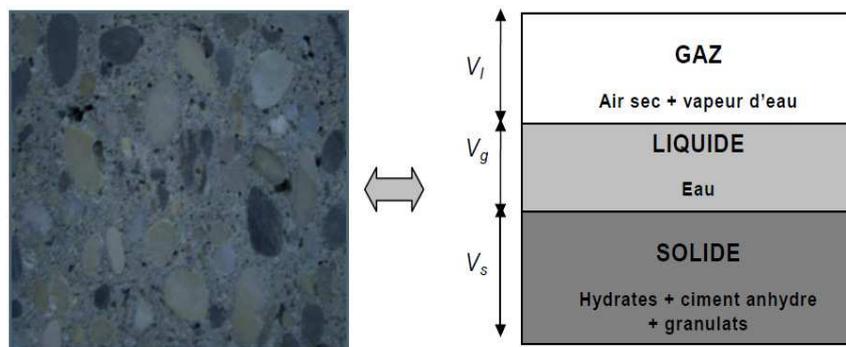


Figure I.2, Représentation des trois phases du matériau béton

La porosité totale d'un béton courant est généralement supérieure à 10%. Cependant, seule la porosité « ouverte » du béton nous intéresse dans cette étude. Elle est aussi appelée « porosité accessible à l'eau », cette porosité correspond alors au rapport du volume total des pores ouverts dans le corps poreux considéré, à son volume apparent. Elle est déterminée grâce à la masse du corps d'épreuve immergé, AFPC-AFREM 1997 [AFP 97].

Cette porosité gouverne de nombreuses propriétés du béton : presque toutes les caractéristiques mécaniques, les diffusions (ions, gaz), les perméabilités (eau, gaz) et par conséquent la durabilité du béton dans les différents environnements.

Bien que la qualité du béton soit fortement influencée par la porosité, elle dépend aussi d'autres paramètres qui régissent préférentiellement le transfert. Parmi ces paramètres, la connectivité et la tortuosité.

1.3.2.2. La connectivité

La connectivité « *c* » est un paramètre microscopique qui caractérise le degré avec lequel une structure est connectée. Elle se définit par la relation suivante :

$$c = b - n + 1 \tag{Equation 1.5}$$

Où, *b* : nombre de branches (pores, bras, cavités),
n : nombre de nœuds connectés aux différentes branches.

La figure I.3, présente l'exemple d'un réseau poreux :

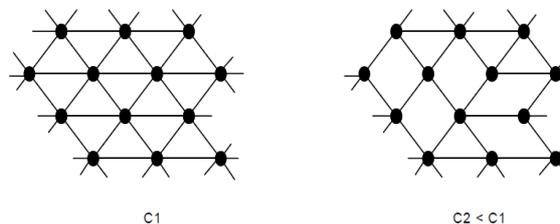


Figure I.3, Représentation schématique de la connectivité d'un réseau poreux

Il est préférable que le réseau des pores capillaires soit constitué des pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible [QUE 99], donc, il y a moins de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz où des ions agressifs.

1.3.2.3. La tortuosité

La tortuosité « *τ* » du milieu caractérise les obstacles au cheminement du fluide dans la structure poreuse, elle est définie comme le rapport de la distance effective du déplacement *Le* sur la distance parcourue par le fluide *L*, où bien par le carré de ce rapport donnée par [QUE 91] :

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L_1}\right)^2 \tag{Equation 1.6}$$

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

L₁ : longueur de l'échantillon poreux où distance parcourue par le fluide, dans la direction de l'écoulement.

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

I.3.3. Distribution des tailles des pores dans le béton

Comme précisé précédemment, les pores présents dans le matériau durci ont une géométrie complexe et des dimensions très variables. Le gel C-S-H étant lui aussi une structure poreuse, mais à une échelle inférieure à celle des vides initiaux, une caractéristique importante de cet espace poreux connecté va être l'étendue de sa distribution en tailles. Les différentes gammes de tailles de pores sont les suivantes :

I.3.3.1. Pores relatifs aux capillaires

Les pores capillaires sont les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche. Ils peuvent être ou non remplis d'eau et leur volume décroît au cours de l'hydratation. Leurs dimensions et leur volume, à âge donné, diminuent avec le rapport E/C. La représentation schématique (Figure I.4), donnée par Mehta [MEH 86], permet de visualiser le type de répartition pomométrique susceptible d'exister au sein d'une pâte de ciment durcie.

I.3.3.2. Pores relatifs aux hydrates

Cette porosité concerne une échelle encore plus petite, celle du gel C-S-H. On distingue, en général, deux types de pores :

- les pores inter-lamellaires (où inter-cristallites) qui sont situés entre les particules de gel,
- les pores inter-feuillets (où intra-cristallites) qui sont situés à l'intérieur même des particules de gel, il s'agit d'espaces extrêmement petits (quelques Angstrom).

I.3.3.3. Autres

Pour la description de la totalité de l'espace poral du béton, il convient d'ajouter les vides dûs aux inclusions d'air (provenant de l'air occlus pendant le malaxage ou d'air entraîné par un adjuvant), cette classe de porosité est généralement considérée comme étant la porosité fermée n'ayant que peu d'importance au regard des transferts.

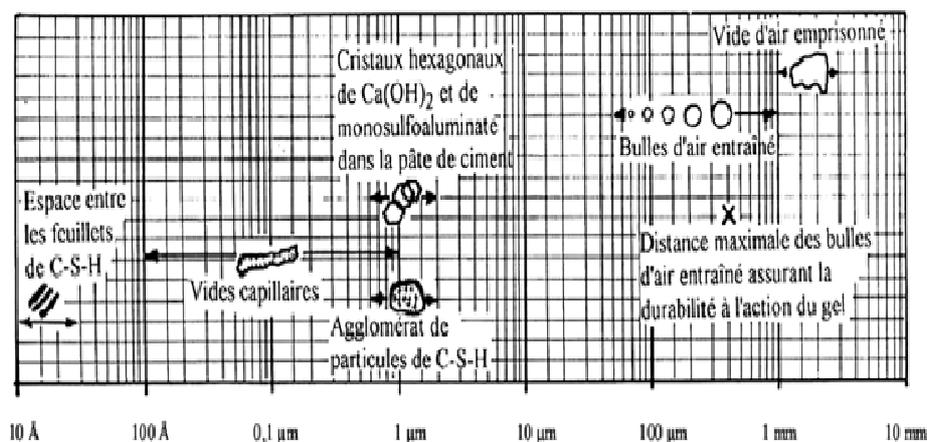


Figure I.4, Illustration des différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie donnée par Mehta [MEH 86]

I.4. EAU ET RAPPORT E/C DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES

I.4.1. Eau et rapport E/C

L'eau est un ingrédient essentiel de béton et le plus important avec le ciment. En effet, l'eau intervient à toutes les étapes de la vie du matériau par ses propriétés physico-chimiques. Ainsi l'eau, introduite dans le béton lors de sa fabrication, va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction de l'hydratation.

Une fois la prise et le durcissement achevés, l'eau de gâchage résiduelle devient un constituant à part entière de la microstructure du béton, jouant ainsi un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci, avec effets sur le plan mécanique mais aussi sur celui de la durabilité (mouvements ioniques, cycles gel-dégel...).

De plus, pour des raisons de maniabilité et de facilité de mise en place lors de la fabrication des bétons courants, une quantité d'eau nettement supérieure à celle nécessaire pour assurer la réaction d'hydratation du ciment, est introduite. L'ensemble de cette eau entraîne une porosité d'autant plus importante qu'elle est en excès.

Le rapport E/C est un paramètre essentiel de l'ouvrabilité du béton et de sa qualité après durcissement. Donc le E/C, est un critère important des études de béton puisqu'il contrôle la plupart de ses propriétés. La résistance mécanique dépend directement du rapport E/C, et qui est même en relation directe avec la porosité [ANDRA, 2001]. Aussi la vitesse de pénétration des chlorures jusqu'au droit des armatures dépend de la porosité du béton, elle décroît avec le rapport E/C [ARS 99]. C'est pour cela que le rapport E/C est considéré aussi comme un critère important de la durabilité. Alors, Il faut être prudent quant au rôle de ce paramètre sur les performances du béton. La qualité du béton est d'autant plus élevée que le rapport E/C diminue.

Selon la littérature, on peut diviser l'eau en deux parties : l'eau évaporable et l'eau non-évaporable. L'eau non-évaporable est définie comme l'eau qui reste dans le matériau après mise en équilibre à la tension de vapeur de la glace portée à 79°C [PAR 87]. D'autres méthodes sont utilisées pour éviter des temps d'essai très longs, notamment l'étuvage à 105°C.

L'eau non-évaporable comprend dans ce cas :

- L'eau adsorbée la plus liée : elle correspond à l'eau interfeuillet (fixée entre les feuillets des particules).
- L'eau chimiquement liée : elle correspond à l'eau qui a été consommée au cours des réactions de l'hydratation du ciment et qui est donc combinée avec d'autres composants à l'intérieur des hydrates (eau hydroxylique notamment).

L'eau évaporable comprend donc :

- L'eau adsorbée la moins liée : elle est adsorbée sur les surfaces externes des particules (eau inter-laminaire).

- L'eau capillaire : elle est 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 obéit donc aux lois de la capillarité (loi de Kelvin-Laplace).
- L'eau libre : elle est constituée de la phase condensée qui n'est plus dans le champ d'influence des forces superficielles (en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane).

Différents modèles de la répartition de l'eau, dans l'unité structurale de C-S-H, existe. La figure I.5, présente celui de Feldman et Sereda [SIE 82].

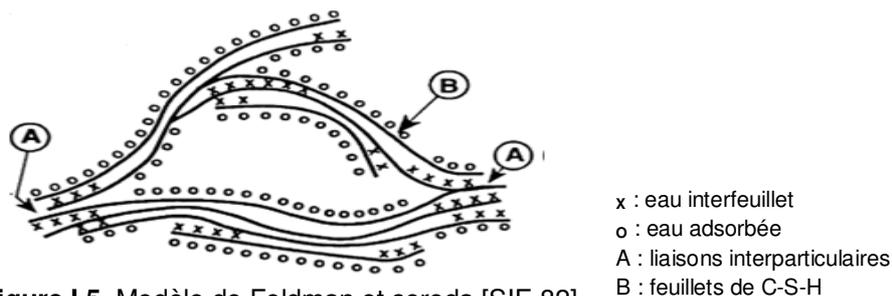


Figure I.5, Modèle de Feldman et sereda [SIE 82]

I.4.2. L'eau de mer, point de vue chimique

La composition d'une eau de mer est très différente de la solution interstitielle du béton, à cause de ses différences de composition. Des échanges ioniques vont se mettre en place.

Suivant les régions du monde, l'eau de mer peut avoir des compositions chimiques différentes. Elle se caractérise généralement par une grande concentration de sels dissous. La salinité peut varier de 10 g/kg dans la mer Baltique, à 40 g/kg dans la mer rouge, voire pratiquement 400 g/kg dans les mers Caspienne et Morte. L'océan Atlantique et plus proche de nous, la mer Méditerranée ont une salinité qui avoisine 30 g/kg. Par contre, les proportions relatives des principaux sels restent constantes. En pratique, on retient comme constituants majeurs ceux qui sont présents en concentration supérieur à 1 g/kg [WIL 75]. Ils sont énumérés dans le tableau I.1.

Tableau I.1, Concentration des principales espèces présentes dans l'eau de mer [WIL 75]

Espèces	Concentrations*	
	g kg-soln ⁻¹	mol kg-soln ⁻¹
ion sodium Na ⁺	10,77	0,4685
ion magnésium Mg ²⁺	1,290	0,05308
ion calcium Ca ²⁺	0,4121	0,01028
ion potassium K ⁺	0,399	0,01021
ion strontium Sr ²⁺	0,0079	0,000090
bore total B(OH) ₃ + B(OH) ₄ ⁻	0,0045	0,00042
ion chlorure Cl ⁻	19,354	0,54591
ion sulfate SO ₄ ²⁻	2,712	0,02823
hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻ + carbonate CO ₃ ²⁻	0,118 – 0,146	0,00194 – 0,00240
ion bromure Br ⁻	0,0673	0,000842
ion fluorure F ⁻	0,0013	0,00007

* Ces concentrations se rapportent au kg de solution (kg-soln), c'est à dire au kg d'eau de mer (eau + sels dissous).

Les plus grandes concentrations ioniques sont les Na^+ et les Cl^- . En réalité, le chlorure de sodium présente 75 à 85%, de la salinité d'une eau de mer. Par sa prépondérance dans un tel environnement naturel, cette solution est très souvent étudiée en négligeant les concentrations de toutes les autres espèces en solution.

I.5. PROPRIETES DE TRANSFERT

La durabilité des structures en béton armé est dans la plupart des cas liée à l'aptitude de ce matériau à résister à la pénétration d'agents agressifs. De plus, tout mécanisme de dégradation, fait intervenir un processus de transport au moins d'eau, et éventuellement d'ions où de gaz.

La perméabilité et la diffusivité jouent un rôle clé dans l'évaluation et la prévision de la durabilité de tels ouvrages. Dans le cas de la corrosion des armatures, c'est le transport de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'oxygène où des ions chlorures, qui est en jeu.

I.5.1. La perméabilité

La perméabilité « k » d'un milieu poreux correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide (liquide où gaz) sous l'effet d'un gradient de pression. La perméabilité représente un indicateur important de la durabilité du béton. Elle dépend fortement du réseau poreux et de sa connectivité. Plus la valeur de « k » est élevée, plus le matériau est perméable et, inversement, plus la valeur de « k » est faible, plus le matériau est imperméable.

La perméabilité « k » est définie par la relation de DARCY (Figure I.6) qui exprime le débit volumique Q d'un fluide de viscosité μ qui traverse une épaisseur dZ de matière de section apparente A sous la différence de pression dP :

$$Q = -k \frac{A}{\mu} \frac{dP}{dZ} \quad \text{Equation I.7}$$

Avec :

Q = débit volumique du fluide (m^3/s),

μ = viscosité dynamique ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

k = perméabilité du milieu (m^2).

A = aire apparente du matériau (m^2).

(dP / dZ) = gradient de pression

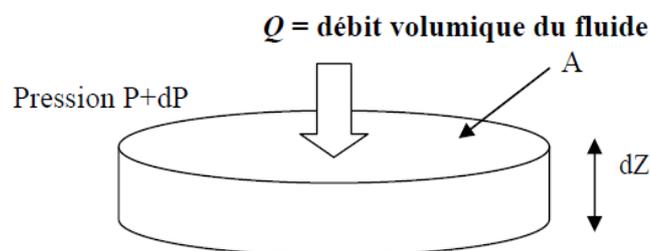


Figure I.6, Loi de Darcy sur un élément de volume

Dans le cas du béton, on peut mesurer expérimentalement la valeur K en utilisant des appareils spécialement conçus à cet effet. En pratique, des méthodes différentes sont utilisées pour mesurer la perméabilité à l'eau et au gaz du béton.

1.5.2. La diffusion

Le transport des ions chlorés dans le réseau poreux du béton se fait par divers processus tels que la succion capillaire, la diffusion voire la convection. Nous avons étudié dans cette recherche le cas d'un milieu saturé où la diffusion des ions chlorés est donc le mécanisme dominant. Ce phénomène se produit dans la solution contenue dans les pores du béton lorsqu'un gradient de potentiel chimique existe. Les ions diffusent alors dans le sens des potentiels décroissants.

1.5.2.1. La diffusion moléculaire

Pour une solution contenant une espèce chimique, le déplacement naturel se fait des régions de forte concentration vers les régions à concentration plus faible jusqu'à un éventuel équilibre, pour lequel la solution redevient homogène. La loi mathématique décrivant ce phénomène est formalisée par Adolf Fick en 1855 qui définit le flux unidimensionnel J (mol/m².s) comme suit :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equation 1.8}$$

Avec, D : le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (m²/s), C : sa concentration (mol/m³) et x la position (m). C'est donc le gradient de concentration qui est le moteur de la diffusion, le signe négatif indiquant que le flux est dirigé dans la direction des faibles concentrations.

1.5.2.2. La diffusion ionique

Il est largement reconnu maintenant que la loi de Fick est une simplification du transport des chlorures puisque la solution interstitielle des bétons est fortement concentrée en différentes espèces ioniques. Un champ électrique local se forme entre les différentes espèces ioniques. La combinaison entre le potentiel chimique d'une espèce et le potentiel électrostatique formé est appelée potentiel électrochimique, qui s'applique aux espèces électriquement chargées, et s'écrit pour une espèce i : [DEB 08]

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \varphi = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + Z_i F \varphi \quad \text{Equation 1.9}$$

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

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} C_i \nabla \tilde{\mu}_i \quad \text{Equation 1.10}$$

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

$$J_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \left(RT \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -D_i \left(\frac{C_i D_i}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} + \frac{Z_i C_i F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{Equation I.11}$$

Or, l'activité a_i est reliée à la concentration C_i par le coefficient d'activité γ_i ($a_i = \gamma_i C_i$). L'équation II.7 devient par conséquent :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(C_i)} \right) - C_i D_i \frac{Z_i F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{Equation I.12}$$

Où encore :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{Equation I.13}$$

Dans l'équation I.13, le flux est lié à trois termes : le gradient de diffusion, l'activité chimique et le gradient du potentiel électrique ; tous n'influent pas dans le même sens. L'influence de l'activité chimique (solution non idéale) reste négligeable sur le flux ionique [TAN 99] [TRU 00]. En conservant cette dernière hypothèse, l'équation I.13, plus connue sous le nom de relation de Nernst-Planck, peut s'écrire pour un milieu poreux saturé :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{Equation I.14}$$

Où, $J_{e,i}$ est le flux effectif de l'espèce i , $D_{e,i}$ son coefficient de diffusion effectif. On remarque que si le potentiel électrique est négligé, la première loi de Fick est retrouvée. Le champ électrique local E (volt/m), créé par le mouvement des différentes espèces ioniques, dérive du potentiel électrique φ :

$$E = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{Equation I.15}$$

1.5.2.3. Interaction des chlorures

Lors de la diffusion des chlorures dans le béton, une partie des ions chlorures réagit avec les hydrates de la pâte de ciment. Il convient en conséquence de distinguer deux types de chlorures : les chlorures libres (C_f) sous forme ionique dans la solution interstitielle et les chlorures liés (C_b), fixés par le béton. Les chlorures totaux (C_t) constituent la somme des chlorures libres et liés. Dès lors, on a :

$$C_t = C_f + C_b \quad \text{Equation I.16}$$

A priori, seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépassivation et de corrosion des armatures. Cependant, les seuils d'amorçage de la corrosion sont souvent exprimés en chlorures totaux pour des commodités expérimentales et plus rarement en chlorures libres ($[Cl^-]/[OH^-] \geq 0.6$). Il apparait que la fixation des chlorures est très importante puisqu'elle reflète la capacité du béton à piéger les chlorures et conditionne donc la quantité des chlorures libres disponibles pour initier la dégradation. En travaillant avec les chlorures libres où totaux pour les critères d'amorçage, il faut quoiqu'il en soit connaître la capacité de fixation par le matériau.

Les chlorures liés dans un matériau cimentaire sont soit adsorbés sur les parois solides dans les pores (fixation physique), soit liés chimiquement dans la matrice cimentaire par réaction avec certains composés (fixation chimique).

Parmi les principaux composants d'un ciment Portland, les aluminates tricalciques (C_3A) et les aluminoferrites tetracalciques (C_4AF) sont responsables de la fixation chimique. Ils forment, en effet, respectivement des monochloroaluminates de calcium hydratés (où sel de Friedel $C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et des monochloroferrites de calcium hydratés ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) [TAY 04]. La quantité de sulfates présents dans le ciment tend à réduire cette fixation chimique. En réagissant avec les aluminates par formation de sulfoaluminates de calcium, la fixation des chlorures est diminuée.

La fixation physique est caractérisée par la surface offerte par les pores et la nature des hydrates, notamment les silicates de calcium hydratés (C-S-H, produits de l'hydratation des silicates tricalciques et bicalciques C_3S et C_2S). Ainsi, la capacité de fixation physique dépend du rapport CaO/SiO_2 des C-S-H : un rapport faible conduit à une plus faible fixation car la charge positive à la surface des pores est plus petite [BEA 90].

La capacité de fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire dépend de plusieurs paramètres (la température, la nature du liant, la durée d'exposition, la concentration initiale en chlorures, etc.). Pour quantifier ces interactions, des isothermes reliant la concentration en ions libres dans la solution interstitielle (C_f), à la teneur en ions liés à l'équilibre (C_b), sont généralement tracées (Figure I.7). Plusieurs équations de la fonction $C_b=f(C_f)$ ont été proposées dans la littérature pour approcher cette interaction. Les plus couramment citées sont :

- l'isotherme de Freundlich :

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

- l'isotherme de Langmuir :

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

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

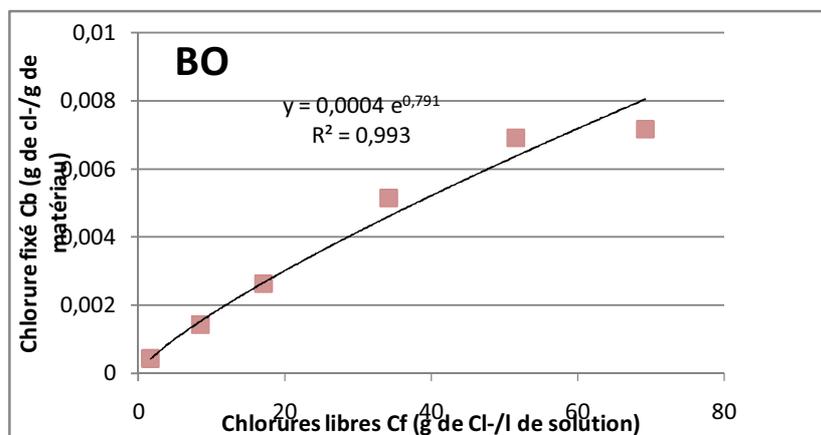


Figure I.7, Schéma d'une isotherme d'interactions des chlorures reliant la concentration en chlorures libres (C_f) à la teneur en chlorures liés (C_b) [TOU 09]

I.6. LA CORROSION DES ARMATURES INDUITE PAR LES IONS CHLORURES

La corrosion des armatures est le problème majeur susceptible de réduire la durée de vie d'une structure en béton armé. Il est d'abord important de souligner que la durabilité de telles structures est conditionnée par le béton qui protège physiquement et chimiquement l'acier de la corrosion. En effet, la forte alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton ($\text{pH}\approx 13$) permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, perturber la stabilité chimique de la couche passivante et corroder les armatures. La pénétration des ions chlorures (provenant de l'eau de mer, des embruns marins ou des sels de déverglaçage) est une cause principale de ce phénomène.

I.6.1. Processus électrochimique de la corrosion

Les ions chlorures peuvent provenir des constituants du béton : sable, gravier, ciment, eau de gâchage ou adjuvants. Toutefois, l'origine des chlorures est le plus souvent extérieure ; ils proviennent de l'eau de mer ou des sels utilisés fréquemment pour le déverglaçage des chaussées en hiver.

En environnement marin (Figure I.8), on distingue les zones submergées, pour lesquelles le béton est saturé ce qui conduit à un transport des chlorures uniquement par diffusion, de celles où le transport se fait par diffusion et convection lorsque le béton n'est que partiellement saturé (zone de marnage).

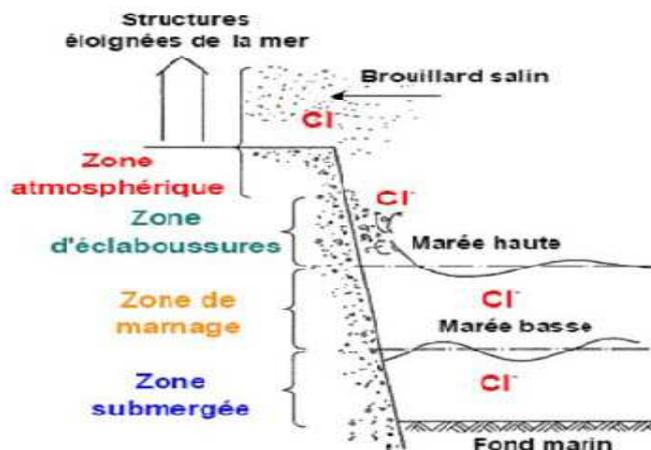


Figure I.8, Conditions d'exposition en environnement marin [CEB 89]

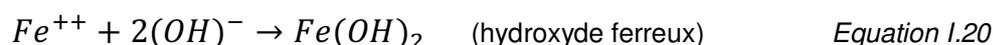
Au cours du temps, ces chlorures diffusent dans la solution interstitielle du béton, détruisent la couche passive et atteignent les armatures. A une concentration suffisamment importante d'ions chlorures au niveau de l'armature appelée concentration critique et en présence d'eau et d'oxygène, la corrosion se développe.

Les différences de potentiel électrochimique dans le béton peuvent apparaître lorsqu'il existe des différences dans l'environnement du béton, par exemple lorsqu'une partie de l'ouvrage est complètement submergée dans de l'eau salée tandis que l'autre est exposée à des cycles de mouillage-séchage périodiques. Lorsqu'une différence de potentiel électrique se développe le long de l'armature, il y a création d'une pile électrochimique. Des zones

anodique et cathodique, reliées par l'électrolyte que constitue la solution interstitielle de la pâte de ciment durci, se forment. Les ions ferreux Fe^{++} , chargés positivement, passent en solution à l'anode tandis que des électrons libres e^- , chargés négativement, se déplacent à travers l'acier jusqu'à la cathode, où ils sont absorbés par les constituants de l'électrolyte et se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyle $(OH)^-$. Ceux-ci se déplacent à travers l'électrolyte et se combinent avec les ions ferreux pour former de l'hydroxyde ferrique qui, par la suite, est transformé en rouille [DJE 07] (Figure I.9).

Les réactions se déroulent de la façon suivante :

- réactions anodiques



- réactions cathodiques



Des piles électrochimiques se forment également en raison d'une variation de la concentration en sel dans l'eau des pores où encore d'un accès non uniforme de l'oxygène.

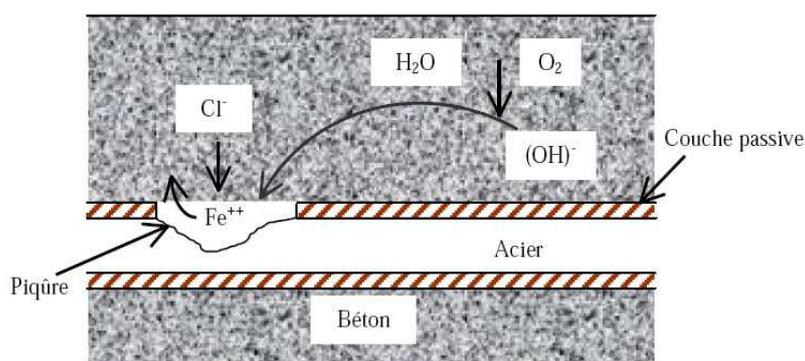


Figure I.9, Représentation schématique de la corrosion électrochimique en présence de Chlorures [DJE 07]

Pour que la corrosion puisse être initiée, la couche passive doit d'abord être détruite. Les chlorures contribuent à activer la surface de l'acier pour former une anode, la surface encore passivée formant alors la cathode. Les réactions se déroulent comme suit :



D'après les réactions précédentes, le processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlorures.

I.6.2. Seuil de dépassivation

Le processus de dépassivation des aciers est amorcé lorsque le front de pénétration des chlorures a traversé le béton d'enrobage et atteint le premier lit d'armatures : la corrosion devient alors possible lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, appelé concentration critique.

Il est difficile de définir précisément cette concentration critique susceptible d'amorcer la corrosion des armatures. Les données publiées par différents auteurs montrent que ce seuil peut varier de façon importante, de l'ordre de 0,35 à 3 % de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment [ALO 00],[GLA 97]. L'influence de différents facteurs comme la composition du béton, la teneur en C_3A , le rapport E/C, l'humidité relative, la température, la microstructure en contact avec l'acier et l'état de surface de l'acier sont autant de facteurs à cette variabilité.

Un critère d'amorçage de la corrosion fréquemment utilisé est le rapport $[Cl^-]/[OH^-]=0.6$ [HAU 67]. Plus ce rapport est élevé, plus la vitesse de corrosion est grande. Un rapport compris entre 0,6 et 1 conduit généralement à la concentration critique en chlorures.

I.6.3. L'amorçage et la propagation

Selon Tuuti [TUU 82], la dégradation du béton d'enrobage et de l'armature d'acier peut être illustrée en deux étapes successives représentées par le schéma de la figure I.10.

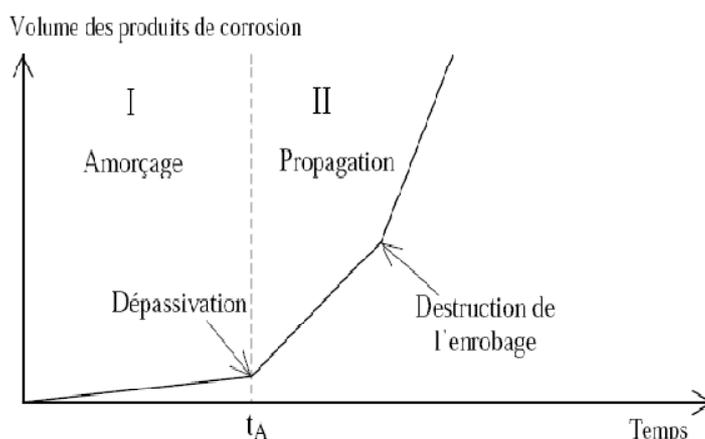


Figure I.10, Schéma de la cinétique de corrosion d'un ouvrage [TUU 82]

La première étape est la période d'amorçage ou d'incubation : l'armature d'acier est passivée initialement par les propriétés de la solution interstitielle du béton où des processus physicochimiques à l'origine de la corrosion des armatures peuvent avoir lieu à l'échelle microscopique, mais aucune dégradation n'est visible à l'échelle macroscopique d'observation. La période d'amorçage se termine par la dépassivation du métal, et initie la phase de la propagation de la rouille par le développement des réactions d'oxydation à la surface des armatures. Les produits d'oxydation vont alors affecter le béton d'enrobage et diminuer la capacité fonctionnelle de la structure. Comme la durée de la phase d'amorçage t_A est primordial pour la conservation des armatures, les bétons d'enrobage doivent être conçus pour retarder ou empêcher la dépassivation des aciers. La durée t_A dépend d'un certain nombre de paramètres comme la perméabilité du béton, l'épaisseur du béton d'enrobage et la capacité de fixations des chlorures par la pâte de ciment hydraté, etc.

I.6.4. Conséquence de la corrosion

La corrosion des barres d'acier a principalement deux effets, le premier réside dans le fait que les produits de corrosion occupent un volume beaucoup plus grand que le volume initial de l'acier. En effet, une armature oxydée peut occuper un volume jusqu'à neuf fois plus grand que le métal initial. La formation de la rouille exerce une pression interne dans le

béton, ce qui entraîne éventuellement une fissuration et un éclatement. Donc la corrosion des barres d'acier, lorsque celle-ci est amorcée dans une structure, s'amplifie avec le temps. En effet, la fissuration du béton facilite le transport des agents agressifs jusqu'au niveau de l'acier, et donc augmente la vitesse de corrosion. Le deuxième effet est observé au niveau de la section de la barre d'acier, la progression de la corrosion réduit la section effective de la barre et donc diminue la résistance mécanique de celle-ci (Figure I.11).

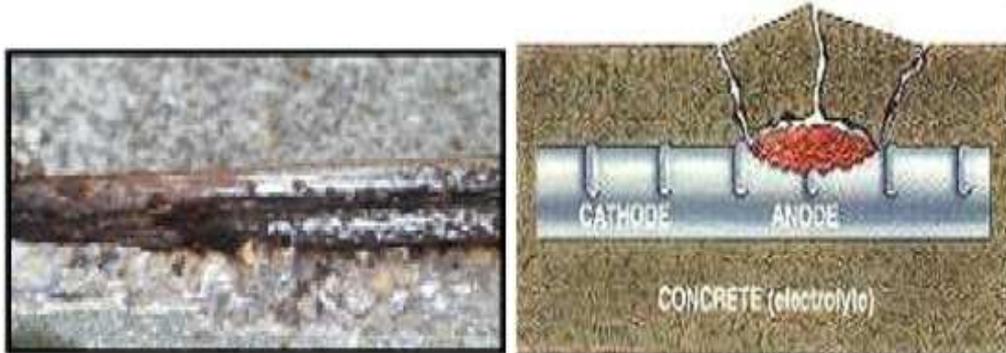


Figure I.11, Dégradation due à la corrosion des armatures [NGU 07]

I.7. LA POSITION DE LA NORME NF EN 206-1

Au courant de l'année 2004, la norme NF EN 206-1 a été publiée en France afin de remplacer l'ancienne norme expérimentale XP P 18-305, concernant la fabrication des bétons de structure. Cette norme a entraîné des modifications au niveau des critères de résistance, des contrôles à effectuer, des classes d'environnement des bétons.

En ce qui concerne les bétons de structure, trois types de production de produits béton existent : les BPE (Bétons Prêts à l'Emploi faits par les centrales à bétons), les bétons faits par une centrale sur chantier et enfin les éléments en béton préfabriqués.

La durabilité du matériau béton dans son environnement est présentée comme une préoccupation majeure de cette norme et une des raisons de son évolution. Les environnements sont redéfinis et pour chacun de ces environnements où « expositions », l'obligation de moyens et l'obligation de résultats sont présentés comme deux alternatives à l'ancienne Norme. Autrement dit, les exigences relatives aux performances du béton ne se superposent pas à celles relatives à sa composition, mais peuvent les remplacer, pour une même durabilité visée [ROZ 07].

I.7.1. Classes d'exposition

11 classes d'environnement de la norme XP P 18-305



18 classes d'exposition pour la norme NF EN 206-1

Le choix de cette classe d'exposition est important pour la durabilité du béton. Ainsi le client prescripteur est responsable de la détermination de la classe d'exposition en fonction des paramètres liés au chantier.

Les classes d'exposition à prendre en compte sont les suivantes :

- X0 : absence de risque de corrosion ou d'attaque
- XC : risque de corrosion par carbonatation (XC1/XC4)
- XD : risque de corrosion par les chlorures autres que ceux de l'eau de mer (XD1/XD3)
- XS : risque de corrosion par les chlorures de l'eau de mer (XS1/XS3)
- XF : attaque par le gel-dégel (XF1/XF4)
- XA : attaques d'origines chimiques (XA1/XA3)

I.7.2. Classes de chlorures

On répertorie quatre classes de chlorure : 0,20 ; 0,40 ; 0,65 ; 1,0. Ces taux correspondent à la teneur maximale en ions Cl^- rapportée à la masse de ciment.

La teneur en chlorures d'un béton, exprimée en pourcentage en masse d'ions chlorures rapportée à la masse de ciment, ne doit pas dépasser la valeur mentionnée dans le Tableau I.2, pour la classe sélectionnée.

Ce taux en chlorure est extrêmement important dans la durabilité du béton. En effet, les chlorures jouent un rôle catalyseur dans l'oxydation des armatures.

Tableau I.2, Classes de chlorure [NF EN 206-1 (2004)]

Classes de chlorure	Teneur maximal en ions chlorure (Cl^-) rapportées à la masse du ciment	
Cl 0,20	0,20%	Béton contenant des armatures de précontrainte en acier
Cl 0,40	0,40%	Bétons contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées
Cl 0,65	0,65%	Bétons contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées et formulés avec des ciments de type CEM III
Cl 1,0	1,0%	Bétons ne contenant ni armatures en acier ni pièces métalliques noyées

Le chlorure de calcium et les adjuvants à base de chlorures ne doivent pas être ajoutés au béton contenant une armature en acier, où une armature de précontrainte en acier, où des pièces métalliques noyées.

I.7.3. Exigences de la norme :

Les exigences relatives à cette approche sont détaillées dans la norme EN 206-1, « Valeurs limites pour la composition du béton ». Elles portent principalement sur :

- les propriétés des constituants
- le rapport maximal eau/ciment
- le dosage minimal en ciment

Les valeurs limites sont données dans l'annexe – normative – NA.F de la norme NF EN 206-1, sous forme de deux tableaux s'appliquant à certaines familles d'éléments en béton préfabriqués.

- NA.F.1, Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition,

- NA.F.2, Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton des produits en béton préfabriqués en usine en fonction de la classe d'exposition.

Le tableau de référence est donc le tableau NA.F.1, le tableau NA.F.2 s'appliquant à certaines familles d'éléments en béton préfabriqués. Les valeurs limites données prennent en compte des exigences sur la base d'une durée de vie présumée d'au moins 50 ans pour la structure, sous réserve que l'enrobage des armatures, la mise en place et la cure du béton soient conformes et adaptés.

La norme européenne différencie bien les classes d'exposition en fonction du taux de saturation du béton, qui est un paramètre majeur pour la pénétration des chlorures [ROZ 07]. Dans un béton partiellement saturé le principal mécanisme de pénétration est l'absorption, dans un béton quasi saturé, le principal mécanisme de pénétration est la diffusion.

Tableau I.3, Définition des classes d'exposition. Extraits du tableau 1 de la norme NF EN 206-1 (2004)

3. Corrosion induite par les chlorures, ayant une origine autre que marine		
Lorsque le béton contenant des armatures ou des pièces métalliques noyées est soumis au contact d'une eau ayant une origine autre que marine, contenant des chlorures, y compris des sels de déverglaçage, les différentes classes d'exposition sont classées comme suit :		
NOTE À propos des conditions d'humidité, voir aussi la section 2 de ce tableau.		
XD1	Humidité modérée	Surfaces de bétons exposées à des chlorures transportés par voie aérienne.
XD2	Humide, rarement sec	Piscines. Béton exposé à des eaux industrielles contenant des chlorures.
XD3	Alternance d'humidité et de séchage	Éléments de ponts exposés à des projections contenant des chlorures. Chaussées. Dalles de parc de stationnement de véhicules.
4. Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer		
Lorsque le béton contenant une armature ou des pièces métalliques noyées est soumis au contact des chlorures présents dans l'eau de mer ou à l'action de l'air véhiculant du sel marin, les différentes classes d'exposition sont :		
XS1	Exposé à l'air véhiculant du sel marin, mais pas en contact direct avec l'eau de mer	Structures sur ou à proximité d'une côte.
XS2	Immergé en permanence	Éléments de structures marines.
XS3	Zones de marnage, zones soumises à des projections ou à des embruns	Éléments de structures marines.
5. Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage		
Lorsque le béton est soumis à une attaque significative due à des cycles de gel/dégel alors qu'il est mouillé, les différentes classes d'exposition sont :		
XF1	Saturation modérée en eau sans agent de déverglaçage	Surfaces verticales de bétons exposées à la pluie et au gel.
XF2	Saturation modérée en eau avec agents de déverglaçage	Surfaces verticales de bétons des ouvrages routiers exposées au gel et à l'air véhiculant des agents de déverglaçage.
Désignation de la classe	Description de l'environnement	Exemples informatifs illustrant le choix des classes d'exposition
XF3	Forte saturation en eau, sans agent de déverglaçage	Surfaces horizontales de bétons exposées à la pluie et au gel.
XF4	Forte saturation en eau, avec agents de déverglaçage ou eau de mer.	Routes et tabliers de pont exposés aux agents de déverglaçage et surfaces de bétons verticales directement exposées aux projections d'agents de déverglaçage et au gel. Zones des structures marines soumises aux projections et exposées au gel.

Tableau I.4, Classes d'exposition concernées par la pénétration des chlorures. Extraits du tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206-1 (2004)

		Corrosion induite par les chlorures						Attaque gel / régel			
		Eau de mer			Chlorures autres que l'eau de mer						
		XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3 ^{a), m)}	XF1 ^{b)}	XF2 ^{b)}	XF3 ^{b), o)}	XF4 ^{b), o)}
Rapport maximal A/(A+C)	Rapport E_{eff} /liant éq maximal ^{d)}	0,55 0,50		Valeurs numériques identiques à XF1 ^{f)}	0,55	0,50	0,60	0,55	0,55	0,45	
	Classe de résistance minimale	C30/37	C35/45		C30/37	C35/45	C25/30	C25/30	C30/37	C30/37	
	Teneur mini en liant éq (kg/m ³) ^{d) e)}	330	350		330	350	280 ^{h)}	300	315	340	
	Teneur minimale en air (%)	—	—		—	—	—	4 ^{g)}	4 ^{g)}	4 ^{g)}	
	Cendres volantes	0,15	0,15		0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15 ⁱ⁾	
	Fumées de silice	0,10	0,10		0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
	Laitier moulu	0,15	0,15		0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15	
	Acclion calcaire	0,05	0,05		0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,05	
	Acclion siliceuse	0,15	0,15		0,15	0,15	0,20	0,20	0,20	0,05	
Nature du ciment	PM ^{j)}	PM ^{j)}	—	—	—	—	—	—	m)		

I.8. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre un rappel des principaux mécanismes d'hydratation des différentes phases minérales du clinker. Nous avons également abordé les natures des principaux hydrates formés ainsi leurs influence sur la structure poreuse du béton.

Tous les effets néfastes associés à la durabilité font intervenir l'écoulement d'un fluide (liquide ou gaz) où la pénétration d'une certaine espèce chimique à travers le béton. Il est donc nécessaire de prendre en considération la perméabilité et la diffusivité pour prédire la durabilité du béton.

Les chlorures peuvent être libres dans la solution interstitielle, comme on peut les trouver sous forme de nouveaux produits à base de chlorures dont le plus courant est le sel de Friedel, on dit alors que les chlorures sont liés chimiquement. Ils peuvent également être adsorbés à la surface des hydrates où intercalés entre les feuillets de C-S-H, dans ces cas on dit que les chlorures sont physiquement liés.

La corrosion des armatures d'un béton armé en environnement marin est due principalement à la pénétration des chlorures jusqu'au niveau des armatures. Une quantité suffisante de chlorures peut conduire à la destruction de la couche de passivation qui protège les aciers et donc, la propagation de la corrosion. Cette dernière induit progressivement à la formation de fissures et au décollement du béton d'enrobage.

Nous nous intéressons dans le chapitre suivant, aux différents essais et méthodes de mesure du coefficient de diffusion et de l'isotherme d'interaction. On présentera aussi une synthèse sur les études existantes portant sur l'attaque des matériaux cimentaires par les milieux agressifs, principalement les chlorures dans les milieux marins.

CHAPITRE II

OUTILS EXPERIMENTAUX ET SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS

II.1. INTRODUCTION

Le coefficient de diffusion et les interactions physico-chimiques sont deux paramètres fondamentaux pour décrire la pénétration des chlorures dans les matériaux cimentaires comme le béton. De nombreuses méthodes expérimentales ont été développées ces dernières années pour comprendre les phénomènes de transport des chlorures, mesurer le coefficient de diffusion, déterminer l'isotherme d'interaction des chlorures et prédire la durabilité potentielle d'une structure. La complexité des paramètres physico-chimiques du béton et le besoin des ingénieurs d'un outil de mesure toujours plus rapide sont à l'origine du développement de nouvelles méthodes où de l'amélioration des anciennes.

Ce chapitre consiste à présenter les différents essais utilisés pour l'évaluation du coefficient de diffusion et les interactions physico-chimiques des chlorures avec la matrice cimentaire. Aussi, une étude bibliographique présentée dans ce chapitre, a fait le point sur l'influence du rapport E/C, de la classe de résistance du ciment et de la durée de cure sur le transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires.

II.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET LES ESSAIS DISPONIBLES

II.2.1. Mesure du coefficient de diffusion

La mesure du coefficient de diffusion des chlorures au sein des matériaux cimentaires peut s'effectuer soit par essai de diffusion soit par essai de migration en appliquant un champ électrique pour accélérer la pénétration des ions. Pour ces deux méthodes le coefficient de diffusion peut être évalué en régime non stationnaire où en régime stationnaire, avec intégration où non des interactions chimiques. Deux types de coefficients de diffusion ont été ainsi définis, le coefficient de diffusion apparent D_a , et le coefficient de diffusion effectif D_e .

Les essais de diffusion où de migration sont généralement réalisés en conditions saturées et sans gradient de pression pour que seul le phénomène diffusif intervienne. La solution de saturation contient souvent de l'eau de chaux où de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de potassium (NaOH et KOH) pour limiter la modification du pH et des équilibres chimiques. De plus, les différents dispositifs de mesure utilisent des compartiments contenant, hormis les chlorures, une solution support à base de NaOH et KOH pour éviter au maximum la lixiviation des alcalins du béton.

II.2.1.1. Mesure en diffusion naturelle

Les essais de diffusion simple durent généralement plusieurs mois, ce qui limite souvent leur domaine d'application à la validation d'essais accélérés.

- **Essai de diffusion en régime stationnaire**

En 1850, Graham [GRA 1850], a entrepris des expériences sur la diffusion de solution de chlorure de sodium. Pour réaliser ses expériences, il a relié deux bouteilles contenant des solutions de sel diluées pendant quelques jours. Il était le premier à observer que le flux provoqué par diffusion est proportionnel au gradient de la concentration du sel. Quelques années plus tard (1855), Adolf Fick, a développé la loi connue aujourd'hui sous l'appellation de la première loi de Fick. Cet essai consiste à placer un échantillon de béton saturé entre deux compartiments de concentrations en chlorures différentes, le plus souvent nulle dans le compartiment aval. Sous l'effet du gradient de concentration de part et d'autre de l'éprouvette, les chlorures diffusent au travers de celle-ci de l'amont vers l'aval. Cet essai est plus communément appelé essai de diffusion. Le gradient de concentration est maintenu constant en renouvelant régulièrement les solutions dans les compartiments. Le dispositif est présenté schématiquement sur la figure II.1.

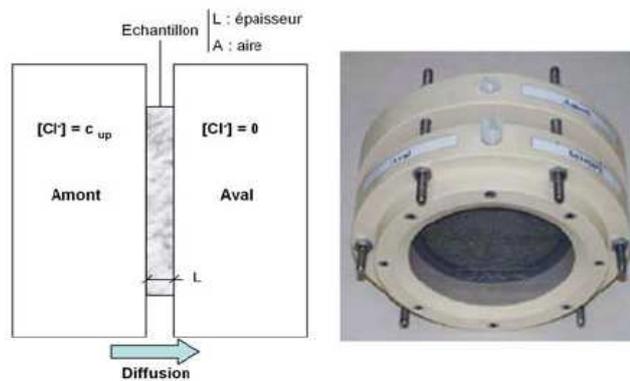


Figure II.1, Principe de la cellule de diffusion [DEB 08]

Par dosages chimiques réguliers du compartiment aval, le flux de chlorures passant au travers de l'échantillon est mesuré. La figure II.2, présente la courbe d'évolution avec le temps de la quantité cumulée de chlorures ayant pénétré dans le compartiment aval.

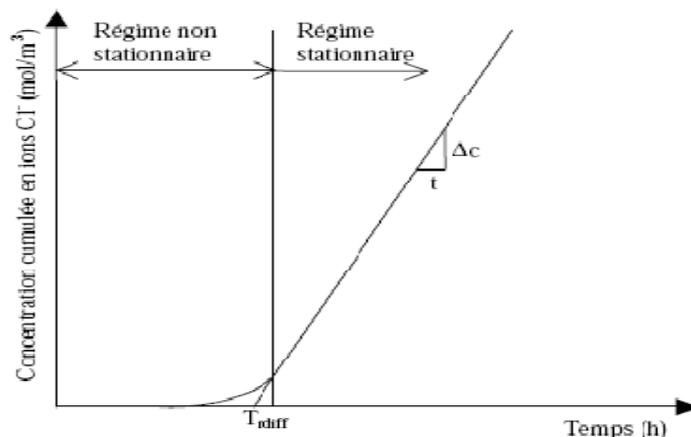


Figure II.2, Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction de temps (figure de principe) [DJE 07]

Le régime permanent apparait au bout d'un certain temps d'essai et se traduit par la partie linéaire de la courbe. Le flux constant permet de calculer le coefficient de diffusion effectif en utilisant la première loi de Fick :

$$J_e = D_e \frac{c_{up}}{L} \quad \text{Equation II.1}$$

Avec J_e le flux effectif en régime stationnaire (mol/m².s) et D_e le coefficient de diffusion effectif (m²/s).

La durée de cet essai est fonction de l'épaisseur de l'échantillon et des caractéristiques du béton comme le type de ciment, le rapport E/C, etc. Cependant, le délai d'obtention du régime permanent est très long, plus d'un an pour un échantillon de béton ordinaire de 3 cm d'épaisseur.

- **Essai de diffusion en régime transitoire où essai d'immersion**

Le principe de cet essai est le même que l'essai de diffusion. Un échantillon saturé de béton est exposé à une solution de sel où les chlorures pénètrent dans le matériau par diffusion (Figure II.3). La différence fondamentale entre les deux essais, c'est que dans le cas de l'immersion, on détermine un profil de concentration des chlorures, alors que dans le cas de diffusion, on mesure le flux des chlorures passant du compartiment amont au compartiment aval [NIL 96].

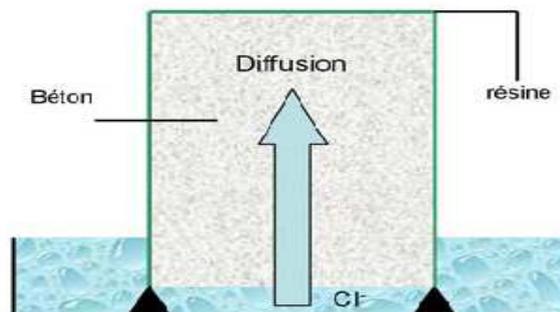


Figure II.3, Principe de l'essai d'immersion [DEB 08]

Pour effectuer cet essai, un échantillon de béton, généralement cylindrique, est rendu étanche sur toutes les surfaces sauf une des bases par laquelle la diffusion des chlorures va intervenir. Cette étanchéité est nécessaire pour assurer une pénétration unidimensionnelle des chlorures. La surface accessible est exposée à une solution salée pendant une durée déterminée. La méthode nordique NT Build 443 [NTB 95] recommande une immersion minimale de 35 jours dans une solution de chlorures de sodium à 165g/l, tandis que la procédure AASHTO T259-80 [AAS 80] prévoit une durée de 90 jours et une solution de NaCl de 30g/l.

A la fin d'exposition, le profil de concentration en chlorures est déterminé comme indiqué sur la figure II.4. De la poudre de l'échantillon est collectée à différentes profondeurs par grignotage puis les chlorures totaux sont mesurés par dosage titrimétrique de la solution contenant les chlorures solubles à l'acide [DEB 08].

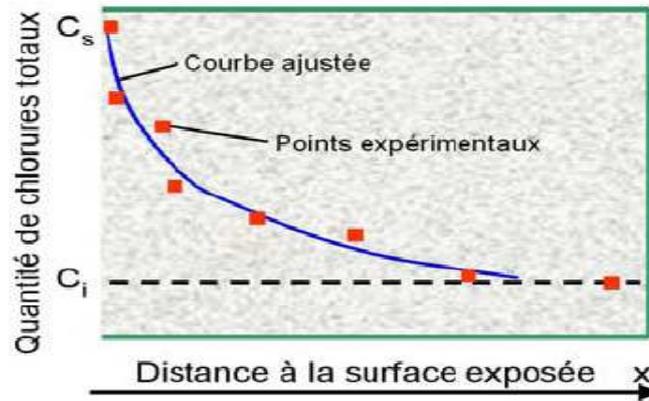


Figure II.4, Profil en chlorures dans le béton après immersion [DEB 08]

A partir de ce profil, la solution analytique de la seconde loi de Fick en milieu semi infini est ajustée au profil expérimental ou trois paramètres de calage sont nécessaires dont le coefficient de diffusion recherché :

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

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

Le coefficient de diffusion mesuré n'est donc pas le même que dans l'essai de diffusion précédent, où il s'agissait du coefficient de diffusion effectif D_e , puisqu'il prend en compte non seulement la microstructure du béton mais aussi la capacité de fixation des chlorures. L'avantage principal de cet essai est d'être une bonne simulation des conditions d'exposition réelles avec une durée d'essai acceptable. Cependant, la procédure d'obtention du profil en chlorures par grignotage et dosages chimiques est très longue et fastidieuse.

II.2.1.2. Mesure sous champ électrique

Pour accélérer le transport des chlorures, l'essai de migration a été développé. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel dans la cellule de diffusion des chlorures, afin d'accélérer leur transport à travers le matériau. Il existe deux types d'essais :

- **Essai de migration en régime stationnaire**

Un coefficient de diffusion effectif D_e peut être obtenu par un essai de migration en régime stationnaire sous l'effet d'une différence de potentiel électrique. Il existe de nombreux modes opératoires. Cependant le principe (Figure II.5) et la justification théorique restent identiques.

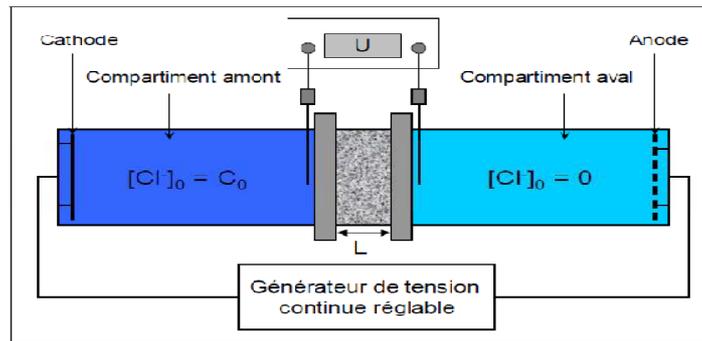


Figure II.5, Schéma de principe des essais de migration

Le principe de cet essai est identique à celui de la cellule de diffusion avec en plus la mise en place des électrodes fixées sur les deux faces de l'échantillon et reliées à un générateur de tension. Une éprouvette de béton saturée est placée entre deux conteneurs avec deux solutions différentes. Le conteneur attaché à la cathode contient une solution de chlorure de sodium, hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium. Le conteneur attaché à l'anode contient la même solution sauf les chlorures de sodium. La mesure de taux de chlorures est effectuée quand la concentration de chlorures dans le béton est stable.

Le générateur de tension est réglé le plus souvent dans ce type d'essai afin d'obtenir un champ électrique de l'ordre de 12V. Cette valeur reste suffisante pour obtenir une bonne accélération du mouvement des chlorures mais n'est pas trop élevée afin d'éviter une augmentation excessive de la température et l'apparition de perturbations au niveau des électrodes, notamment la formation d'hypochlorite [PRI 99].

L'exploitation se fait là aussi en régime stationnaire comme pour l'essai de diffusion. Par dosage régulier du compartiment aval, la quantité de chlorures ayant traversée l'échantillon est calculée. Les résultats obtenus sont du même type que ceux de la figure II.2, l'échelle de temps étant beaucoup plus courte puisque le régime devient permanent au bout de quelques jours.

Dès que ce régime est atteint, c'est-à-dire que le flux devient constant par rapport au temps, le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de la relation de Nernst-Planck. En écartant le terme diffusif (l'application d'une différence de potentiel suffisamment importante, supérieure à 10V permet de négliger le terme relatif à la diffusion par rapport aux flux dû au champ électrique) [AND 93], et en considérant que le potentiel électrique local n'est dû qu'à la différence de potentiel appliquée à l'éprouvette, le coefficient de diffusion flux de chlorures s'écrit :

$$J_e = D_e \frac{C_0 F E}{R T L} \quad \text{Equation II.3}$$

Où, J_e est le flux effectif en régime stationnaire mesuré dans le compartiment aval ($\text{mol/m}^2.\text{s}$), D_e le coefficient de diffusion effectif (m^2/s), C_0 la concentration en chlorure en amont (mol/m^3), F la constante de Faraday (96480 J/V.mol), T la température (K), E la différence de potentiel entre les deux surfaces de l'éprouvette (V), et L son épaisseur (m).

• **Essai de migration en régime transitoire**

Cet essai a pour but la détermination de la profondeur de pénétration des chlorures pendant l'état de transition. Le premier essai de migration à l'état non stable est appelé « Rapid chloride permeability test » (AASHTOT277-93) [AAS 93]. Cette méthode est utilisée principalement aux USA.

D'autres essais de migration en régime transitoire ont été développés par Tang Luping [TAN 92, TAN 96] et par des chercheurs du LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), à Toulouse qui permettent de déterminer un coefficient de diffusion [TRU 00]. L'essai exposé ici a été développé par Tang et Nilsson [TAN 92] et fait l'objet de la norme NT Build 492 [NTBuild 492, 1999]. Un champ électrique a été appliqué à travers l'éprouvette comme dans l'essai de migration en régime permanent, mais l'équipement utilisé et la façon d'obtenir le coefficient de migration est fondamentalement différent. Les détails de la cellule de migration utilisée pour cet essai sont présentés sur la figure II.6.

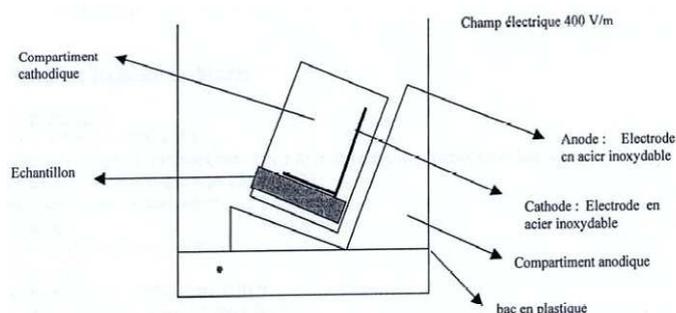


Figure II.6, Schéma de principe de la méthode NT Build 492 [NTBuild492, 1999]

A la fin de l'essai, l'éprouvette est rompue par fendage et la profondeur de pénétration des chlorures, notée x_d , est mesurée par pulvérisation d'un révélateur, le nitrate d'argent. La figure II.7, présente le calcul de x_d , moyenne de 7 mesures x_{di} , après pulvérisation de l'AgNO₃.

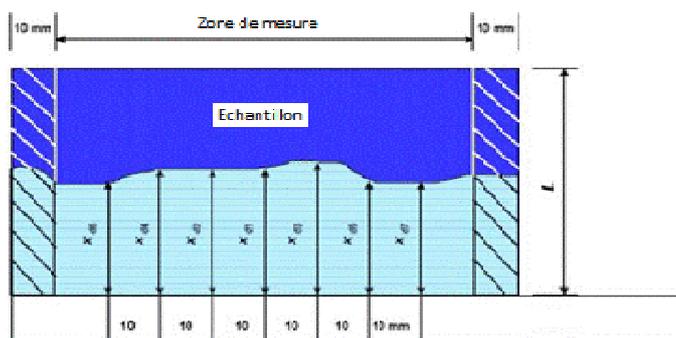


Figure II.7, Mesure du front d'avancement des chlorures [NTBuild492, 1999]

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

$$D_{nssm} = \frac{RTL}{Z_{Cl} \cdot FE} \left(\frac{x_d - \alpha x_d^{0.5}}{t} \right) \quad \text{Equation II.4}$$

Où, D_{nssm} est le coefficient de diffusion apparent (m^2/s), E est la tension appliquée dans l'échantillon (V), L l'épaisseur de béton (m), t durée d'essai, x_d la profondeur de pénétration mesurée, Z_{Cl} la valence des ions chlorures, R la constante du gaz parfait ($8.314 J/mol.K$), F la constante de Faraday ($96480 J/V.mol$), T la température (K), α est une constante de l'essai.

II.2.2. Méthodes de détermination des isothermes d'interactions

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir les isothermes d'interactions, on site :

- La méthode d'extraction de solution interstitielle.
- Les essais d'interactions sur poudre.

II.2.2.1. La méthode d'extraction de solution interstitielle

Le principe de cette méthode est d'introduire des ions chlorures dans l'échantillon à tester soit lors de la confection des échantillons par l'eau de gâchage, soit par mise en contact de l'échantillon avec une solution chlorée pendant un laps de temps donné.

- La concentration en ions libres dans la solution interstitielle est obtenue par pressage d'un petit volume d'échantillon.
- La teneur en ions totaux est obtenue en effectuant l'attaque à l'acide nitrique à chaud de l'échantillon.

Cette méthode est limitée à des échantillons dont l'état de saturation est très important et dont le rapport E/C est élevé [DJE 07].

II.2.2.2. Les essais d'interaction sur poudre

Cette méthode proposée par L. TANG et L.O NILSSON [TAN 93] est une méthode alternative pour déterminer les chlorures fixés. Ce procédé consiste à immerger des échantillons en poudres de dimension entre 0.25 et 2 mm dans une solution de chlorures jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dans la solution externe. La quantité de chlorures fixés est donc déduite de la diminution de concentration en chlorures de la solution externe.

$$C_b = \frac{35.453 V (C_0 - C_f)}{M} \quad \text{Equation II.5}$$

Où, C_b : est la quantité de chlorures fixés
 C_0 : la concentration initiale de chlorures de la solution
 C_f : la concentration d'équilibre de la solution
 V : le volume de solution
 M : la masse sèche d'échantillon

II.3. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS

II.3.1. Influence du rapport E/C

De nombreuses études conduites sur des matériaux cimentaires, ont confirmé que la porosité est directement liée au rapport E/C en raison de son influence sur la structure du réseau de pores capillaires, et par conséquent le E/C exerce une très grande influence sur la perméabilité, sur la diffusivité et notamment sur le coefficient de diffusion.

Avec des échantillons de béton de ciment Portland et de ciment avec des substitutions d'une quantité de ciment Portland par des cendres volantes et des laitiers, R. FREY et al. [FRE 94] ont effectué des essais sur la diffusion des chlorures sur des échantillons in-situ, immergés 5 ans à la température moyenne de 20 °C.

Les résultats montrent que le coefficient de diffusion effectif des chlorures diminue avec des substitutions de ciment Portland par des additions minérales; ce coefficient diminue avec la proportion des composants alumineux, et augmente avec le rapport E/C (Figure II.8, Figure II.9).

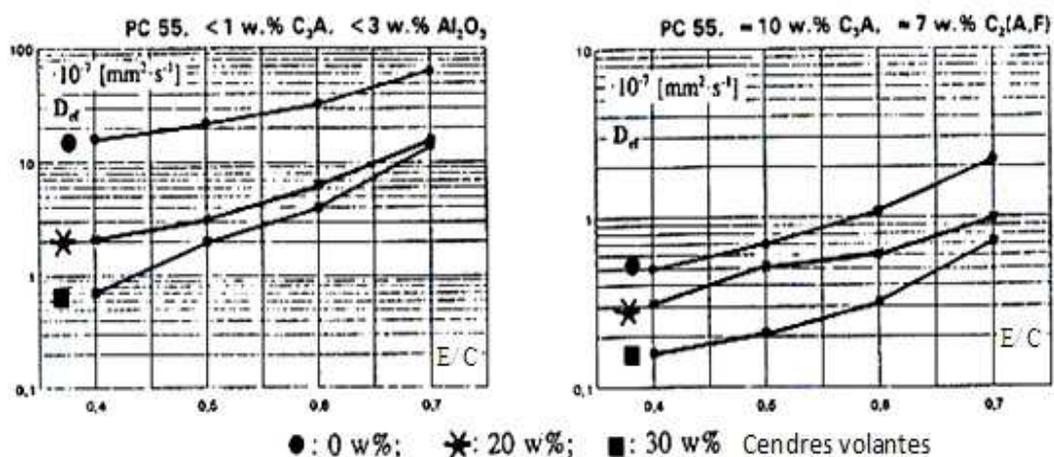


Figure II.8, Variation du coefficient de diffusion des chlorures en fonction du pourcentage de cendres volantes et d'aluminium, de E/C [FRE 94]

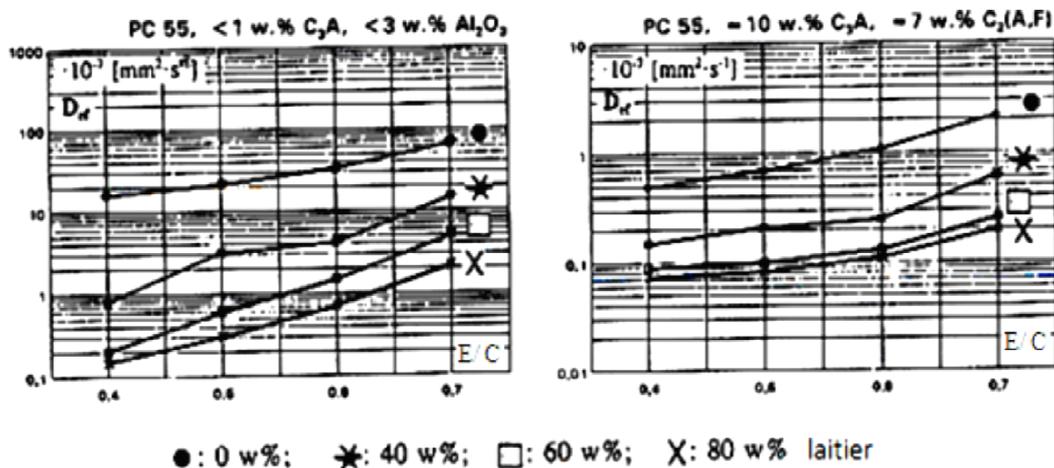


Figure II.9, Variation du coefficient de diffusion des chlorures suivant le pourcentage de laitier et d'aluminium, de E/C [FRE 94]

Des coefficients de diffusion des chlorures ont été mesurés sous champ électrique en régime transitoire par [TAN 97], sur 39 formulations de béton, à base d'un CEMI avec différents rapports E/C.

On constate d'après ce résultat que le coefficient de diffusion diminue avec la diminution du rapport E/C pour l'ensemble des bétons étudiés (Figure II.10).

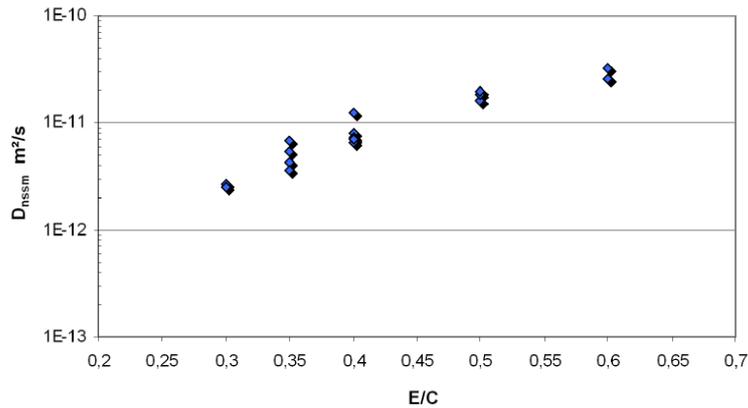


Figure II.10, Evolution du coefficient de diffusion apparent en migration en fonction du rapport E/C pour un béton de ciment CEM I [TAN 97]

Dans un autre travail, trois types de béton ont été choisis par [DJE 07] pour étudier l'influence de leur composition sur l'endommagement et sur les paramètres de transfert, un béton ordinaire : BO, un béton de haute performance : M75 et un béton haute performance contenant des fumées de silice : M75FS

Le BO est un béton de rapport E/C de 0,49. Les deux BHP (M75 et M75FS) ont respectivement un rapport E/C = 0,32 et 0,38. Le coefficient de diffusion aux ions chlorés D_e est déterminé à partir de la pente de chaque courbe (Figure II.11). D'après ce résultat le flux des ions chlorés est plus important pour le BO que pour le M75 et le M75FS ce qui est dû selon [DJE 07] à la porosité plus élevée du BO (rapport E/C plus élevé) par rapport aux BHP. De nombreux auteurs ont montré que la distribution de la taille des pores au sein des bétons est un paramètre influant à l'égard des phénomènes diffusifs. D'après [ROY 86] la diffusion aux ions chlorés peut être directement corrélée à la porosité des matériaux testés.

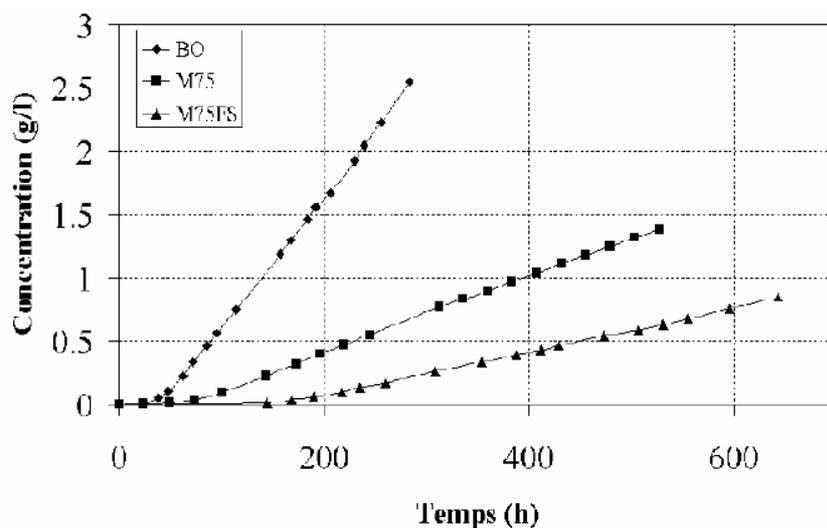


Figure II.11, Evolution de la concentration des ions chlorés en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton BO, M75 et M75FS [DJE 07]

C.L. PAGE et *al.* [PAG 81] ont analysé l'influence de la température sur la diffusion des chlorures dans les pâtes de ciments Portland pour plusieurs rapports E/C. On constate d'après ces résultats, que le coefficient de diffusion effectif augmente avec la température d'essai et augmente aussi avec l'augmentation du rapport E/C (Tableau II.1).

Tableau II.1, Influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif des chlorures [PAG 81]

Température	$D_{eff} \times 10^{13} \text{ m}^2/\text{s}$		
	E/C = 0,4	E/C = 0,5	E/C = 0,6
7 °C	11,03	20,7	51,9
14,5 °C	12,7	23,6	84,6
25 °C	26,0	44,7	123,5
35 °C	44,7	94,8	165,2
44 °C	84	183,6	318,2

D'autres études ont confirmé ces résultats, [DHI 93] a constaté que le coefficient de diffusion augmente d'autant plus vite que le rapport E/C est élevé. L'influence de ce rapport est particulièrement importante pour les E/C compris entre 0.5 et 0.7 [DHI 93] (Figure II.12).

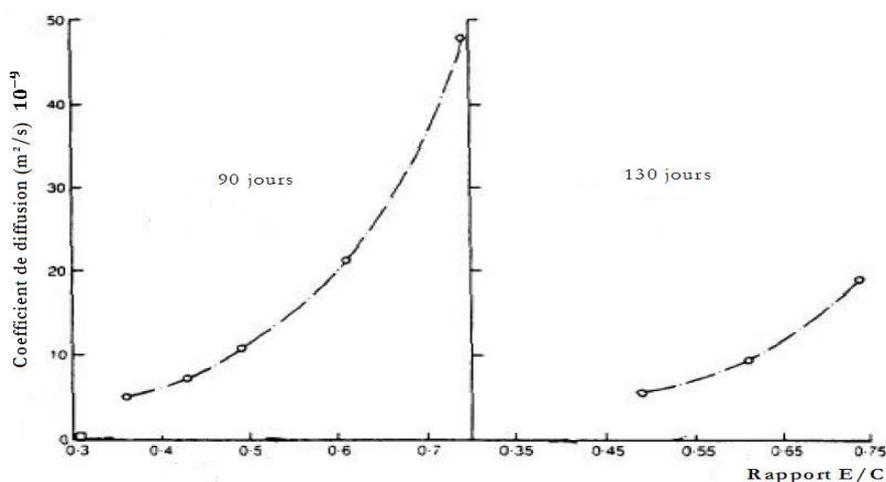


Figure II.12, Influence du E/C et du mûrissement sur la coefficient de diffusion des ions chlorures [DHI 93]

II.3.2. Influence du type de ciment

D'après la littérature, selon les résultats des recherches de C. GALLE [GAL 01] et C. PERLOT [PER 05] sur la porosité des matériaux cimentaires, la distribution porosimétrique moyenne des matériaux à base de ciment portland est principalement centrée vers les pores de grandes tailles (pores capillaires), tandis que pour les matériaux à base des ciments composés, la distribution porosimétrique moyenne est décalée vers les pores de petites tailles (pores des hydrates). Le transport des chlorures a principalement lieu dans les pores

capillaires [PER 05]. Donc, la nature et le type de ciment exerce une grande influence sur la diffusion des chlorures dans les matériaux cimentaires.

C.L. PAGE et al. [PAG 81] ont effectué des essais de diffusion naturelle avec deux compartiments de solution saturée d'eau de chaux et un ajout de sel NaCl à 1 mol/l à l'amont afin d'étudier l'influence de la nature du liant sur la diffusion des chlorures. La composition chimique des constituants utilisés est présentée dans le Tableau II.2.

Tableau II.2, Composition chimique des constituants [PAG 81]

Ciment	Compositions (%)				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
<i>Portland ordinaire CEM I</i>	63	20,3	7,1	2,7	3,3
<i>Haute résistance aux sulfates SRPC</i>	64	20,2	4,1	5,3	2,6
<i>Laitiers</i>	42,37	33,3	10,77	0,33	-
<i>Cendres volantes</i>	2,9	46,6	24	9,5	0,9

Le tableau II.3, montre les résultats des coefficients de diffusion obtenus.

Tableau II.3, Coefficients de diffusion effectifs des chlorures dans les pâtes E/C = 0,5 à 25°C [PAG 81]

Type du liant	D _e (10 ⁻¹³ m ² /s)
<i>CEM I / 65 % laitiers</i>	4,1
<i>CEM I / 30 % cendres volantes</i>	14,7
<i>CEM I</i>	44,7
<i>SRPC</i>	100

Ces résultats mettent en évidence que les pâtes contenant des laitiers où des cendres volantes possèdent un coefficient de diffusion plus faible que les autres, ceci pouvant provenir de la modification de la structure poreuse de ces pâtes par formation des C-S-H en créant une microstructure beaucoup plus fine [PAG 81].

D.A. THOMAS et al. [THO 98] ont travaillé sur des bétons avec et sans ajout (laitier et cendres volantes) afin de mettre en évidence les avantages des additions minérales. Après une cure de 28 jours, les bétons sont placés dans l'eau de mer. Les composants des bétons sont présentés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4, Proportion des composants dans 1 m³ de béton [THO 98]

Béton à base de	Composants (kg/m ³ de béton)		
	<i>Ciment Portland</i>	<i>Cendres volantes</i>	<i>Laitier</i>
<i>Ciment Portland</i>	288	0	0
<i>Ciment Portland + Cendres volantes</i>	227	98	0
<i>Ciment Portland + Laitier</i>	110	0	255

Ces auteurs ont constaté que le coefficient de diffusion apparent des bétons avec ajout du laitier et des cendres volantes est inférieur à celui trouvé dans le béton avec le ciment Portland correspondant (Tableau II.5).

Tableau II.5, Coefficient de diffusion apparent des bétons avec et sans additions [THO 98]

Béton à base de	Coefficient de diffusion apparent (10 ⁻¹² m ² /s)					
	<i>6 mois</i>	<i>1 ans</i>	<i>2 ans</i>	<i>3 ans</i>	<i>6 ans</i>	<i>8 ans</i>
<i>Ciment Portland</i>	9,5	3,0	7,6	5,6	10	8,7
<i>Ciment Portland + Cendres volantes</i>	4,3	2,0	1,9	1,1	0,81	0,59
<i>Ciment Portland + Laitier</i>	7,5	2,9	1,9	0,99	1,0	0,63

Cette diminution due selon [THO 98] à la présence d'une quantité des C-S-H plus grande dans les ciments avec ajout du laitier et des cendres volantes, la réaction pouzzolanique engendre la formation d'une quantité plus importante de C-S-H, qui comble une partie de la porosité capillaire et conduit à une diminution du coefficient de diffusion.

Les résultats expérimentaux exposés par [TOU 09] mettent en évidence que le BHP a une microstructure particulièrement dense, il présente une porosité faible. Ces caractéristiques sont le résultat notamment d'un faible rapport E/C et de l'incorporation de la fumée de silice. Ce béton présente une durabilité élevée et en particulier une très bonne résistance aux agents agressifs d'origine externe tels que les chlorures (Figure II.13).

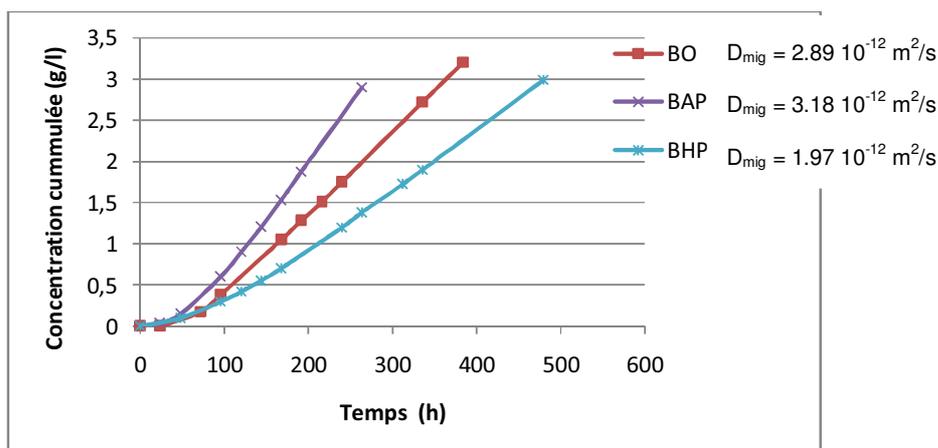


Figure II.13, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps dans le compartiment aval pour trois types de béton [TOU 09]

Les chlorures se présentent dans les matériaux cimentaires sous deux formes : en solution interstitielle (chlorures libres) et liée (chlorures fixés). Les chlorures se fixent dans le béton de deux façons : physiquement, adsorbés sur les parois solides dans les pores, où chimiquement par réaction avec certains composés du ciment. Dans une recherche sur la fixation des chlorures, R. LUO et *al.* [LUO 03] ont réalisé des essais pour confirmer les avantages des laitiers et l'influence des sulfates sur la fixation des chlorures. Les mortiers et les pâtes sont préparés à partir de ciment Portland (C) et de laitiers (G) avec un ajout de sulfate de calcium $CaSO_4$ (CS) et de sulfate de sodium Na_2SO_4 (NS), le sel (NaCl) étant introduit dans la solution suivant la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON. Le rapport E/C est de 0,4 pour des pâtes et de 0,6 pour des mortiers. Les matériaux sont conservés à température ambiante. Les compositions des liants sont présentées dans le tableau II.6 :

Tableau II.6, Compositions principales du liant [LUO 03]

Type de liant	Compositions (%)				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3
<i>Ciment Portland</i>	21,87	4,91	5,40	66,02	2,23
<i>Laitier</i>	31,75	13,84	3,79	40,40	0

La solution interstitielle est extraite et analysée pour déterminer les chlorures fixés. Les résultats montrent une augmentation des chlorures fixés lors du remplacement d'une partie du ciment Portland par des laitiers (Tableau II.7). Selon [LUO 03], une augmentation des composants C_3A et/ou C_4AF du liant conduit à une augmentation de chlorures fixés chimiquement, une augmentation de la quantité des C-S-H et une plus grande surface spécifique des pores conduit à une augmentation de la fixation physique.

Tableau II.7, Influence des laitiers et des sulfates sur la fixation des chlorures [LUO 03]

Code	Rapport L:E:S	liant (%)	C_{b1} (mg/g)	C_{b2} (mg/g)	C_{b3} (mg/g)
P11	1:0.4	C(100)	2.627	1.618	1.009
P12	1:0.4	C(30)+G(70)	3.758	2.921	0.837
P13	1:0.4	C(30)+G(65)+CS(5)	2.787	2.013	0.774
P14	1:0.4	C(30)+G(65)+NS	1.156	0.587	0.569
M11	1:0.63	C(100)	3.344	1.097	2.253
M12	1:0.63	C(30)+G(70)	7.270	3.732	3.538
M13	1:0.63	C(30)+G(65)+CS(5)	5.331	1.916	3.415
M14	1:0.63	C(30)+G(65)+NS	2.784	1.024	1.760

P11, P12, P13 et P14 désigne pâte OPC, pâte GGBS, pâte GGBS avec 5% de $CaSO_4$ et pâte GGBS avec Na_2SO_4 . M11, M12, M13 et M14 désigne mortier OPC, mortier GGBS, mortier GGBS avec 5% de $CaSO_4$ et mortier GGBS avec Na_2SO_4 , dont la quantité du SO_4^{2-} est la même pour $CaSO_4$. C, G, CS et NS désigne OPC, GGBS, $CaSO_4$ et $NaSO_4$. C_{b1} , C_{b2} et C_{b3} désigne chlorures liés totaux, chlorures chimiquement liés et chlorures liés physiquement. L, E et S désigne liant, eau et sable.

O.M. JENSEN et al. [JEN 00] ont mené des travaux sur l'influence de la composition du ciment et de la température d'exposition sur la fixation des chlorures dans des pâtes de ciments de E/C = 0,5. Les pâtes ont été fabriquées avec un ciment blanc (WPC) où un ciment à prise rapide (RPC) auquel a été ajouté l'un des constituants suivants C_3A , C_3S , C_2S où fumée de silice. Les essais ont été effectués suivant la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93]. Les compositions de Bogue des liants sont présentées sur le Tableau II.8,

Tableau II.8, Composition de Bogue des ciments [JEN 00]

Type du liant	Pourcentage des compositions (%)			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Ciment blanc (WPC)	66,1	21,2	4,3	1,1
Ciment Portland à prise rapide (RPC)	52,5	21,7	6,0	10,3

Les échantillons ont subi une cure à 20 °C avant d'être exposés à une solution de NaCl de 0,51 mol/l dans un essai d'isotherme d'interaction.

Pour toutes les températures d'essais, selon [JEN 00], les pâtes coulées avec 80 % de ciment blanc et 20 % de C_3A fixent plus de chlorures que les autres (100 % ciment blanc WPC ; 80 % ciment blanc WPC et 20 % C_2S ; 80 % ciment blanc WPC et 20 % C_3S ; 100 %

ciment blanc ajouté 10 % de fumée silice en masse; 100 % ciment à prise rapide RPC) (Figure II.14). La quantité de C_3A dans le ciment conditionne la fixation chimique des chlorures, une quantité plus grande favorise cette fixation [JEN 00].

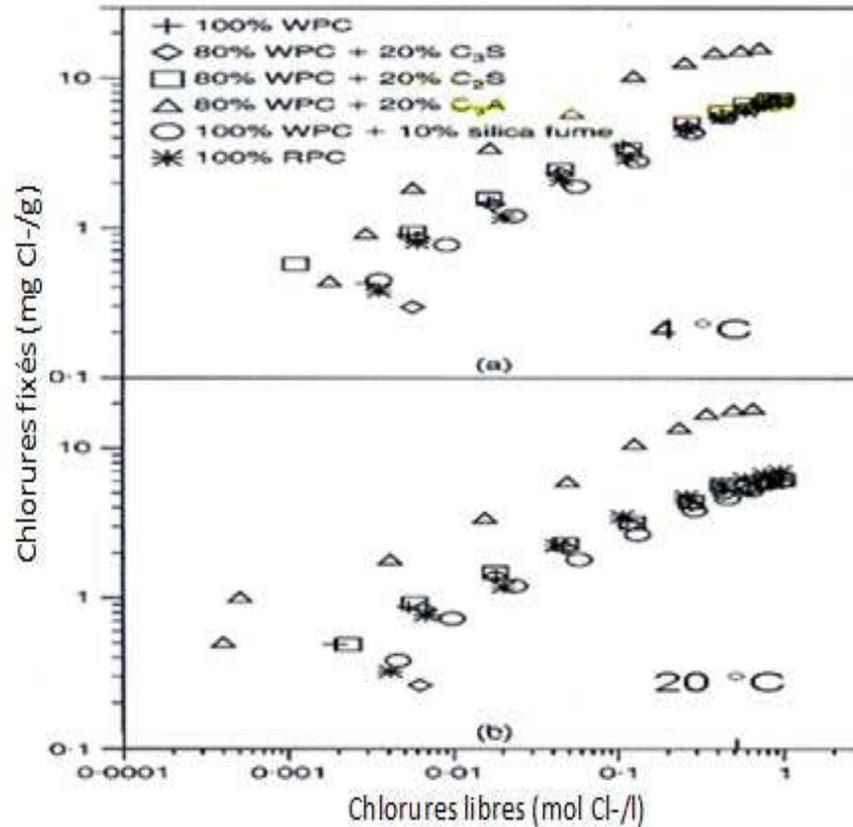


Figure II.14, Fixation des chlorures sur des pâtes à 4 et 20 °C; 0,51 mol/l de Cl^- [JEN 00]

Pour comparer la capacité de fixation des chlorures dans les mortiers CEM I et CEM V, [NGU 06] a effectué des essais d'isotherme d'interaction selon la méthode de L. TANG et L.O NILSSON [TAN 93],[TAN 96].

D'après les résultats de ce travail (Figure II.15), la quantité de chlorures fixés dans les mortiers de CEM V n'est guère plus importante que celle des mortiers CEM I. Ceci s'explique selon [NGU 06] par l'existence à la fois de deux facteurs qui influent sur la fixation des chlorures : la taille, la surface offerte des pores et la nature des hydrates, ce qui caractérise la fixation physique et le pourcentage de C_3A et C_4AF , pour la fixation chimique. Or, dans les CEM V, les pores sont plus petits, l'accès y est plus difficile, la fixation physique des chlorures est alors limitée, tandis qu'avec un pourcentage de C_3A et C_4AF plus grands, la fixation chimique est favorisée. Dans le cas des CEM I, c'est le contraire. Il y a donc, une compétition entre deux types de fixation (chimique, physique) des chlorures. Ce qui pourrait conduire à une quantité de chlorures fixés plus où moins similaires dans les matériaux CEM I et CEM V utilisés [NGU 06].

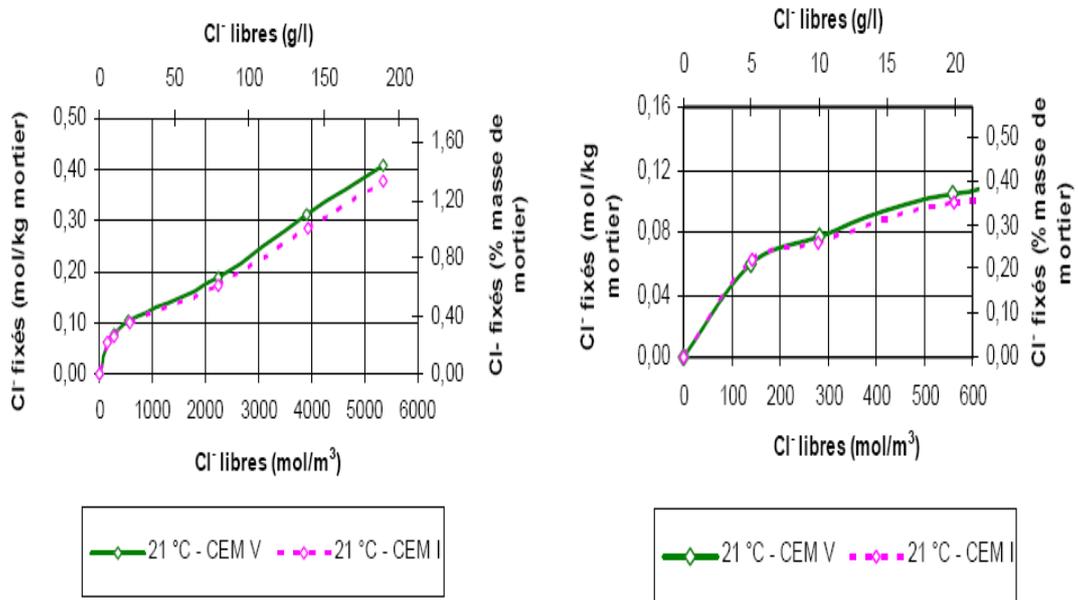


Figure II.15, Comparaison de la fixation des Cl⁻ dans les mortiers CEM I et CEM V [NGU 06]

II.3.3. Influence de la durée de cure

Selon la littérature, la durée de cure influence fortement la perméabilité à l'air, à l'eau (Figure II.16) et (Figure II.17) et la diffusivité du béton. Une période de cure humide plus longue améliore significativement la qualité du béton.

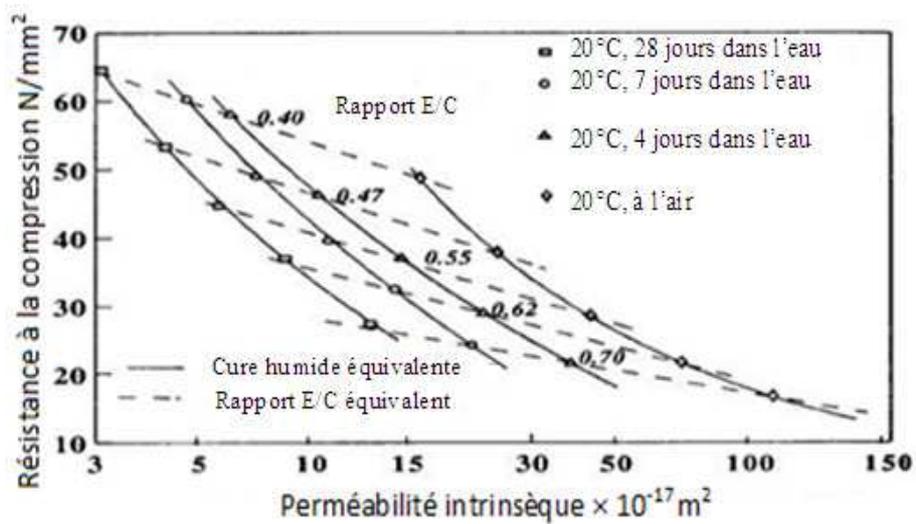


Figure II.16, Influence du type de mûrissement sur la perméabilité à l'air du béton. [DHI 89]

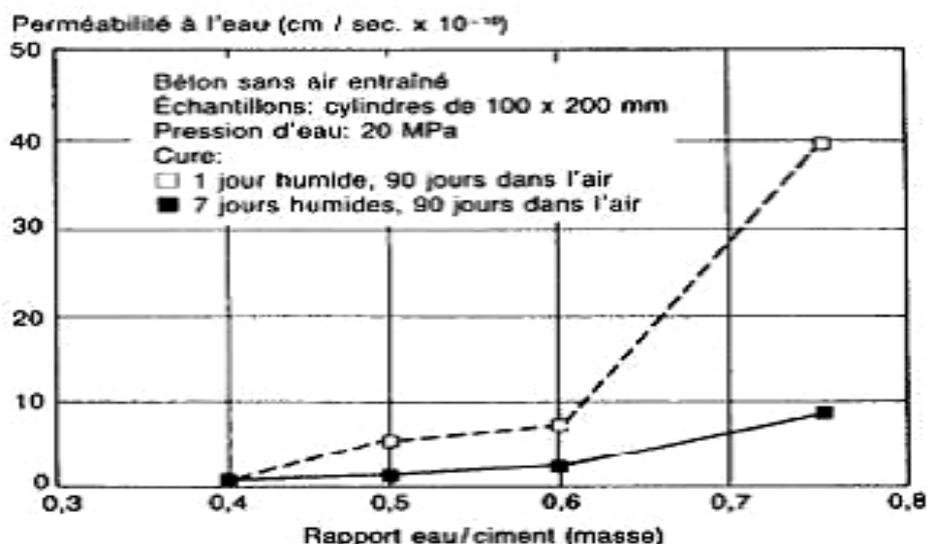


Figure II.17, Relation entre la perméabilité à l'eau, le rapport E/C et la durée de la cure initiale [WHI 88]

[MER 05] (Figure II.18), confirme les résultats de [DHI 93] (Figure II.12) et de [THO 98] (Tableau II.5) concernant l'influence de la durée de cure sur le coefficient de diffusion. Il a effectué des essais sur trois bétons (BO, BHP et BHPZ) afin d'estimer la résistance à la pénétration des ions chlores, en mesurant la charge totale qui passe au travers d'une éprouvette de béton 100x50 mm maintenue sous une tension électrique de 60V pendant 6 heures au moyen d'électrodes en acier inoxydable entre les deux cellules des deux compartiments. L'une des faces de l'éprouvette est au contact d'une solution NaCl dosé à 30g/l (cathode), et l'autre face est au contact d'une solution de NaOH 0,3N (anode). La surface cylindrique des éprouvettes est imprégnée d'une couche de résine époxydique.

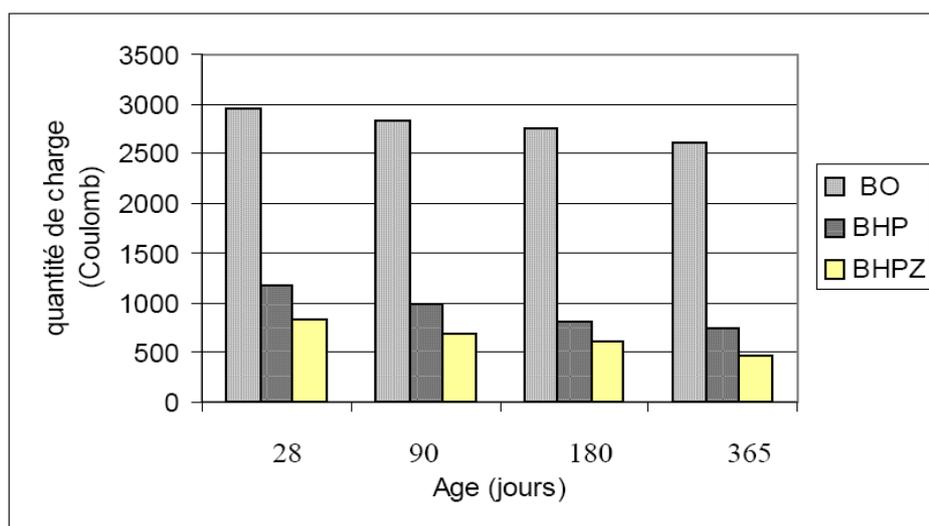


Figure II.18, Quantité de charge dans les éprouvettes de béton conservées dans le milieu potable [MER 05]

Ces résultats montrent que la diffusion des chlorures diminue avec l'augmentation de la durée de cure pour l'ensemble des bétons testés. Selon plusieurs auteurs [MER 05], DHI 93], [THO 98], cela est due à l'influence de la durée de cure sur le degré d'hydratation : une cure humide plus longue permet en effet une hydratation plus complète du béton, donc une diminution de la porosité et de la perméabilité, et une amélioration des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires.

II.4. CONCLUSION

L'étude du mécanisme de diffusion conduit à définir deux types de coefficients : le coefficient de diffusion effectif, souvent noté D_e , et le coefficient de diffusion apparent, D_a . Ce dernier, déterminé en régime transitoire, tient compte la fixation physique et chimique des chlorures par la matrice cimentaire, alors que le premier, déterminé en régime permanent, n'en tient pas compte. De plus, les essais de migration ont été développés afin d'accélérer le transport des ions à travers le matériau. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel dans la cellule de diffusion des chlorures.

Le rapport E/C, en raison de son influence sur la structure du réseau de pores capillaires, exerce une grande influence sur la diffusion du béton. La plupart des auteurs s'accordent sur une augmentation du coefficient de diffusion avec l'augmentation de E/C.

Les résultats de la littérature montrent que les matériaux cimentaires contenant des additions tel que les laitiers et les cendres volantes en général, présentent une distribution porosimétrique centrée vers des pores plus petits, qui conduit à une diminution du coefficient de diffusion et à une pénétration des chlorures moindre, alors que ces matériaux ont une porosité totale plus élevée que ceux à base de ciment portland.

En ce qui concerne l'influence de la nature du liant sur la fixation des chlorures, La plupart des auteurs s'accordent sur une augmentation de la fixation des chlorures avec la présence des additions minérales. Les C-S-H ayant une grande surface spécifique, contribuent à la fixation physique des chlorures par adsorption [NGU 06]. Le pourcentage de C_3A et C_4AF peut être un facteur important qui influe sur la fixation chimique des chlorures : le C_3A réagit avec les chlorures pour produire en général le sel de Friedel; le C_4AF réagit avec les chlorures en donnant un chloro-ferrite, analogue au sel de Friedel [FRE 94] [HUS 95].

Au niveau de l'influence de la durée de cure, la plupart des recherches concluent à une diminution du coefficient de diffusion en maintenant plus longtemps le béton dans des conditions de cure favorables. Une bonne cure donne au béton de surface une meilleure compacité et une perméabilité réduite, qui sont censées conférer aux bétons ayant subi une cure favorable, une meilleure résistance aux agressions, en empêchant la pénétration des ions où des gaz [ROZ 07].

CHAPITRE III

PROGRAMME EXPERIMENTAL ET MATERIAUX UTILISES

III.1. INTRODUCTION

Ainsi que nous l'avons indiqué en introduction générale, nous nous intéressons à l'influence du rapport E/C sur la diffusivité des bétons ordinaires. Or la diffusion des chlorures dans les matériaux cimentaires dépend de deux paramètres fondamentaux :

- Le coefficient de diffusion qui régit le déplacement physique des ions dans la solution interstitielle.
- Les interactions physico-chimiques qui se créent entre les ions chlorures et la matrice cimentaire.

Dans cette optique, nous avons mené les deux principaux essais suivants :

- Essai de l'isotherme d'interaction : afin de déterminer la quantité de chlorures fixés,
- Essai de Migration en régime stationnaire : en vue de déterminer le coefficient de diffusion.

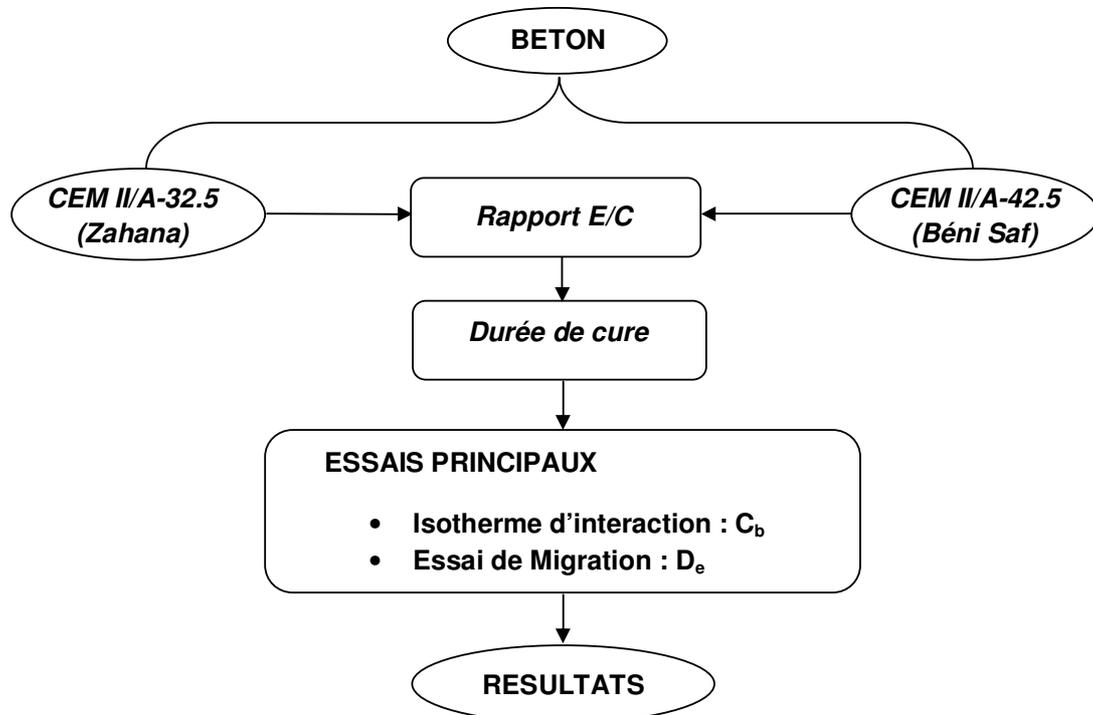


Figure III.1, Plan expérimental

En plus des essais principaux, d'autres essais ont été menés pour mesurer les caractéristiques mécaniques et physiques des bétons utilisés, à savoir : la masse volumique apparente, la porosité accessible à l'eau et la résistance à la compression à 28 jours.

Nous présentons dans ce chapitre le programme expérimental, les différentes caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude, ainsi que, les résultats des essais complémentaires.

III.2. PROGRAMME EXPERIMENTAL

La figure III.2, présente le programme des expériences : essai de l'isotherme d'interaction et essai de migration en régime stationnaire, avec les paramètres principaux :

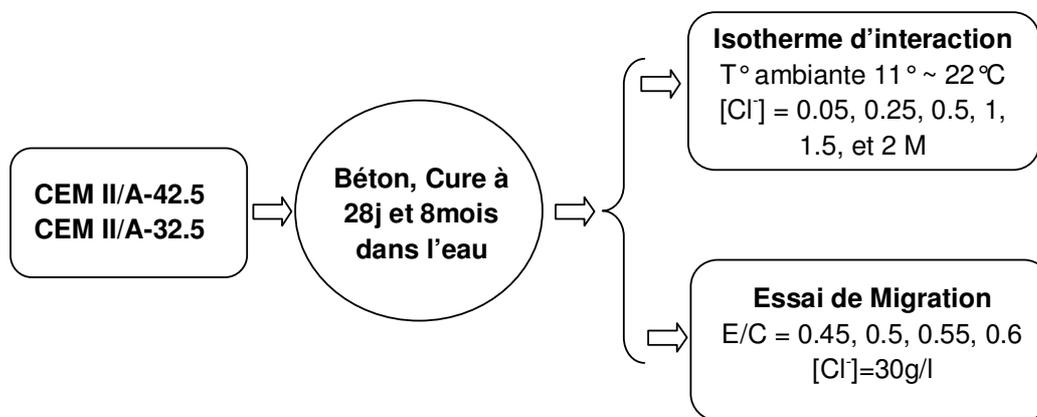


Figure III.2, Paramètres principaux des essais

III.2.1. Essai de migration en régime permanent

Le coefficient de diffusion des ions peut-être déterminé par des essais basés sur la diffusion pure ; mais ces types d'essais demandent beaucoup de temps (plus d'un an). L'essai de migration en régime permanent est une méthode accélérée qui permet de mesurer rapidement le coefficient de diffusion des ions chlorures à travers un matériau cimentaire grâce à un champ électrique.

La variation de la quantité de chlorures quittant le compartiment cathodique en fonction du temps est mesurée et la pente de la droite de cette variation avec le temps permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif D_e .

III.2.1.1. Préparation des échantillons

Les éprouvettes cylindriques des bétons ($D = 11$ cm, $H = 22$ cm) ont été sciées en tranches de $5 \pm 0,2$ cm d'épaisseur (épaisseur de béton d'enrobage recommandée pour les ouvrages exposés au milieu marin) ; leurs faces circulaires ont été rectifiées pour assurer la planéité des surfaces (Figure III.3).

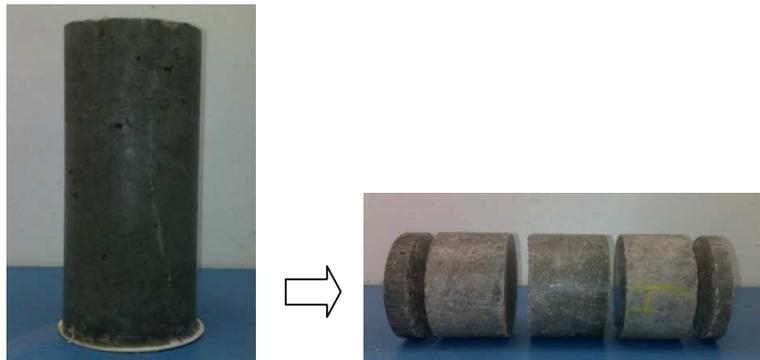


Figure III.3, Préparation des échantillons de l'essai de migration

Ces tranches sciées ont été saturées dans des dessiccateurs sous vide à l'aide de la solution support constituée de [NaOH] à 1g/l, de [KOH] à 4,65 g/l et d'eau déminéralisée (cette solution support a été choisie pour simuler une solution interstitielle typique dans un matériau cimentaire afin de limiter la modification du pH et des équilibres chimiques) [SCH 93]. La saturation est effectuée selon la procédure AFPC-AFREM [AFP 97] (Figure III.4) :

- On place les éprouvettes dans un dessiccateur sous vide, hermétiquement fermé (préalablement rincé à l'eau déminéralisée) avec une pompe afin de maintenir une dépression de 25 mbars pendant au moins 4 heures.
- On introduit une solution constituée d'eau déminéralisée avec une concentration de [NaOH] à 1g/l, de [KOH] à 4,65 g/l de telle sorte qu'après 15 minutes les éprouvettes soient immergées complètement sous environ 20 mm de solution. On connecte à nouveau le dessiccateur à la pompe à vide. Cette pression réduite est maintenue pendant $20h \pm 1h$ à 21 ± 2 °C.



Figure III.4, Saturation des échantillons

III.2.1.2. Préparation des solutions

La solution à l'amont est constituée de [NaOH] à 1g/l, de [KOH] à 4,65 g/l et de sel NaCl à une concentration de 30 g/l (la concentration en chlorures amont est choisie de telle manière qu'elle soit proche à celle de l'eau de la mer méditerranée), celle à l'aval n'est constituée que de [NaOH] à 1 g/l et de [KOH] à 4,65 g/l (ce type de solution est choisi pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton afin de limiter les effets de lixiviation).

III.2.1.3. Mise en place

Pour réaliser les essais de diffusion sur des éprouvettes en béton, on a utilisé la cellule de migration de notre laboratoire (Figure III.5). C'est une cellule similaire à celle qui a été réalisée au laboratoire de l'IUT Saint Nazaire de l'université de Nantes et légèrement modifiée par rapport à la cellule réalisée par le laboratoire central des ponts et chaussées de Paris [BAR 94]. En fait le principe est le même, sauf que les compartiments de la cellule ont un volume plus grand.

Une tension est appliquée entre les deux compartiments par l'intermédiaire d'un générateur de courant à tension continue, de sorte à créer un champ électrique de 12V, et à « forcer » les ions Cl^- à migrer. L'ordre de grandeur choisi (12V) est fréquemment adopté dans la littérature ([AND 93], [ARS 99], [PRI 99], [DJE 07]). Cette valeur reste suffisante pour obtenir une bonne accélération du mouvement des chlorures mais n'est pas trop élevée afin d'éviter une augmentation excessive de la température et l'apparition de perturbations au niveau des électrodes, notamment la formation d'hypochlorite [PRI 99].



Figure III.5, Cellule de Migration (Laboratoire de l'université de Tlemcen)

Afin de maintenir les 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 la valeur nominale de la concentration est tolérée. La fréquence de renouvellement du compartiment aval est d'une fois par jour.

La durée de l'essai dépend du type du béton testé. Le temps maximal étant de 15 jours.

III.2.1.4. Prélèvement

A chaque échéance, trois prélèvements sont effectués lors de la vidange quotidienne du compartiment aval. La solution prélevée est pesée pour déterminer son volume exact en ayant la masse volumique.

Les prélèvements sont introduits dans des flacons fermés et stockés avant dosage.

III.2.1.5. Titration de la solution

La détermination des concentrations en chlorures est effectuée par dosage manuel en utilisant le nitrate d'argent (AgNO_3). Le matériel utilisé pour ces titrations se compose d'une

burette de 50 ml, un bécher de 100 ml, une balance analytique permettant de peser à 0.0001g près et une microburette graduée au 1/100^{ème} de ml.

○ Préparation des solutions

Une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0.05 M, préparée en séchant, au minimum pendant 1h, environ 10g de nitrate d'argent à une température de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$; laisser refroidir dans un dessiccateur et peser (8.4935g) de nitrate d'argent sec, dissoudre dans l'eau déminéralisée et diluer à 1L. Conserver la solution dans une bouteille en verre brun et mettre à l'abri d'une exposition prolongée à la lumière du jour. [EN 1744-1, 1998]

La solution de chromate de potassium (K_2CrO_4), préparée en dissolvant 10g de chromate de potassium dans 100 ml d'eau déminéralisée. [EN 1744-1, 1998]

○ Titration

A l'issu du prélèvement effectué de la solution chlorurée en Cl^- préalablement de couleur incolore et de concentration molaire C_{Cl^-} , (exprimée en mmol/l) on note son volume V_{pCl^-} (exprimé en ml), on ajoute 3 à 4 gouttes de solution de chromate neutre de potassium de couleur jaunâtre servant d'indicateur de fin de réaction.

Pour doser notre solution, on commence à ajouter progressivement la solution de nitrate d'argent de couleur incolore contenant Ag^+ de concentration molaire C_{Ag} (exprimée en mmol/l). Le dosage se termine lorsque la solution à titrer, vire vers une couleur rouge brique (point d'équivalence), on note alors le volume V_{eq} ajouté (exprimé en ml). (Figure III.6).



Avant le dosage



Solution + K_2CrO_4



A l'équivalence



Figure III.6, Titration des solutions

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

$$C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag} \cdot V_{eq}}{V_{pCl^-}} \cdot 100 \quad (\text{mmol}) \quad \text{Equation III.1}$$

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

Où encore :

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

Avec :

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

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

Vu que la réalisation des dosages en chlorures par la méthode de titration manuelle peut mettre en évidence des incertitudes de mesure d'autant plus grandes que les solutions à doser étaient concentrées et les volumes prélevés petits, trois prélèvements au moins sont effectués. Le résultat de prélèvement de la solution est obtenu en effectuant la moyenne des résultats de chacun des dosages.

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

III.2.1.6. Calcul du coefficient de diffusion

La diffusion des ions chlorures dans le béton est en régime stationnaire lorsque la vitesse de déplacement des ions chlorures devienne constante. Le coefficient de diffusion obtenu en régime permanent est calculé à partir de l'équation (III.3) :

$$D_e = \left(\frac{RTL}{zFEC_0} \right) J \quad \text{Equation III.3}$$

Avec :

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

z : valence de l'ion chlore égale à 1,

E : champs électrique mesuré ($12 \pm 1 \text{V}$),

L : épaisseur de l'échantillon ($0.048 \pm 0.002 \text{ m}$),

C_0 : la concentration du compartiment amont (mol/m^3),

D_e : le coefficient de diffusion de l'espèce ionique (m^2/s),

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

R : la constante du gaz parfait ($8.314 \text{J/mol} \cdot \text{K}$),

T : la température thermodynamique ($293.15 \pm 2 \text{ K}$).

Le flux des ions chlorures est calculé à partir de l'équation III.4 :

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

Avec :

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

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

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

III.2.2. Essai d'isotherme d'interaction

III.2.2.1. Principe

La méthode proposée par L. TANG et L.O NILSSON [TAN 93], [TAN 96] est une méthode simple pour la détermination des chlorures fixés. Ce procédé consiste à immerger des échantillons en poudres de dimension entre 0.25 et 2 mm dans une solution de chlorures jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dans la solution externe. La quantité de chlorures fixés est donc déduite de la diminution de concentration en chlorures de la solution externe. C'est la méthode que nous avons choisie (Figure III.7).

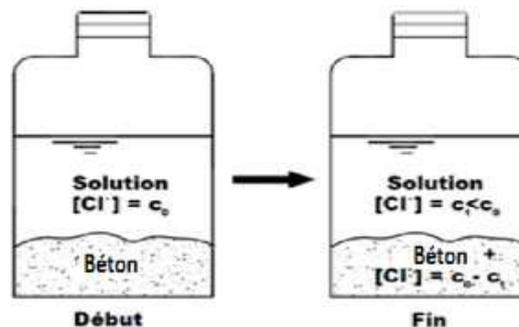


Figure III.7, Schéma de l'essai d'isotherme [NGU 06]

Cet essai est effectué sur des poudres de béton dans une température ambiante varie entre 11 et 22 °C, avec des concentrations initiales en chlorures $[Cl^-]$ de : 0.05 M, 0.25 M, 0.5 M, 1M, 1.5 M et 2 M.

III.2.2.2. Préparation des matériaux

Les éprouvettes cylindriques ($D = 11 \text{ cm}$, $H = 22 \text{ cm}$) ont été sciées en tranches de 5 cm d'épaisseur. La zone centrale des tranches a été prélevée pour obtenir des morceaux avec des dimensions de 3 cm au maximum. Les échantillons ont ensuite été passés au concasseur en diminuant au fur et à mesure la dimension des grains (Figure III.8). Les grains ne doivent pas être trop gros afin de réduire le temps d'expérimentation. Le tamisage a été effectué dans l'eau, la dimension des grains de poudres est comprise entre 0,25 et 2 mm, on n'a pas pris la partie inférieure à 0,25 mm afin d'éviter des suspensions dans la solution prélevée (formées par des poudres plus fines). Les broyats sont ensuite séchés à l'étuve à 40 °C jusqu'à stabilisation de la masse.

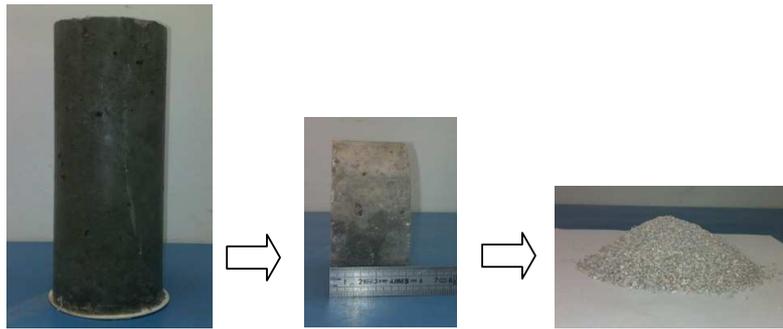


Figure III.8, Préparation des poudres de l'essai d'isotherme

Les poudres homogénéisées sont alors divisées en échantillons de 50 g dans des flacons plastiques de 250 ml étiquetés et pesés.

III.2.2.3. Préparation des solutions

La solution support préalablement préparée contient 1g/l de NaOH et 4.65g/l de KOH dans de l'eau distillée (pour limiter la modification du pH et des équilibres chimiques). Le sel NaCl a été ajouté ensuite dans la solution support pour obtenir les concentrations en Cl^- désirées : 1.775, 8.87, 17.75, 35.5, 53.25 et 71 g/l (gamme couvrant les concentrations en chlorures en milieu marin et dans les sels de déverglaçage).

Chaque flacon contenait 200 ml de solution et 50 g de poudres de béton.

III.2.2.4. Mise en place

Les essais ont été soigneusement effectués afin d'éviter l'évaporation d'eau. Les couvercles des flacons ont été bien fermés afin d'assurer l'étanchéité (Figure III.9). La masse totale des flacons a été vérifiée régulièrement pour surveiller une éventuelle perte de masse.

On doit éviter le plus possible la présence de suspension dans les prélèvements en assurant un état statique pour la solution dans les flacons.



Figure III.9, Mise en place de l'essai d'isotherme d'interaction

III.2.2.5. 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 des chlorures fixés. On effectue leur dosage par précipitation à l'aide d'une solution de nitrate d'argent. La mesure est faite par titration manuelle.

La masse d'ions chlorures fixés C_b par unité de masse solide de matériau est donnée par l'équation III.5 [TAN 93] :

$$C_b = \frac{35.453 V (C_0 - C_f)}{M} \quad \text{Equation III.5}$$

Avec: C_0 : la concentration initiale en chlorures de la solution d'immersion (mol/l),
 C_f : la concentration obtenue à l'équilibre (mol/l),
 V : le volume de solution (l),
 M : la masse sèche de l'échantillon (g).

III.3. MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISTIQUES

III.3.1. Matériaux d'étude

III.3.1.1. constituants

Rappelons que le but de notre recherche n'est pas de formuler des bétons résistants à des environnements marins ; mais d'étudier l'influence de certains paramètres sur la diffusion des chlorures dans les bétons ordinaires. Il s'agit de bétons, à base de ciments composés de classes de résistance différentes.

- **Ciments**

Dans cette étude, les ciments retenus pour la composition des bétons sont : un CEM II/A-42.5 (Béni Saf) et un CEM II/A-32.5 (Zahana). Ce choix se justifie par le fait que ces deux ciments sont les plus utilisés dans la construction dans la région de Tlemcen.

La composition chimique, les composants minéralogiques de ces deux ciments ainsi que leurs caractéristiques physiques sont représentés dans les tableaux III.1 et III.2 :

Tableau III.1, Composition chimique et composants minéraux des ciments utilisés

Composants (%)	CEM II/A-42.5 (Béni Saf)	CEM II/A-32.5 (Zahana)
Clinker	minimum 80%	80 à 94%
Pouzzolane naturelle	15±5%	6 à 20%
Gypse	≤5%	≤5%
Composition chimique(%)	CEM II/A-42.5 (Béni Saf)	CEM II/A-32.5 (Zahana)
SiO ₂	27.95	17.81
Al ₂ O ₃	5.43	5.39
Fe ₂ O ₃	3.05	3.50
CaO	56.37	62.02
SO ₃	2.53	3.83
MgO	0.71	1.84
K ₂ O	0.43	0.94
PAF	3.11	1.8
Insolubles	9.11	4.52
Composants minéralogiques(%)	CEM II/A-42.5 (Béni Saf)	CEM II/A-32.5 (Zahana)
C ₃ S	66.89	62.14
C ₂ S	6.91	4.21
C ₃ A	2.23	8.36
C ₄ AF	15.27	10.64

La quantité de silice dans un ciment est très importante, le SiO₂ et le CaO se combinent pour former les silicates tricalciques et bicalciques (C₃S, C₂S), et l'hydratation de ces derniers conduit à la formation de gel de C-S-H, la porosité de béton se remplit progressivement de C-S-H. Cette quantité de silice dans le ciment de Béni Saf est légèrement importante que celle dans le ciment de Zahana.

Les composants minéralogiques du ciment influencent fortement la qualité du ciment produit et modifie la rhéologie, les résistances initiales, la porosité et aussi la durabilité des matériaux cimentaires. Aussi, la quantité des aluminates, et notamment les C₃A favorise la fixation chimique des chlorures. Le C₃A réagit avec les chlorures pour produire en général le sel de Friedel [FRE 94]. Cette quantité est légèrement grande dans le ciment de Zahana.

Tableau III.2, Caractéristiques physiques des ciments utilisés

Caractéristiques	CEM II/A-42.5 (Béni Saf)	CEM II/A-32.5 (Zahana)
Masse volumique apparente (Kg/m ³)	976.0	1001.3
Masse volumique absolue (Kg/m ³)	3071.2	3122.1
Surface spécifique (SSB) (cm ² /g)	3598.13	3458.0

La surface spécifique du ciment influence principalement la porosité et les résistances mécaniques des matériaux cimentaires. Plus la surface spécifique du ciment est grande plus la qualité du béton est élevée.

Aussi une surface spécifique plus grande accélère la réaction pouzzolanique pour former d'autres cristaux supplémentaires de C-S-H [MAM 08].

- **Granulats**

Les granulats utilisés pour la composition du béton, sont obtenus par concassage des roches de la carrière de l'ENG (Sidi-Abdelli) sis à Tlemcen. Ce choix est dicté par le fait que c'est une grande carrière qui approvisionne principalement la région. Les propriétés physiques sont consignées sur le tableau III.3.

Tableau III.3, Granulométrie et masses volumiques des granulats utilisés [BOU 10]

Granulométrie (mm)	M _v app (g/cm ³)	M _v abs (g/cm ³)
Sable 0/3	1.43	2.5
Gravier 1 3/8	1.35	2.59
Gravier 2 8/16	1.42	2.59
Gravier 3 16/25	1.37	2.56

Ces granulats ont donnés des masses volumiques (apparente et absolue) qui répondent aux spécifications de la norme NF EN 12620. La masse volumique apparente est comprise entre 1300 kg/m³ et 1600 kg/m³ et la masse volumique absolue est nettement plus élevée et est comprise entre 2500 kg/m³ et 2700 kg/m³.

- **Eau**

L'eau de gâchage est une eau potable fournie au laboratoire de génie civil, distribuée par le réseau du service public de la Daira de Chetouane appartenant à la ville de Tlemcen. L'analyse chimique de cette eau a été réalisée au laboratoire de l'Algérienne des eaux. Les

résultats sont présentés dans le Tableau III.4. Ils répondent aux prescriptions de la norme [NF P 18-303].

Tableau III.4, Composition de l'eau de gâchage (mg/l) [BOU 10]

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₃	NO ₃	PH	T (°C)
74.4	49	40	5	95	170	300	42.3	7.5	17.1

III.3.1.2. Formulation des Bétons

Dans le cadre de cette recherche, l'ensemble des bétons étudiés, ont été formulés selon la méthode de Dreux-Gorisse par [BOU 10]. Ces bétons sont largement étudiés par notre laboratoire E.O.L.E pour lesquels de nombreuses données expérimentales sont disponibles, le détail de cette formulation est représenté dans le tableau III.5 :

Tableau III.5, Composition du béton [BOU 10]

Constituant	Composition du Béton ordinaire (Kg/m ³)
Sable 0/3	660
Gravier 3/8	144
Gravier 8/16	432
Gravier 16/25	533
Ciment	350
Eau	En fonction du rapport E/C

III.3.1.3. Fabrication et cure des bétons

Les bétons ont été fabriqués au Laboratoire de Structures (faculté de Technologie de l'université de Tlemcen). Après un malaxage à sec durant 1 minute et un malaxage avec de l'eau durant 2 minutes, les bétons ont été coulés dans des cylindres en PVC ayant les dimensions : hauteur 22 cm et diamètre 11 cm pour les essais de diffusion et la porosité accessible à l'eau. Des éprouvettes cylindriques de dimensions 16*32 cm ont également été confectionnées pour des essais de résistance à 28 jours. Les éprouvettes ont été démoulées après 24 heures de conservation, ensuite conservées dans l'eau jusqu'au début des essais, suivant la norme [NF P 18-404] et aux recommandations de l'AFPC-AFREM, 1997 [AFP 97].

III.3.2. Les caractéristiques des matériaux durcis

III.3.2.1. Résistance mécanique à 28 jours

Après une cure de 28 jours dans l'eau, les éprouvettes de béton 16*32 cm ont été écrasées pour déterminer la résistance à la compression suivant la norme EN 196-1. Les résultats des essais de résistance sont présentés dans le tableau III.6. Ces résultats sont la moyenne de trois écrasements.

Tableau III.6, Résistance à la compression à 28j des bétons

E/C	CEM II/A-42.5 (Béni Saf) (MPa)	CEM II/A-32.5 (Zahana) (MPa)
0.45	38.4	34.2
0.50	35.9	31.5
0.55	29.5	25.8
0.60	25.8	21.5

III.3.2.2. Porosité accessible à l'eau et masse volumique sèche des bétons

Parmi les méthodes usitées pour la détermination de la porosité accessible à l'eau, celle de la pesée hydrostatique, est une mesure simple et pratique à utiliser pour une large variété de matériaux.

Cette méthode a été réalisée selon le mode opératoire recommandé par l'AFPC-AFREM, 1997 [AFP 97]. L'essai comprend les étapes suivantes : saturation en eau sous vide, pesée hydrostatique et étuvage à 105 °C jusqu'à la stabilisation de la masse (lorsque deux pesées consécutives espacées de 24 heures ne diffèrent pas de plus de 0,05 %).

La masse volumique apparente sèche et la porosité accessible à l'eau sont calculées à partir des deux équations III.6 et III.7 :

$$P = \frac{(M_{air} - M_{sec})}{(M_{air} - M_{eau})} \quad \text{Equation III.6}$$

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{V_{app}} \quad \text{Equation III.7}$$

Les valeurs de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente sèche sont représentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7, Porosité accessible à l'eau et M_v apparente des bétons

Béton	Caractéristique	E/C=0.45	E/C=0.50	E/C=0.55	E/C=0.60
CEM II/A-42.5	Porosité (%)	13.9	14.3	15.1	15.9
	M_v (Kg/m ³)	2440	2430	2380	2340
CEM II/A-32.5	Porosité (%)	14.4	14.9	15.6	16.5
	M_v (Kg/m ³)	2432	2396	2358	2315

La figure III.10 représente la variation de la résistance à la compression par rapport à la porosité ouverte,

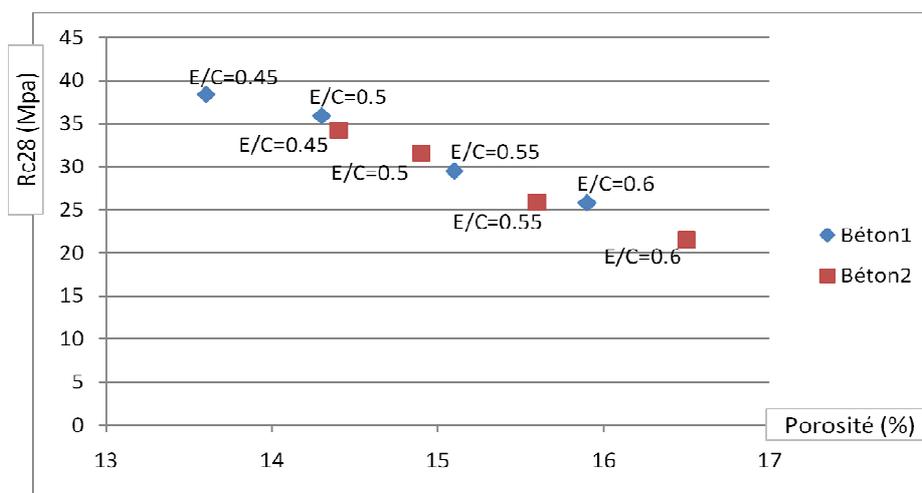


Figure III.10, Corrélation porosité accessible à l'eau et résistance à la compression à 28 jours

Avec :

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

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

On peut constater à partir de la figure III.10, que la résistance mécanique des bétons à base de CEM II/A-32.5 (Zahana) est plus faible que celle à base CEM II/A-42.5 (Béni Saf) pour le même rapport E/C, et que la porosité accessible à l'eau des bétons à base de CEM II/A-32.5 est plus grande que celle à base des CEM II/A-42.5. Ceci est dû à la classe de résistance du ciment, plus la finesse de mouture du ciment augmente, plus les réactions d'hydratation sont plus rapides et plus complètes. La consommation rapide des grains de ciment lors de l'hydratation, génère des produits d'hydratation (gel C-S-H et la portlandite) en quantités importantes dès les premières heures pour remplir les pores dans la matrice. De plus, la quantité de silice (SiO_2) dans le ciment de BéniSaf est plus grande que celle du ciment de Zahana, sachant que le SiO_2 favorise la formation des C-S-H.

Aussi, la perte des résistances mécaniques à la compression est relativement forte avec l'augmentation du rapport E/C (Figure III 10). Le rapport E/C exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydraté car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension dans l'eau de gâchage. Plus le E/C est faible, plus la porosité accessible à l'eau diminue et la résistance à la compression augmente.

III.4. CONCLUSION

Cette étude expérimentale a permis de suivre l'évolution de la porosité accessible à l'eau des bétons utilisés ainsi que les résistances mécaniques en vue de comprendre l'influence du rapport E/C sur le développement microstructural du béton.

L'importance du rapport E/C et de la composition minéralogique du ciment sur l'évolution de la porosité et les propriétés mécaniques lors du phénomène d'hydratation a été mise en évidence. Plus le rapport E/C est important, plus, initialement, les grains de ciment sont éloignés les uns des autres. Les espaces à combler entre les grains de ciment sont plus grands et il y a plus de chance d'avoir un grand vide ne pouvant pas être complètement rempli par les hydrates. La formation de gel de C-S-H et la dissolution de la portlandite entraîne une diminution de la porosité et par conséquent une évolution importante de la résistance à la compression.

Les essais de migration et de l'isotherme d'interaction nous conduisent à mieux comprendre l'effet du rapport E/C et du type de ciment utilisés sur la microstructure et la diffusivité des bétons.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. INTRODUCTION

Les travaux expérimentaux menés ont été élaborés dans le but d'observer et d'évaluer l'effet du rapport E/C sur la diffusivité des bétons exposés à des milieux marins. Dans ce programme, on tient compte du coefficient de diffusion et des isothermes d'interaction des chlorures dans la matrice cimentaire.

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les paramètres des essais effectués et l'analyse des résultats obtenus dans le cadre de ce travail expérimental.

IV.2. ESSAI DE MIGRATION

IV.2.1. Paramètres de l'essai

Pour chaque rapport E/C et type de ciment, l'essai de migration est effectué à une température ambiante d'environ 21 °C.

Les paramètres de cet essai sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV.1, Paramètres de l'essai de migration

Béton	CEM II/A-42.5	CEM II/A-32.5
Age	01 mois et 8 mois	01 mois
E/C	0.45, 0.5, 0.55 et 0.6	
Volume de la solution dans la cathode	1.82 litres	
Température d'essai	Température ambiante (≈ 21 °C)	
Diamètre d'échantillon	≈ 11 cm	
Epaisseur d'échantillon	≈ 5 cm	
Solution à la cathode	[NaCl] =30 g/l, [NaOH] = 1 g/l, [KOH] = 4,65 g/l et eau déminéralisée	
Solution à l'anode	[NaOH] = 1 g/l, [KOH] = 4,65 g/l, et eau déminéralisée	
Champs électrique	≈ 12 V	
Méthode de saturation des échantillons	Sous vide, dans un dessiccateur, avec une solution de [NaOH] = 1 g/l, [KOH] = 4,65 g/l et eau déminéralisée	

IV.2.2. Résultats et interprétation

Le régime permanent est atteint lorsque le flux de chlorures est constant dans le temps. Sur les Figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4, nous présentons les résultats obtenus pour les bétons testés.

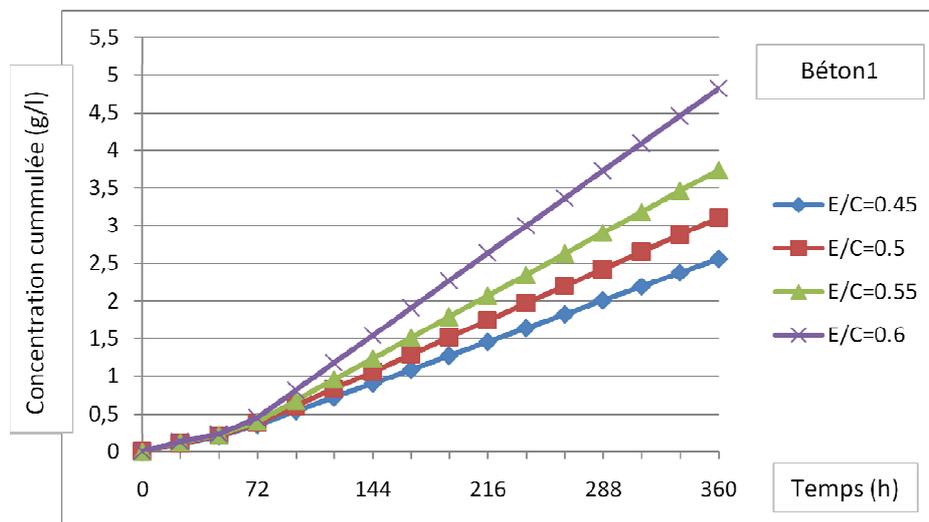


Figure IV.1, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps (Béton1)

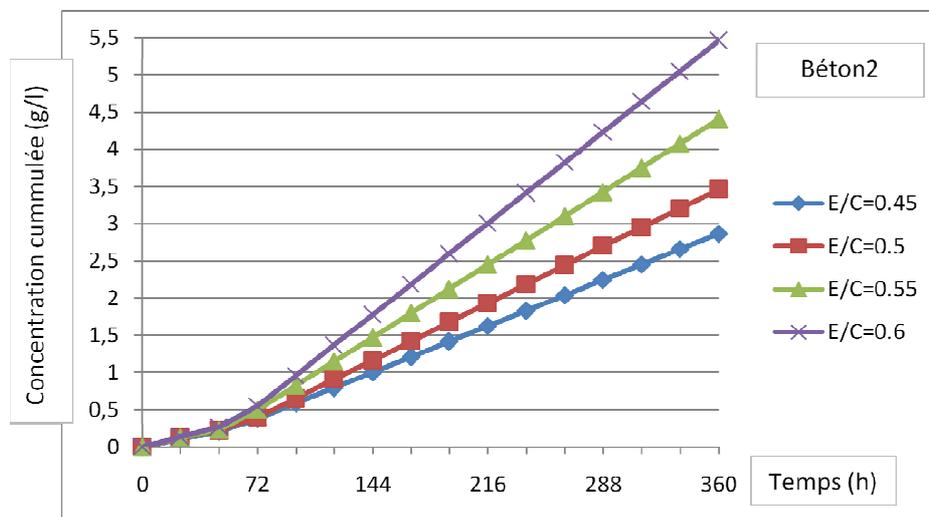


Figure IV.2, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps (béton2)

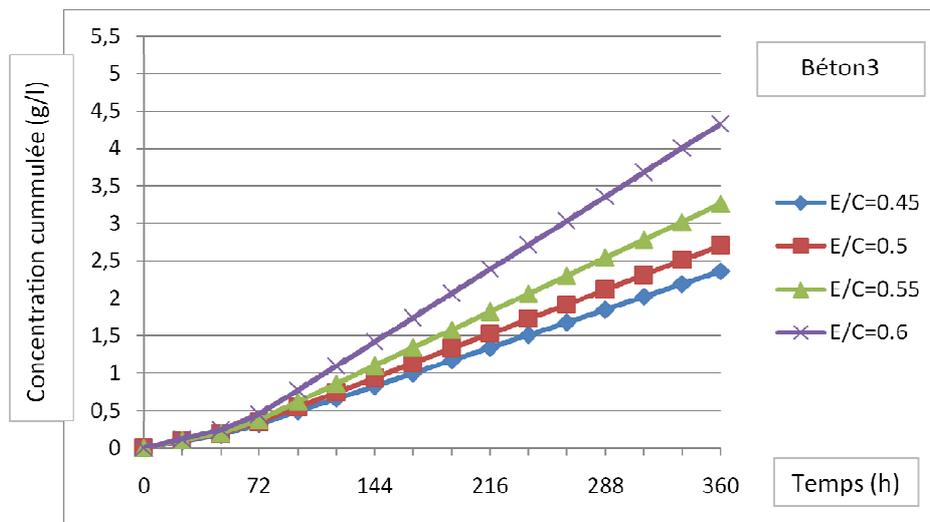


Figure IV.3, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps (Béton3)

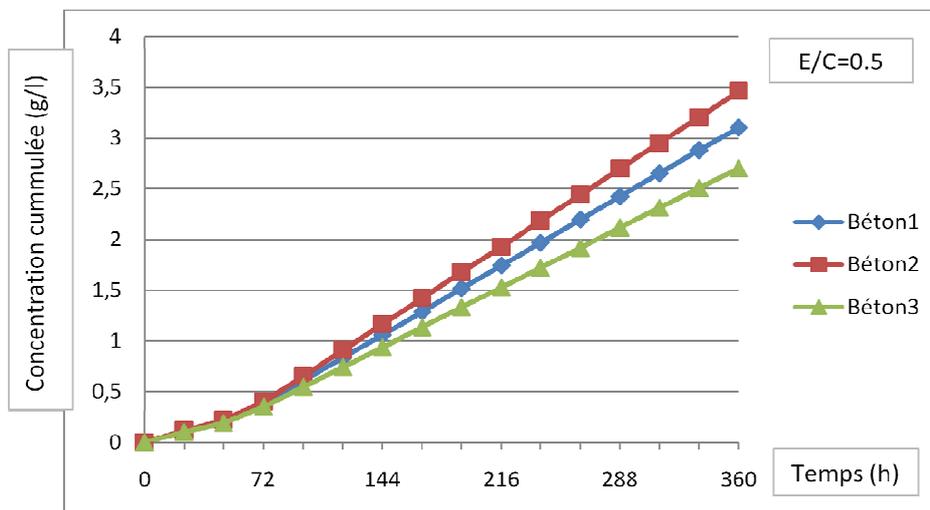


Figure IV.4, Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps (comparaison entre les trois bétons : E/C=0.5)

Avec :

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

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

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

Chaque courbe présente deux régimes :

- Le premier est un régime non stationnaire qui est défini par une variation non linéaire, la durée de ce dernier dépend de la nature du béton.
- Le second est le régime stationnaire pour lequel le flux des ions chlorures devient constant par rapport au temps.

On constate d'après ces résultats que le régime permanent est atteint après 2 à 3 jours, la variation de la quantité de chlorures passant à travers les échantillons est devenue linéaire en fonction du temps. Les valeurs des coefficients de diffusion mesurés sont reportées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2, Essai de migration - Résultats des coefficients de diffusion

Rapport E/C		0.45	0.5	0.55	0.6
$D_e \times 10^{-12}$ (m ² /s)	Béton1	2.86	3.52	4.32	5.65
	Béton2	3.22	3.96	5.04	6.35
	Béton3	2.65	3.05	3.73	5.02

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec celles obtenus par d'autres auteurs, reste très difficile vu les différences dans les matériaux utilisés, les formulations, modes opératoires, etc. Néanmoins, les valeurs des coefficients de diffusion que nous avons obtenus au niveau de notre laboratoire semblent dans un bon ordre de grandeur selon le projet de norme établi par [BAR 04], selon les résultats publiés par [DJE 07] et celles obtenus par [TOU 09].

L'ensemble des bétons étudiés présentent des valeurs du coefficient de diffusion effectif comprises entre 2×10^{-12} et 8×10^{-12} (m²/s), selon la classification relative aux indicateurs de durabilité donnée par [AFGC 04] (Tableau IV.3), ces bétons présentent une durabilité « potentielle faible » ; ils ne sont pas donc, recommandés pour résister à l'agression de l'eau de mer.

Tableau IV.3, Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité. Extraits du tableau 9 [AFGC 04]

Durabilité potentielle →		Classes et valeurs limites				
		Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
G	Coefficient de diffusion effectif des chlorures (10^{-12} m ² .s ⁻¹) D_{eff}	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1

L'évolution des coefficients de diffusion effectifs obtenus par l'essai de migration en régime stationnaire, en fonction du rapport E/C, est représentée sur la figure IV.5,

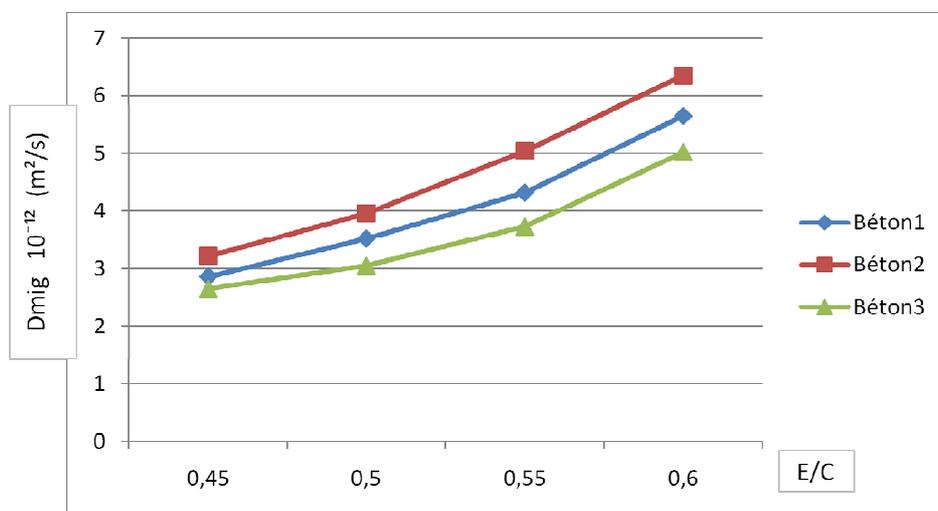


Figure IV.5, Evolution du coefficient de diffusion en fonction de E/C

- Le coefficient de diffusion des chlorures augmente avec le rapport E/C, pour les trois bétons testés (Figure IV.5).

La figure IV.5, montre que le coefficient de diffusion des chlorures de l'essai de migration dans les trois types de béton augmente avec le rapport E/C, ce qui conduit à une augmentation de la pénétration des chlorures dans les bétons avec l'augmentation du rapport E/C. Ce résultat s'accorde bien avec les recherches de [TAN 97], [DHI 93] et [FRE 94]. Ainsi, d'après ces résultats, le coefficient de diffusion est réduit de 50% lorsque le rapport E/C passe de 0,60 à 0,45.

Le rapport E/C exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydraté car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension dans l'eau de gâchage [DJE 07].

Selon [GAG 93], plus le rapport E/C est faible, plus, initialement, les grains de ciment sont rapprochés les uns des autres. Les espaces à combler entre les grains de ciment sont moins grands et il y a moins de chance d'avoir un grand vide ne pouvant pas être complètement rempli par les hydrates.

L'utilisation d'une très grande quantité d'eau par rapport à la masse de ciment (E/C élevé), a pour conséquence l'éloignement des grains de ciment les uns des autres et, après leur hydratation complète, il restera un surplus d'eau important, donc, une porosité capillaire très importante. La diffusion du béton sera très grande et ses propriétés mécaniques seront très faibles. Inversement, si la quantité d'eau est très faible par rapport à la masse de ciment (E/C faible), les grains de ciment sont très proches les uns des autres. Toute l'eau pourra réagir avec le ciment et il ne restera que très peu de porosité capillaire. La diffusion du béton sera très faible et les propriétés du béton seront très élevées.

La réduction du rapport E/C permet non seulement de diminuer le volume total des pores capillaires mais elle permet aussi de réduire leur diamètre [GAG 93]. Pour un E/C plus faible la porosité capillaire est en fait constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinu. En général, il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible [QUE 99]. La diffusion s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a très peu de chemins préférentiels pour le passage des chlorures.

La diminution du coefficient de diffusion avec le rapport E/C, peut être expliquée aussi par l'augmentation de tortuosité du cheminement poreux et par la présence dans ces trajets de régions constituées de gel hydraté microporeux [TOU 09]. Une diminution du rapport E/C, réduit la porosité totale, réduit la connectivité, et augmente le resserrement et la tortuosité et donc, améliore la qualité et les performances de béton au contact des environnements agressifs [KAR 84].

- Les résultats que nous avons obtenus permettent aussi de constater une diminution du coefficient de diffusion en utilisant un CEM II/A-42.5 de Béni Saf par rapport à un CEM II/A-32.5 de Zahana (Figure IV.5).

Cette diminution du coefficient de diffusion, est due à une plus grande surface spécifique du ciment CEM II/A-42.5, qui entraîne une diminution de la porosité capillaire, accroissement des résistances mécaniques et donc, une diminution de la diffusivité. Cela s'explique par l'accroissement de la cinétique rapide d'hydratation des minéraux C_3S et C_2S . Ces derniers sont donc les deux minéraux principaux qui assurent le développement des résistances à court et à moyen terme.

L'augmentation de la surface spécifique du ciment améliore nettement les caractéristiques de béton. Ceci confirme le rôle de la finesse de mouture (activation mécanique ou broyage poussé) dans l'hydratation rapide et complète du ciment. La consommation rapide des grains de ciment lors de l'hydratation, génère des produits d'hydratation (gel C-S-H et portlandite) en quantités importantes dès les premières heures pour remplir les pores dans la matrice, ce qui induit une diminution de la porosité et des modifications de la microstructure ainsi qu'un développement des résistances mécaniques [MAM 08].

On peut expliquer aussi cette diminution du coefficient de diffusion en utilisant un CEM II/A-42.5 de Béni Saf, par la quantité de silice dans ce ciment qui est importante par rapport au ciment CEM II/A-32.5 de Zahana. Le SiO_2 et le CaO se combinent pour former le silicate tricalcique et bicalcique (C_3S , C_2S), et l'hydratation de ces deux constituants permet la formation de gel de C-S-H, la porosité se remplit progressivement de C-S-H.

- On peut constater également à partir de nos résultats, que le coefficient de diffusion diminue si on augmente la durée de cure du béton (Figure IV.5).

Une cure plus longue favorise la formation d'une plus grande quantité d'hydrates (notamment les C-S-H) qui viennent combler et fractionner davantage la porosité capillaire, particulièrement pour les bétons à base de ciments composés. La durée de la période de

cure influence fortement la diffusivité du béton ; une période de cure humide plus longue réduit le coefficient de diffusion.

- Il a été également observé une diminution de la diffusivité effective des chlorures avec l'augmentation de la résistance à la compression, en plus, cette diffusivité augmente avec l'augmentation de la porosité accessible à l'eau pour l'ensemble des bétons testés (Figures IV.6 et IV.7).

Ce résultat n'est pas surprenant, étant donné que ces paramètres sont bien corrélés entre eux.

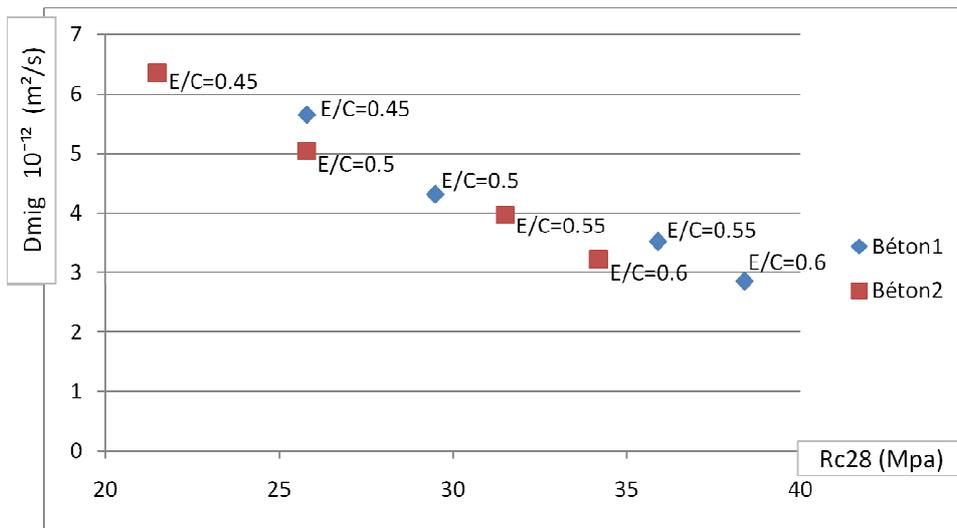


Figure IV.6, Evolution de coefficient de diffusion en fonction de la résistance à la compression

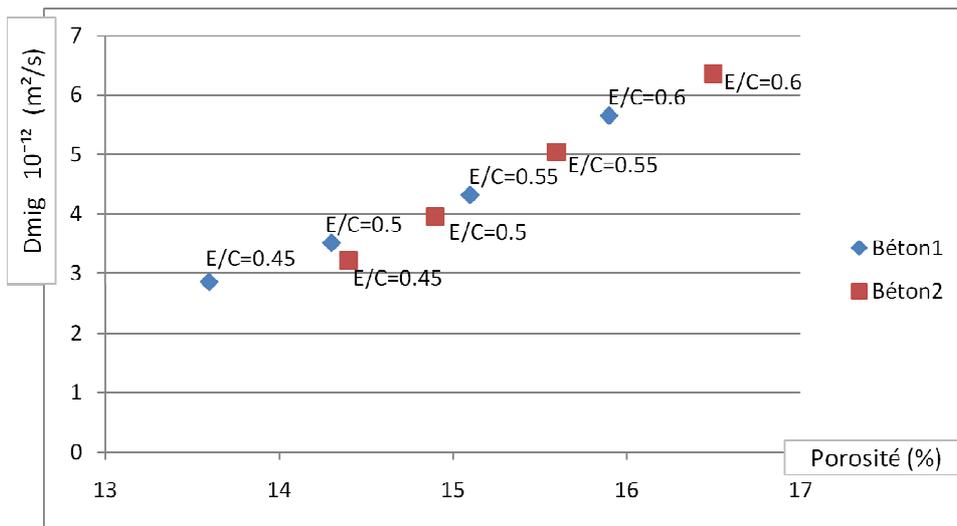


Figure IV.7, Evolution de coefficient de diffusion en fonction de la porosité ouverte

IV.3. ESSAI D'ISOTHERME D'INTERACTION

Les résultats de la littérature ont démontré que les chlorures peuvent se trouver sous forme de nouveaux produits à base de chlorure dont le plus courant est le sel de Friedel, on dit alors que les chlorures sont liés chimiquement. Ils peuvent également être adsorbés à la surface des hydrates où intercalés entre les feuillets de C-S-H, dans ces cas on dit que les chlorures sont physiquement liés.

D'une manière générale, il apparaît que les facteurs prépondérants relatifs au matériau sont les teneurs en C_3A , C_4AF et en C-S-H. Ces teneurs dépendent étroitement du type de ciment et du degré de l'hydratation du ciment.

IV.3.1. Paramètres de l'essai

Cet essai est effectué sur deux types de bétons, le premier, à base d'un CEM II/A-42.5 et le second, à base d'un CEM II/A-32.5. Les paramètres de l'essai sont représentés dans le tableau IV-4.

Tableau IV.4, Essais d'isotherme d'interaction – Paramètres

Béton	CEM II/A-42.5 et CEM II/A-32.5
Durée de cure	≈ 03 mois
Granulométrie des poudres	de 0.25 à 2 mm
Température d'essai	Température ambiante (11~22°C)
Solution	NaCl, [NaOH]=1 g/l, [KOH]=4,65 g/l et eau déminéralisée
Concentration initiale	0.05, 0.25, 0.5, 1, 1.5, et 2 (mol Cl ⁻ /l)

IV.3.2. Résultats et interprétation

La cinétique d'évolution n'a pas été suivi pendant cet essai, vu que l'objectif est d'étudier les isothermes d'interactions chlorure-matrice, et non pas son évolution au cours du temps. D'après la cinétique de fixation pour la plus part des observations expérimentales, pour un béton courant, un délai de deux mois est largement suffisant pour considérer que l'équilibre de fixation est atteint [AFP 97], la quantité des chlorures fixés reste constante avec le temps.

Les tableaux IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8, représentent les résultats des essais d'isotherme d'interaction réalisés sur le Béton 1 et Béton 2 correspondant aux différents rapports E/C. A noter que les mesures reportées sur ces tableaux sont les moyennes obtenues pour trois (3) prélèvements de solution.

Tableau IV.5, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl⁻ (E/C=0.45)

Concentration initiale C_0		Concentration à l'équilibre C_f (g Cl ⁻ /l)		Q fixée C_b (g de Cl ⁻ /g de béton)	
(mol Cl ⁻ /l)	(g Cl ⁻ /l)	Béton1	Béton2	Béton1	Béton2
0.05	1.775	1,418120	1,489026	0,00141812	0,001134496
0.25	8.87	8,437814	8,50872	0,001701744	0,00141812
0.5	17.75	17,017440	17,159252	0,00283624	0,002268992
1	35.5	34,176692	34,212145	0,005105232	0,00496342
1.5	53.25	51,477756	51,584115	0,006806976	0,00638154
2	71	69,026991	69,062444	0,007516036	0,007374224

Tableau IV.6, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl⁻ (E/C=0.5)

Concentration initiale C_0		Concentration à l'équilibre C_f (g Cl ⁻ /l)		Q fixée C_b (g de Cl ⁻ /g de béton)	
(mol Cl ⁻ /l)	(g Cl ⁻ /l)	Béton1	Béton2	Béton1	Béton2
0.05	1.775	1,347214	1,412573	0,001701744	0,001276308
0.25	8.87	8,296002	8,199814	0,002268992	0,001701744
0.5	17.75	16,946534	16,53744	0,003119864	0,00283624
1	35.5	34,105786	33,143786	0,005388856	0,005388856
1.5	53.25	51,335944	49,95685	0,007374224	0,0070906
2	71	68,991538	67,114444	0,007657848	0,007374224

Tableau IV.7, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl⁻ (E/C=0.55)

Concentration initiale C_0		Concentration à l'équilibre C_f (g Cl ⁻ /l)		Q fixée C_b (g de Cl ⁻ /g de béton)	
(mol Cl ⁻ /l)	(g Cl ⁻ /l)	Béton1	Béton2	Béton1	Béton2
0.05	1.775	1,276308	1,41812	0,001985368	0,00141812
0.25	8.87	8,225096	8,331455	0,002552616	0,00212718
0.5	17.75	16,804722	16,946534	0,003687112	0,003119864
1	35.5	34,03488	34,105786	0,00567248	0,005388856
1.5	53.25	51,194132	51,229585	0,007941472	0,00779966
2	71	68,849726	68,956085	0,008225096	0,00779966

Tableau IV.8, Valeurs de l'isotherme d'interaction des Cl⁻ (E/C=0.6)

Concentration initiale C_0		Concentration à l'équilibre C_i (g Cl ⁻ /l)		Q fixée C_b (g de Cl ⁻ /g de béton)	
(mol Cl ⁻ /l)	(g Cl ⁻ /l)	Béton1	Béton2	Béton1	Béton2
0.05	1.775	1,205402	1,347214	0,002268992	0,001701744
0.25	8.87	8,15419	8,260549	0,00283624	0,002410804
0.5	17.75	16,875628	16,911081	0,003403488	0,003261676
1	35.5	33,963974	34,03488	0,005956104	0,00567248
1.5	53.25	51,229585	51,265038	0,00779966	0,007657848
2	71	68,920632	68,956085	0,007941472	0,00779966

Les schémas des isothermes d'interaction des chlorures reliant la concentration en chlorures libres (C_f) à la teneur en chlorures liés (C_b), sont présentés sur les figures IV-8 et IV-9,

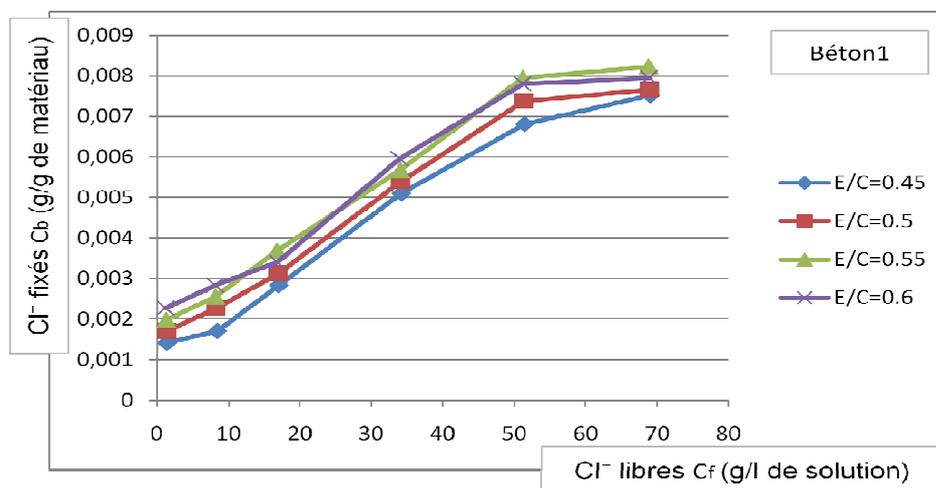


Figure IV.8, Tracé des isothermes d'interaction du Béton 1

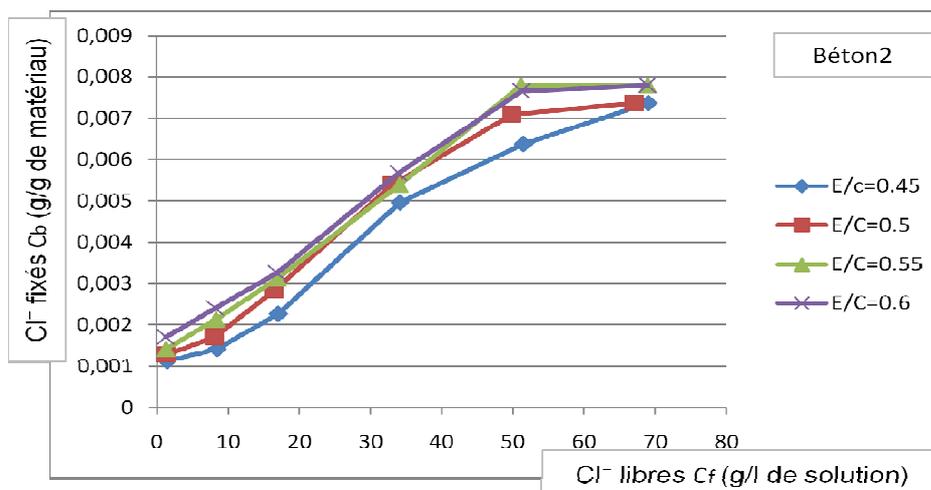


Figure IV.9, Tracé des isothermes d'interaction du Béton 2

La comparaison entre les résultats obtenus par les essais de l'isotherme d'interaction avec celles de la littérature, nous permet de constater une bonne reproductibilité dans la réalisation de nos essais. Nous constatons aussi, l'existence d'un palier dans la gamme des plus fortes concentrations ($C_0 > 50 \text{ g Cl}^-/\text{l}$), ce qui confirme les résultats de [DJE 07] et [TOU 09]

- Nos résultats obtenus par l'essai d'isotherme d'interaction, montrent que la fixation des chlorures augmente avec la concentration des chlorures dans la solution initiale, ce qui confirme entre autres les résultats de [BYF 90], [DHI 96], [DJE 07], [TOU 09], etc.

D'après K. BYFORS [BYF 90], la fixation des chlorures pour les grandes concentrations (supérieurs à 600 mol/m^3 où 20 g/l approximativement) se déroule suivant un processus d'adsorption multicouche tandis qu'aux petites concentrations, BYFORS suppose qu'on a un phénomène d'adsorption monocouche. La fixation des chlorures dans les bétons augmente avec la concentration des chlorures du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche par présence des 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'échange [NGU 06].

- Sur les figures IV-8 et IV-9, on peut constater aussi que, l'influence du rapport E/C sur la fixation des chlorures dans toutes les gammes n'est pas très significative.

Une très légère augmentation de la fixation des chlorures avec le E/C qu'on peut remarquer sur les deux figures, pourrait s'expliquer par l'augmentation de la capacité de formation des C-S-H particulièrement responsable de la fixation physique des chlorures, pour les bétons à E/C élevés.

Mais, il faut noter que, normalement ce rapport E/C, doit influencer la fixation des chlorures, notamment la fixation physique qui dépend de la taille des pores et de la quantité des C-S-H. Aussi, la porosité et la perméabilité d'un mélange qui augmentent avec le rapport eau/liant, procurent ainsi une plus grande accessibilité aux chlorures vers les particules de ciment non-hydraté C_3A (fixation chimique). Et comme le E/C influe sur la porosité capillaire, il en va pour la fixation des chlorures. Mais comme la détermination de cette interaction se fait souvent sur les bétons broyés, rares sont les auteurs qui ont vu cette influence. Donc c'est plus la manière de faire l'essai qui masque l'effet de E/C sur la fixation des chlorures par la matrice cimentaire. Il faudrait envisager d'effectuer d'autres méthodes pour vérifier cette influence.

- Les Figures IV-10, IV-11, IV-12 et IV-13 présentent une comparaison de la capacité de fixation de chlorures, entre les deux bétons testés (à base de CEM II/A-42.5 de Béni Saf et de CEM II/A-32.5 de Zahana).

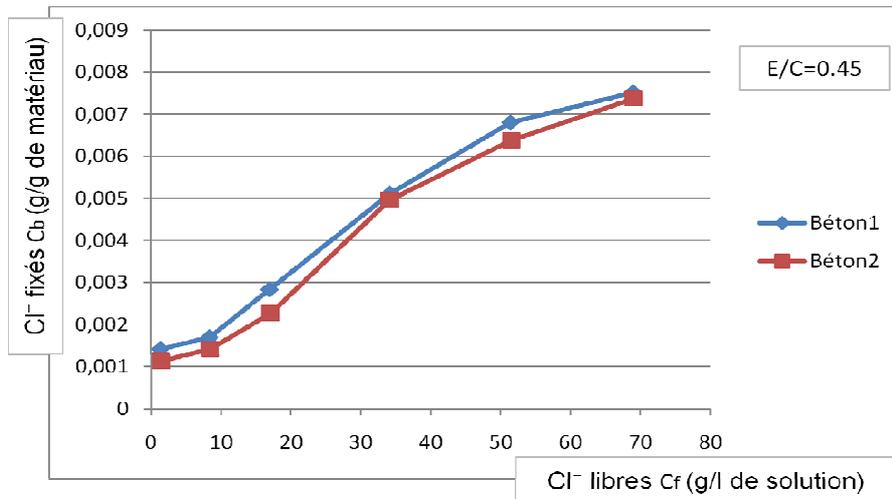


Figure IV.10, Comparaison de la fixation des Cl⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.45)

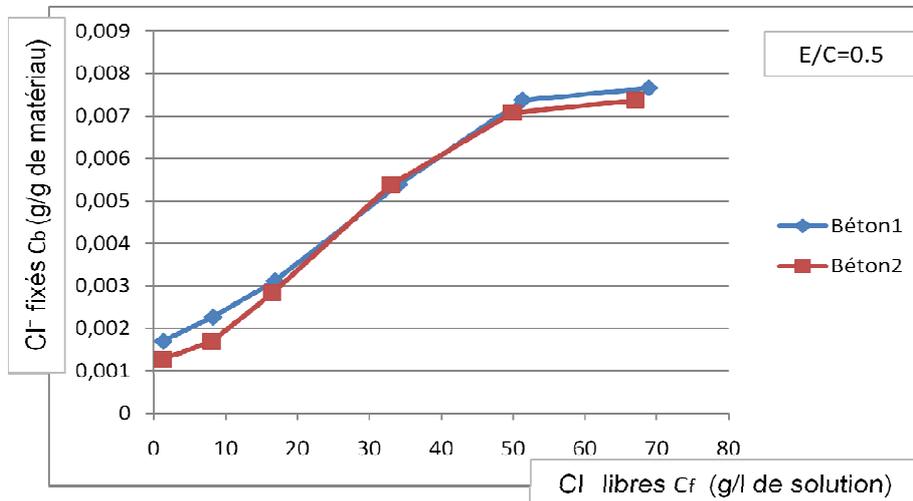


Figure IV.11, Comparaison de la fixation des Cl⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.5)

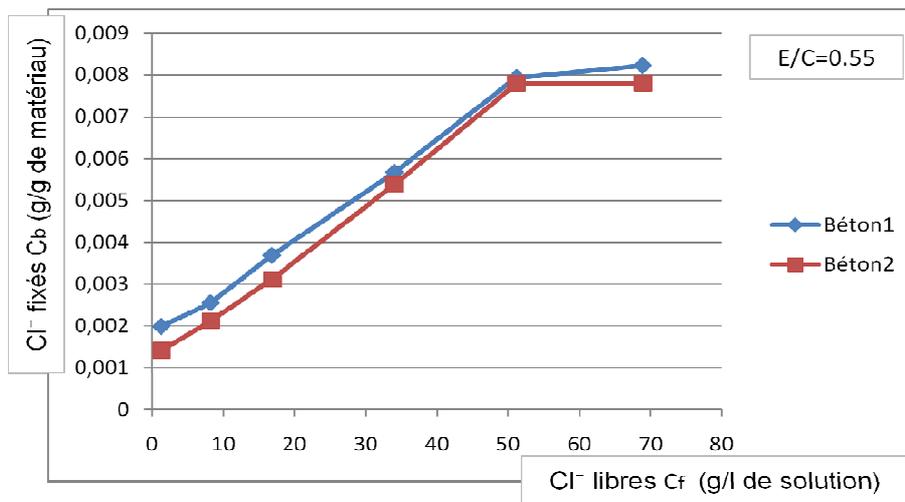


Figure IV.12, Comparaison de la fixation des Cl⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.55)

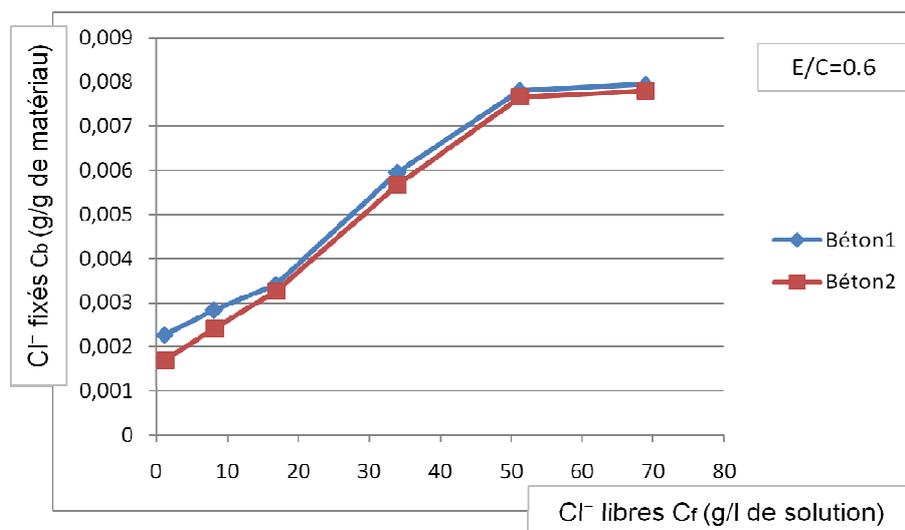


Figure IV.13, Comparaison de la fixation des Cl⁻ dans les Bétons 1 et 2 (E/C=0.60)

On peut constater à partir de ces résultats que, la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire, n'est pas très influencée par les deux types de ciment utilisés (CEM II/A-42.5 de Béni Saf et CEM II/A-32.5 de Zahana). Cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du ciment de Béni Saf, provoquant une cinétique d'hydratation accélérée, et une production plus grande des hydrates, notamment les C-S-H. En effet, on sait que, les chlorures sont susceptibles de s'adsorber physiquement sur la paroi des C-S-H. En revanche, la quantité des aluminates, notamment le C₃A dans le ciment CEM II/A-32.5 de Zahana étant plus grande que celle du Ciment CEM II/A-42.5 de Béni Saf, sachant que ce paramètre, conduit à une fixation chimique des chlorures plus grande, le C₃A qui réagit avec les chlorures pour produire en général le sel de Friedel. Il y a donc, une compétition entre deux types de fixation (chimique et physique) des chlorures. Ce qui pourrait conduire à une quantité de chlorures fixés plus où moins similaires dans les deux bétons.

IV.4. CONCLUSION

L'ensemble des bétons étudiés dans le cadre de cette étude expérimentale, présentent une durabilité « potentielle faible » et ne sont pas recommandés pour résister à l'environnement marin.

Le rapport E/C, en raison de son influence sur la structure du réseau des pores capillaires, exerce une grande influence sur la diffusion des ions chlorures. Un E/C plus faible conduit à une diminution du coefficient de diffusion.

Vu sa surface spécifique élevée et donc, son hydratation rapide et complète, l'utilisation d'un ciment CEM II/A-42.5 permet une meilleure résistance à l'agression des chlorures par rapport au CEM II/A-32.5.

On peut diminuer significativement le coefficient de diffusion en maintenant plus longtemps notre béton dans des conditions de cure favorables.

La fixation des chlorures dans nos bétons augmente avec la concentration des chlorures dans la solution d'essai du fait d'un phénomène d'adsorption multicouche.

Du fait de l'utilisation des bétons broyés pour la détermination de la capacité de fixation des chlorures par la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93], l'effet du rapport E/C n'est pas très significatif.

Une grande proportion des aluminates C_3A et C_4AF et une plus grande formation des C-S-H, pourraient augmenter la capacité de fixation chimique et physique des chlorures par la matrice cimentaire.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

➤ CONCLUSION GENERALE

Le phénomène de pénétration des chlorures dans le béton est un sujet vaste et complexe. Il englobe beaucoup de paramètres, plus ou moins couplés, liés au matériau et au milieu environnant. Ce mémoire contribue à la compréhension des phénomènes de transport des chlorures dans les bétons, dans le but de mieux appréhender le comportement des matériaux vis-à-vis de l'environnement extérieur dans des ouvrages au contact de solutions contenant des chlorures.

Dans le cadre de cette recherche expérimentale, le coefficient de diffusion et les interactions physico-chimiques des chlorures avec des bétons ordinaires à base du CEM II/A-42.5 de Béni Saf et de CEM II/A-32.5 de Zahana à différents rapport E/C ont été étudiés. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à des E/C allant de 0,45 au 0,60 (0,45, 0,50, 0,55 et 0,60). L'influence de la durée de cure sur le coefficient de diffusion a été également caractérisée.

Nous avons mené des essais de migration en régime stationnaire pour déterminer l'influence de E/C, de la classe de résistance de ciment et de la durée de cure sur le coefficient de diffusion des chlorures. Nos résultats montrent que les bétons testés présentent une durabilité potentielle faible et ne sont pas préconiser pour résister aux chlorures. Vu son influence sur la porosité et sur la structure poreuse des matériaux cimentaires, le E/C influe fortement le coefficient de diffusion. Nous constatons, une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures avec le E/C pour les bétons testés. Ce coefficient diminue en utilisant le ciment CEM II/A-42.5 de Béni Saf par rapport au ciment CEM II/A-32.5 de Zahana, cela s'explique par l'augmentation de la surface spécifique du CEMII/A-42.5 qui entraîne une diminution de la porosité capillaire grâce à une cinétique rapide de l'hydratation. L'âge est un paramètre prédominant, au vu des résultats observés sur le coefficient de diffusion, une durée de cure plus longue favorise la formation des hydrates, en particulier les C-S-H en diminuant la porosité capillaire et par conséquent en diminuant aussi le coefficient de diffusion.

Les chlorures se fixent dans le béton suivant deux manières : physiquement, en s'adsorbant sur les parois solides des pores et chimiquement, en réagissant avec certains composés du ciment. En ce qui concerne l'influence de E/C et de type de ciment sur la fixation des chlorures, nous avons effectué des essais d'isotherme d'interactions suivant la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93]. Nos résultats montrent que l'influence de E/C sur la fixation des chlorures dans les bétons testés n'est pas très significative. Aussi l'influence de la nature du ciment est très peu significative, ce qui peut être expliqué par la composition chimique comparable pour les deux ciments (CEM II/A-32.5 de Zahana et CEM II/A-42.5 de Béni Saf). On a également constaté à partir de cette étude que la fixation des chlorures dans les bétons augmente avec l'augmentation de la concentration des chlorures dans la solution initiale, cela est due selon [BYF 90], à un phénomène d'adsorption multicouche tandis

qu'aux petites concentrations, BYFORS suppose qu'on a un phénomène d'adsorption monocouche.

➤ **PERSPECTIVES**

Les bétons ordinaires à base du ciment portland composé, que nous avons formulés, ne sont pas recommandés pour résister à l'agression de l'eau de mer. Donc, il faudrait envisager d'effectuer une étude portant sur la composition et la formulation du béton adapté à l'environnement marin.

Pour compléter cette recherche expérimentale, il serait intéressant d'étudier l'effet diffusif des ajouts minéraux utilisés dans notre région tel que la pouzzolane de Bénisaf, en effectuant des études comparatives entre les ciments portlands et les ciments composés.

Vu que les bétons sont souvent adjuvés, il serait aussi intéressant d'étudier l'effet de l'incorporation des différents adjuvés dans les bétons exposés en milieu agressif.

L'essai d'isotherme d'interaction selon la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93] masque l'effet du rapport E/C, il faudrait envisager d'effectuer d'autres méthodes pour vérifier cette influence.

L'étude de l'effet du gradient de concentration sur le coefficient de diffusion des Cl⁻ en prenant en compte une gamme couvrant les concentrations en chlorures en milieu marin et dans les sels de déverglaçage est aussi nécessaire pour compléter cette recherche.

Dans cette étude expérimentale, nous avons étudié des bétons sains, saturés. Des recherches supplémentaires sont aussi nécessaires pour étudier la diffusivité des bétons non saturés et/ou endommagés au contact des milieux agressifs afin de se rapprocher de la réalité des ouvrages.

REFERENCES

- [AAS 80] AASHTO, 'Standard method of test for resistance of chloride ion penetration', American Association of State Highway and transportation officials, Washington D.C, 1980.
- [AAS 93] AASHTO, 'Standard method of test for electrical concrete's ability to resist chloride', American Association of state Highway and transportation officials, Washington D.C, 1993.
- [AFGC 04] AFGC, 'Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages', Documents scientifiques et techniques, Association Française de Génie Civil, 2004.
- [AFP 97] AFPC-AFREM, 'Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité', Toulouse, 1997.
- [ALO 00] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, et P. Castro, 'Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized opc mortar', Cement and Concrete Research, vol. 30, pp. 1047-1055, 2000.
- [AND 93] C. Andrade, 'Calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionique diffusion measurements', Cement and Concrete Research, vol. 23, pp. 724-742, 1993.
- [ANDRA] ANDRA, 'Référentiel matériaux', Tome 3 : Les matériaux cimentaires, 2001
- [ARS 99] J. Arsenault, 'Etude des mécanismes de transport des ions dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration', Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse et Université de Laval, 1999.
- [ARY 90] C. Arya and Y. Xu, 'Factor influencing chloride-binding in concrete' Cement and Concrete Research, vol. 20, pp. 291-300, 1990.
- [BAR 94] V. Baroghel-Bouny, 'Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons ; méthodes, analyse, interprétations', Edition du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, 1994.
- [BAR 04] V. Baroghel-Bouny, '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, 2004.
- [BEA 90] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, et R.F. Feldman, 'Interaction of chloride and c-s-h', Cement and Concrete Research, vol. 20, pp. 875-883,1990.
- [BOU 10] S.M.A. Boukli Hacene, 'Contribution à l'étude des résistances caractéristiques des bétons de la région de Tlemcen', Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2010.

- [BUI 92] M. Buil, J.P. Ollivier, 'Conception des bétons : la structure poreuse', La durabilité des bétons, collection de l'association de Jacques BARON et Jean- Pierre Ollivier, 1992.
- [BYF 90] K. Byfors, 'Chloride-initiated reinforcement corrosion, Chloride binding', CBI Report, 1990.
- [DEB 08] F. Deby, 'Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin', thèse de Doctorat, université de Toulouse, 2008.
- [DEL 97] A. Delagrave, J. Marchand, J.P. Ollivier, S. Julien, K. Hazrati, 'Chloride binding capacity of various hydrates cement paste systems', AVBM, vol. 6, pp. 28-75, 1997.
- [DHI 89] R.K Dhir, P.C. Hewelett. and Y.N. Chan, 'Characteristics of concrete near Surface: Intrinsic Permeability' Magazine of concrete Research, vol. 41, No 147, pp. 87-97, 1989.
- [DHI 93] R.K. Dhir, M.R. Jones et A.E. Elghaly, PFA concrete : 'Exposure temperature effects on chloride diffusion' Cement and Concrete Research, vol. 23, No. 5, pp. 1105-1114, 1993.
- [DHI 96] R.K. Dhir, M.A.K. EL-Mohr and T.D. Dyer, 'Chloride binding in GGBS concrete' Cement and Concrete Research, vol. 26, No. 12, pp. 1767-1773, 1996.
- [DJE 07] A. Djerbi, 'Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons', Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [FRE 94] R. Frey, T. Balogh and G. L. Balazs, 'Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes', Cement and Concrete Research, vol. 24, No. 5, pp. 863-873, 1994.
- [GAG 93] Gagné et Aïtcin, 'Superplasticizers for durable concrete', Comptes rendus de la conférence internationale sur la durabilité du béton, Monterrey, Octobre, Mexique, 1993.
- [GAL 01] C. Galle, 'Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying', Cement and Concrete Research, vol. 31, pp. 1467-1477, 2001.
- [GLA 97] Glass, G.K. et Buenfeld, 'The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete', Corrosion Science, vol. 39, pp. 1001-1013, 1997.
- [GRA 1850] T. Graham, 'Diffusion in liquids', Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1850.
- [HAN 86] T.C. Hansen, 'Physical structure of hardened cement paste. A classical approach', Materials and Structures, vol. 19, pp. 423-436, 1986.
- [HAU 67] D.A. Hausmann, 'Steel corrosion in concrete', Materials protection, vol. 4, pp. 19-22, 1967.

- [HUS 95] S.E. Hussain, Rasheeduzzafar, A. AL-Musallam et A.S. Algahtani, 'Factors affecting threshold Chloride for reinforcement corrosion in concrete', *Cement and Concrete Research*, vol. 25, No. 7, pp. 1543-1555, 1995.
- [JAA 03] W. Jaafar, 'Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons', DEA Géomatériaux, Université de Marne la Vallée, 2003.
- [JEN 00] O.M. Jensen, M.S.H. Korzen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, 'Influence of cement constitution and temperature on chloride binding in cement paste' *Advances in Cement Research*, vol. 12, No. 2, pp. 57-64, 2000.
- [KAR 1984] K. Scrivener, 'The development of microstructure during the hydration of Portland cement', PhD, Impérial collège de Londres, 1984.
- [LUO 03] R. Luo, Y. Cai, C. Wang, X. Huang, 'Study of chloride and diffusion in GGBS concrete', *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 1-7, 2003.
- [MAM 08] S. Mamouri, F. Ghomari, A. Baghli 'Evolution de la porométrie des pâtes de ciment', SNGC08 Séminaire National de Génie Civil, 15 et 16 Décembre, 2008.
- [MEH 86] P.K. Mehta, "Concrete: structure, properties and materials", Prentice-Hall, Ed., pp 105-169, 1986.
- [MER 05] A. Merida, A. Talah, F. Kharchi et R. Chaid, 'Durabilité des bétons de pouzzolane', Laboratoire Bati de l'Environnement (L.B.E), Université Houari Boumediene (U.S.T.H.B), Colloque CMEDIMAT, 06 et 07 Décembre, 2005.
- [NGU 06] Thanh Son NGUYEN, 'Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires', thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006.
- [NIL 96] L.O. Nilsson, E. Poulson, P. Sandberg, H.E. Sorensen, O. Klinghoffer, 'Chloride penetration into concrete, State of the art Transport Processes, corrosion initiation, test methods and prediction method', Danish Road Directorate, Copenhagen, pp, 23-25, 1996.
- [NIL 97] L.O. Nilsson, E. Poulson, P. Sandberg, H.E. Sorensen, O. Klinghoffer, 'Chloride penetration into concrete, State of the art, A system for estimation of chloride ingress into concrete, theoretical background', Danish Road Directorate, Copenhagen, Chapter 6, 1996.
- [NTBuild443, 95] Concrete, hardened : accelerated chloride penetration, Nordtest, 1995.
- [NTBuild492, 99] Concrete, mortar and cement based repair materials : chloride migration coefficient from non steady state migration experiments, Nordtest, 1999.
- [PAG 81] C.L. Page, N.R. Short, A. EL Tarras, 'Diffusion of Chloride ion in hardened cement pastes', *Concrete Research*, vol. 11, pp. 395-406, 1981.
- [PER 05] C. Perlot, 'Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs', Thèse de Doctorat, UPS de Toulouse, 2005.

- [PIG 81] Pigeon, 'Composition et hydratation du ciment Portland', Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, septembre, 1981.
- [PRI 99] W. Prince, J.P. Ollivier, et O. Truc, 'Electrochemical aspects of the accelerated test of chloride ions permeability. Materials and Structures', vol. 32, pp. 243-251, 1999.
- [QUE 91] D. Quénard, H. Sallée, 'Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment', Cahiers de CSTB, n° 2525, 1991.
- [QUE 99] D. Quenard, P. Kalifa, Pardo, 'Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans des pâtes de ciment', Thème de recherche OA9 du L.C.P.C, CSTB, Paris, 1999.
- [REG 86] M. Regourd, 'Microstructure of cement blends including fly ash, silica fume, slag and fillers', Rapport CERILH, 1986.
- [ROZ 07] E. Roziere, 'Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle', thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2007.
- [SCH 93] F. Schmidt and F.S. Rostasy, 'A method for the calculation of the chemical composition of the concrete pore solution', Cement and Concrete Research, vol. 23, No. 5, pp. 1159-1168, 1993.
- [TAN 92] L. Tang and L.O. Nilsson, 'Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field', ACI Materials Journal, vol. 89, n° 1, pp. 49-53, 1992.
- [TAN 93] L. Tang and L.O. Nilsson, 'Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars', Cement and Concrete Research, vol. 23, pp. 247-253, 1993.
- [TAN 96] L. TANG, 'Chloride transport in concrete-Measurement and Prediction', Thesis Chalmers University of Technology Göteborg – Sweden, The Norwegian University of Science and Technology, Norway, 1996.
- [TAN 97] L. Tang, 'Chloride penetration profiles and diffusivity in concrete under different conditions', Rapport technique, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1997.
- [TAN 99] L. Tang, 'Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions', part 2. experimental evaluations, Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1469-1474, 1999.
- [TAY 04] H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Thomas Telford edition, 2004.
- [THO 98] M.D.A. THOMAS, P.B. BAMFORTH, 'Modelling chloride diffusion in concrete. Effect of fly ash and slag', Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 487-495, 1998.
- [TRU 00] O. Truc, J.P. Ollivier, M. Carcasses, 'A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test', Cement and Concrete Research, vol. 30, pp. 217-226, 2000.

- [TOU 09] B. Touil, 'Etude de la diffusion des chlorures dans les bétons locaux', Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2009.
- [TUU 82] K. Tuutti, 'Corrosion of steel in concrete', Swedish Cement and Concrete Research Institute, Ed. Stockholm, pp. 469, 1982.
- [WHI 88] D. Whiting, '*Permeability of selected concretes*, Permeability of concrete', ACI SP-108, p. 195-222, 1988.

RESUME

La durabilité du béton constitue l'une des préoccupations essentielles dans la conception, la réalisation et la maintenance des ouvrages de génie civil. Les ouvrages en béton armé sont conçus pour une durée de vie donnée qui dans la réalité peut être réduite à cause de maladies d'origines diverses. Parmi ces maladies, la corrosion des armatures qui est la principale cause de dégradation des structures en béton armé et la plus importante en termes de maintenance. Ce phénomène est la conséquence de nombreux paramètres, plus ou moins couplés, liés au matériau et au milieu environnant. Nous nous intéressons, dans cette recherche, à la pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin.

Le programme expérimental préconisé, nous a permis de comprendre l'incidence du rapport E/C (0.45, 0.5, 0.55, et 0.6), de la classe de résistance du ciment (CEMII/A-32.5 de Zahana et CEMII/A-42.5 de Béni Saf) et de la durée de cure (1 mois et 8 mois) sur la diffusivité des chlorures dans les bétons ordinaires.

Deux types d'essais sont réalisés au niveau de notre laboratoire : l'essai d'isotherme d'interactions pour déterminer la quantité des chlorures fixés et l'essai de migration pour mesurer le coefficient de diffusion. Nos résultats obtenus par les essais d'isotherme d'interactions suivant la méthode de L. TANG et L.O. NILSSON [TAN 93], 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. Nous constatons également selon les essais de migration en régime stationnaire, une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures avec l'accroissement du rapport E/C pour les bétons étudiés. Ce coefficient diminue avec l'augmentation de la classe de résistance des ciments. De plus, une durée de cure plus longue favorise la diminution du coefficient de diffusion.

Mots-clés : Béton, porosité, durabilité, environnement marin, ions chlorures, coefficient de diffusion, isotherme d'interaction.

ABSTRACT

Durability of concrete is one of the key concerns in the design, implementation and maintenance of civil engineering works. The reinforced concrete structures are designed for a given lifetime that can be reduced due to diseases of various origins. Among these diseases, corrosion of the reinforcement is the main cause of deterioration of reinforced concrete structures and the most important in terms of maintenance. This phenomenon is the result of many factors, more or less coupled related material and the surrounding environment. We are interested in this research, the penetration of aggressive agents in concrete, especially the chlorides in marine environment.

The experimental program recommended, allowed us to understand the impact of W/C ratio (0.45, 0.5, 0.55 and 0.6), the strength class of cement (CEMII/A-32.5 of Zahana and CEMII/A-42.5 Beni Saf) and duration of treatment (1 month and 8 months) on the diffusivity of chloride in concrete.

Two types of tests are performed in our laboratory: testing interactions isotherm to determine the chlorides fixed and the migration test to measure the diffusion coefficient. Our results obtained by testing interactions isotherm following the method of L. Tang and LO Nilsson [TAN 93] show that the influence of W/C ratio and the nature of cements used in the determination of chlorides in concrete is not considered significant. We also as migration test in stationary regime, increasing the effective diffusion coefficient of chloride with increasing W/C ratio for concretes studied. This coefficient decreases with increasing the strength class of cement. In addition, a longer duration of treatment favors the reduction of the diffusion coefficient.

Keywords : Concrete, porosity, durability, marine environment, chloride ions, diffusion coefficient, isothermal interaction.

ملخص

ديمومة الخرسانة هي واحدة من الاهتمامات الرئيسية في تصميم، تنفيذ وصيانة أعمال الهندسة المدنية. لقد تم تصميم هياكل الخرسانة المسلحة لمدة معينة من الزمن، حيث يمكن خفضها بسبب عدة أمراض من أصول مختلفة. من بين هذه الأمراض، تآكل التسليح، الذي يعتبر السبب الرئيسي في تدهور منشآت الخرسانة المسلحة والأكثر من حيث الصيانة. هذا التآكل هو نتيجة لعوامل كثيرة، مرتبطة في ما بينها، تتعلق بمواد البناء و ذات الصلة بالبيئة المحيطة. نحن مهتمون في هذا البحث ، باختراق الخرسانة من طرف عدة انواع من الايونات، وخصوصا الكلوريدات في البيئة البحرية.

البرنامج التجريبي الذي تم اعتماده، سمح لنا بأن نبين تأثير نسبة E/C (0.45، 0.5، 0.55 و 0.6)، نوع الاسمنت (CEMII/A-32.5 - زهانة و CEMII/A-42.5 - بني صاف) و كذا مدة الحفظ (شهر واحد أو ثمانية أشهر) على انتشارية الكلوريدات في الخرسانة.

تم تنفيذ نوعين من التجارب في المختبر لدينا : اختبار التفاعلات لتحديد كمية الكلور المثبتة و اختبار ضبط الهجرة لقياس معامل النشر. النتائج المتحصل عليها من خلال تجرية التفاعلات اعتمادا على طريقة (L. TANG et L.O. NILSSON) تؤكد بأن نسبة E/C و كذا نوعية الاسمنت المستعمل ليس لها تأثير كبير على كمية الكلوريدات المثبتة، نستنتج أيضا من خلال تجارب قياس معامل النشر، أن زيادة نسبة E/C تزيد في قيمة معامل النشر، هذا الأخير تنخفض قيمته مع ارتفاع قسم مقاومة الاسمنت. بالإضافة إلى ذلك، رفع مدة الحفظ تزيد في خفض معامل النشر، و بالتالي تزيد في استدامة هياكل الخرسانة المسلحة.

الكلمات الرئيسية : خرسانة ، المسامية ، الاستدامة ، البيئة البحرية ، أيونات الكلوريد ، معامل النشر ، تفاعل الكلوريدات